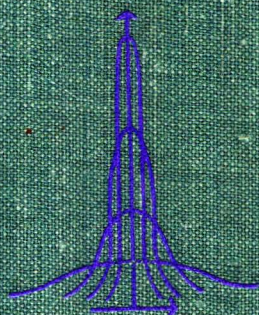


Г. Шиллинг

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА
В
ПРИМЕРАХ**



STATISTISCHE PHYSIK IN BEISPIELEN

von

H. SCHILLING

Prof. Dr. rer. nat. habil.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG

1972

Г. Шиллинг

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА
В ПРИМЕРАХ**

Перевод с немецкого

А. Ф. ДИТЕ

и

М. С. КАГАНА

Под редакцией

Д. Н. ЗУБАРЕВА и Э. Л. НАГАЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1976

В основу книги положен курс лекций по статистической физике, читающийся в вузах ГДР. Наряду с кратким изложением фундаментальных теоретических вопросов книга содержит большое количество (свыше 140) задач, снабженных подробными решениями и иллюстрирующих применение статистической физики к важнейшим конкретным проблемам. Активному усвоению материала способствует также большое число упражнений, предназначенных для самостоятельной работы читателя и снабженных ответами. Благодаря подбору материала книга может служить хорошим дополнением к более строгим учебникам статистической физики.

Книга предназначена для студентов — будущих физиков, химиков и инженеров, а также для преподавателей, ведущих практические занятия по курсу статистической физики.

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Книга проф. Г. Шиллинга, предлагаемая в русском переводе, занимает промежуточное положение между задачником и учебником статистической физики. Она содержит лишь краткое изложение основ теории, а весь конкретный материал (включая многие доказательства) представлен в виде задач и примеров, доведенных, как правило, до численных значений. Поэтому книга может быть полезна читателям, изучившим соответствующие разделы статистической физики по одному из учебников (например, Ансельма, Ландау и Лифшица, Киттеля, Хилла, Хуанга ¹⁾) и желающим достигнуть более активного и конкретного знания предмета.

Подобное изложение статистической физики было впервые дано в учебнике Р. Кубо „Статистическая механика“, где содержится очень хорошее теоретическое введение, которое можно рекомендовать читателям книги Шиллинга. Однако в книге Кубо рассматриваются задачи более теоретического плана, без каких-либо численных оценок, поэтому книги Шиллинга и Кубо взаимно дополняют друг друга. Большое количество задач с решениями содержится также в недавно вышедшей книге „Задачи по термодинамике и статистической физике“ под редакцией П. Ландсберга, однако она рассчитана на более подготовленного читателя.

Книга состоит из 5 глав. В гл. 1 изложены элементы теории вероятностей и математической статистики, которые обычно не включаются в курсы статистической физики, но могут быть полезны для экспериментаторов. Гл. 2 и 3 посвящены задачам классической статистической механики идеальных и реальных газов. В гл. 4 собраны задачи по квантовой статистической механике. Гл. 5 посвящена применению статистической физики к химическим процессам, чему уделено очень большое внимание. Книга содержит большое количество таблиц и графиков, поэтому может играть роль своеобразного справочника. Некоторые неточности, замеченные в немецком тексте, редакторы и переводчики постарались исправить и разъяснить в примечаниях.

Мы надеемся, что книга будет полезна как учебное пособие для студентов-физиков и физико-химиков, изучающих статистическую физику, и преподавателям.

Перевод гл. 1, 2 и 5 выполнил А. Ф. Дите, гл. 3 и 4 — М. С. Каган. Редактирование осуществили Д. Н. Зубарев (гл. 1—3) и Э. Л. Нагаев (гл. 4 и 5).

*Д. Н. Зубарев
Э. Л. Нагаев*

¹⁾ Ансельм А. И., Основы статистической физики и термодинамики, М., 1973; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М.—Л., 1951; Киттель Ч., Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960; Хилл Т., Статистическая механика, ИЛ, 1960; Хуанг К., Статистическая механика, изд-во „Мир“, 1966.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Предлагаемая книга возникла на основе лекций по статистической физике, читавшихся для студентов — физиков, химиков, технологов — и педагогов. Книга состоит из 22 параграфов, каждый из которых, по образцу книги Хайко „Физика в примерах“, содержит краткое введение, решение избранных задач и большое количество упражнений с численными ответами.

По сравнению с учебником Хайко, объем материала несколько увеличен, что позволяет использовать книгу как для первого знакомства с предметом, так и для более активного его усвоения. Для облегчения понимания излагаемый во введениях к каждому параграфу материал иллюстрируется наглядными примерами. При изложении теоретических основ подчеркивается взаимосвязь между выводимыми формулами и законами.

Преобладающая часть книги посвящена решению систематически отобранных задач. Они должны облегчить читателю усвоение теоретических взаимосвязей и помочь ему овладеть применением физических законов на практике. С этой целью каждому решению предпослано краткое изложение теории, но в то же время задача доводится до получения численного результата для какого-либо конкретного случая. Сложные задачи, решение которых не обязательно при первом знакомлении, отмечены звездочкой (*). Упражнения, как правило, могут быть решены с помощью тех же методов, которые были применены при решении соответствующих задач. Поэтому ответы к упражнениям почти всегда даны только в численном виде.

Я хотел бы выразить особую благодарность проф. Каттанеку за помощь при отборе примеров и задач. Проф. Шульц-Пишачич помог мне советами в вопросах, касающихся математического описания материала. Я также благодарен проф. Войта за некоторые указания. Наконец, особую признательность я должен выразить издательству, которое существенно способствовало успешному завершению работы над книгой.

Автор

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ. БИНОМИАЛЬНЫЙ ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. ОШИБКИ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Введение

Математическая статистика изучает количественную характеристику массовых явлений. Их отличительная черта состоит в том, что при многократном повторении в неизменных условиях некоторого испытания могут осуществляться различные события. *Испытанием* в теории вероятностей принято называть осуществление точно установленных предписаний и условий, которые принципиально могут воспроизводиться неограниченное число раз. Результат испытания называется *событием*.

Примерами испытаний являются: анализ какого-либо вещества на содержание примеси, проверка продукции с целью выявления ошибок изготовления, исследование образования зародышей кристаллизации, наблюдение радиоактивного распада, изучение помех в линиях связи.

Если событие A при n одинаковых испытаниях происходит с частотой $k_n(A)$, то величина

$$h(A) = \frac{k_n(A)}{n} \quad (1.1)$$

представляет собой *относительную частоту* события A в серии испытаний. В общем случае величина $h(A)$ колеблется при переходе от одной серии испытаний к другой. Если выражение (1.1) при $n \rightarrow \infty$ стремится к некоторому предельному значению

$$P(A) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{k_n(A)}{n}, \quad (1.2)$$

то последнее называется *вероятностью события A* . Таким образом, вероятность некоторого события A всегда можно приближенно определить с точностью до заранее заданной сколь угодно малой отличной от нуля величины, если провести достаточно большое, но конечное число испытаний (закон больших чисел — теорема Бернулли).

Из классического определения вероятности (1.2) следует, что

$$0 \leq P(A) \leq 1. \quad (1.3)$$

Вероятность *невозможного события* равна нулю; вероятность *достоверного события* равна единице. Обратные утверждения в общем случае неверны. Если $P=0$, то отсюда можно лишь сделать вывод, что рассматриваемое событие чрезвычайно маловероятно, однако не абсолютно невозможно. Равным образом из того, что $P=1$, вообще говоря, следует очень большая вероятность наступления рассматриваемого события, но все же не абсолютная его достоверность.

Пример 1

Вероятность того, что при определении содержания соли в морской воде будет получено значение, в точности равное 4,000...%, равна нулю, поскольку область допустимых значений измеряемой величины сведена к одной точке. Тем не менее, в принципе не исключено, что в одной из проб будет получено именно это точное значение.

Два события A и B называются *несовместимыми*, или *непересекающимися*, если при проведении некоторого испытания они не могут произойти одновременно. *Суммой*, или *объединением*, двух событий

$$C = A \cup B \quad (1.4)$$

называется наступление одного из двух событий A или B . Знак \cup означает «или—или». Вероятность наступления одного из двух несовместимых событий A или B определяется *законом сложения вероятностей*

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B). \quad (1.5)$$

Пример 2

Рассматривается серия анализов, контролирующих процесс брожения. Пусть вероятность получения пробы с низким (ниже 10%) содержанием алкоголя равна 0,3; вероятность среднего содержания (между 10 и 40%) равна 0,5. Предполагается, что значение 10%, лежащее на границе двух интервалов, относится только к одному из них. Тогда вероятность обнаружения в одной из проб до 40% алкоголя составляет 0,8.

В последующем рассмотрении будем всегда считать, что левая, т. е. нижняя граница какого-либо интервала принадлежит этому интервалу, тогда как правая, или верхняя граница не принадлежит ему. Следовательно, в приведенном выше примере 2 пробу, в которой было получено значение, точно равное 10%, нужно рассматривать как пробу со средним содержанием алкоголя.

Событие \bar{A} называется *противоположным*, или *дополнительным*, событию A , если оно заключается в том, что событие A не происходит.

Будем использовать следующие обозначения: \bar{A} —событие, противоположное событию A , U —достоверное событие, V —невозможное событие. Некоторое событие A и противоположное ему событие \bar{A} связаны соотношением

$$A \cup \bar{A} = U. \quad (1.6)$$

Отсюда следует

$$P(A \cup \bar{A}) = P(U) = 1, \quad (1.7)$$

откуда на основании закона сложения вероятностей (1.5) имеем

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A). \quad (1.8)$$

Произведением, или пересечением, двух событий

$$C = A \cap B \quad (1.9)$$

называется одновременное или последовательное наступление обоих событий A и B . Знак \cap имеет смысл «как—так и».

Два события называются *независимыми*, если наступление одного из них не влияет на вероятность наступления другого. Для двух независимых событий выполняется *закон умножения вероятностей*

$$P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B) \quad (1.10)$$

Пример 3

Рассматривается толщина снежного покрова и облачность в некоторой горной местности. В результате многолетних наблюдений установлено, что в 90% всех случаев толщина снежного покрова превышает 60 см, и в 70% случаев небо безоблачно. Все наблюдения указывают также на то, что между наступлением этих двух событий не имеется связи. Отсюда следует, что в 63% всех случаев оба события будут наблюдаться одновременно.

Пример 4

В серии анализов, рассмотренных в примере 2, состав исследуемого вещества изменяется при извлечении пробы. Только в том случае, когда извлеченная проба сразу же возвращается обратно или когда количество исследуемого вещества столь велико, что его состав практически не меняется при взятии пробы, вероятности различных событий остаются неизменными. В этом случае, используя закон умножения вероятностей, находим, что вероятность извлечения пробы с низким содержанием, и вслед за этим пробы со средним содержанием алкоголя составляет 0,15.

Если событие A изменяет условия испытания и тем самым вероятность наступления события B , то эти события называются *зависимыми*.

Вероятность наступления события B в предположении, что событие A произошло, называется *условной вероятностью* и

обозначается символом $P(B/A)$. Для одновременного или последовательного наступления двух зависимых событий A и B закон умножения вероятностей принимает вид

$$P(A \cap B) = P(A)P(B/A) = P(B)P(A/B) \quad (1.11)$$

(см. задачу 1.1).

Если осуществляется n независимых испытаний, и в каждом из этих испытаний вероятность наступления некоторого события A равна p , то вероятность того, что событие наступит k раз, определяется *биномиальным законом распределения*, или распределением Бернулли:

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \quad (1.12)$$

Эту формулу можно обобщить на несколько независимых событий A_1, A_2, \dots . Пусть их вероятность есть

$$p_1 = P(A_1), \quad p_2 = P(A_2), \quad p_3 = P(A_3) \dots$$

Вероятность того, что в n испытаниях k_1 раз произойдет событие A_1 , k_2 раз — событие A_2 и т. д. (при $n = k_1 + k_2 + \dots$), равна

$$P_n(k_1, k_2, k_3, \dots) = \frac{n!}{k_1!k_2!k_3!\dots} p_1^{k_1} p_2^{k_2} p_3^{k_3} \dots \quad (1.13)$$

Пример 5

Пусть серия анализов в примере 2 столь велика, что состав в ней практически не меняется из-за взятия отдельных проб. Вероятность того, что в пяти испытаниях будут извлечены две пробы с низким, две со средним и одна с высоким содержанием алкоголя, в соответствии с обобщенным биномиальным законом распределения равна

$$P_5(2, 2, 1) = \frac{5!}{2!2!1!} 0,3^2 \cdot 0,5^2 \cdot 0,2 = 0,135 = 13,5\%.$$

Может оказаться, что при статистических серийных испытаниях неоднократно наступит невероятное событие. Вследствие этого возможно, что какая-либо правильная гипотеза, например о наличии ядовитых веществ, будет отброшена в результате случайного накопления невероятных ошибочных измерений. Вероятность совершить подобную *ошибку первого рода* обозначают через α . Равным образом возможно, что ошибочно будет принята какая-либо неверная гипотеза. Например, вещество, не содержащее ядов, из-за статистических случайностей может быть классифицировано как безупречное и по этой причине забраковано. Вероятность подобной *ошибки второго рода* обозначают через β .

Основной принцип при серийных испытаниях заключается в том, что более тяжелая, снижающая оценку качества ошибка

называется ошибкой первого рода, а менее важная, снижающая лишь количественную оценку ошибки считается ошибкой второго рода (ср. задачи 1.5 и 1.6).

Задачи

1.1. Сложение и умножение вероятностей

Набор из $n=30$ транзисторов состоит из $k=20$ годных и $n-k=10$ неисправных элементов. Какова вероятность последовательного извлечения исправного и дефектного транзисторов, если они после проверки не возвращаются в исходный набор? Определить вероятность извлечения одного исправного и одного непригодного транзистора при двукратном взятии.

Решение

Обозначим через A событие, состоящее в извлечении годного транзистора; \bar{A} означает взятие неисправного транзистора. Вероятность извлечения исправного транзистора составляет

$$P(A) = \frac{k}{n} = \frac{20}{30} = 0,666\dots \quad (1.1.1)$$

После того как событие A произошло, набор состоит уже из $k-1=19$ исправных и $n-k=10$ неисправных элементов; условия испытания изменились. После наступления события A вероятность того, что будет зафиксировано событие \bar{A} , равна

$$P(\bar{A}/A) = \frac{n-k}{n-1} = \frac{10}{29} = 0,344\dots \quad (1.1.2)$$

Вероятность последовательного наступления обоих событий A и \bar{A} равна произведению вероятностей (1.1.1) и (1.1.2):

$$P(A, \bar{A}) = P(A) P(\bar{A}/A) = \frac{k(n-k)}{n(n-1)} = \frac{20}{30} \cdot \frac{10}{29} = 0,229\dots \quad (1.1.3)$$

Таким образом, при заданном соотношении числа исправных и неисправных транзисторов в 23% всех случаев после извлечения исправного будет извлечен дефектный элемент.

Рассмотрим теперь обратную последовательность событий: сначала извлекается неисправный, а затем исправный транзистор. Тогда имеем

$$P(\bar{A}) = \frac{n-k}{n} = \frac{10}{30} = 0,333\dots \quad (1.1.4)$$

и

$$P(A/\bar{A}) = \frac{k}{n-1} = \frac{20}{29} = 0,689\dots \quad (1.1.5)$$

откуда на основании закона умножения вероятностей следует, что

$$P(\bar{A}) P(A/\bar{A}) = \frac{n-k}{n} \frac{k}{n-1} = \frac{10}{30} \cdot \frac{20}{29} = 0,229\dots \quad (1.1.6)$$

Соотношение

$$P(\bar{A}) P(A/\bar{A}) = P(A) P(\bar{A}/A)$$

справедливо не только для рассмотренного примера, но и в общем случае.

Вероятность того, что при двукратном испытании будет извлечен один исправный и один неисправный транзистор, т. е. будет иметь место случай, которому соответствует либо формула (1.1.3), либо формула (1.1.6), определяется суммой величин (1.1.3) и (1.1.6):

$$P(1, 1) = 2P(A)P(\bar{A}/A) = \frac{2k(n-k)}{n(n-1)} = 2 \cdot \frac{20 \cdot 10}{30 \cdot 29} = 0,458 \dots$$

Таким образом, в 46% всех случаев в двух испытаниях будет извлечен один исправный и один неисправный транзистор.

1.2. Биномиальный закон распределения

В очень большой серии контрольных испытаний $p_1 = 70\%$ проб указывают на наличие, $p_2 = 30\%$ на отсутствие загрязнения. Как велика вероятность того, что при взятии $n = 8$ проб будет получено $k = 5$ загрязненных и $n - k = 3$ незагрязненных проб?

Решение

В результате испытания могут наступить два события: A — исследуемая проба загрязнена, \bar{A} — проба не загрязнена. Из исходных условий имеем

$$P(A) = p_1, \quad P(\bar{A}) = 1 - p_1 = p_2.$$

В рассматриваемом случае мы должны подставить $p_1 = 0,70$, $p_2 = 0,30$. Если отдельные события предполагаются независимыми, то для вероятности наступления определенной последовательности $A, \bar{A}, A \dots$ событий находим

$$P(A, \bar{A}, A \dots) = P(A)P(\bar{A})P(A) \dots = p_1 p_2 p_1 \dots = p_1^k p_2^{n-k}. \quad (1.2.1)$$

Как мы видим, эта вероятность не зависит от порядка, в котором следуют отдельные события A и \bar{A} ; кроме величин p_1 и p_2 она зависит лишь от числа k событий A и числа $n - k$ событий \bar{A} . В рассматриваемой задаче получаем

$$p_1^k p_2^{n-k} = 0,7^5 \cdot 0,3^3 = 0,004538.$$

Число последовательностей с k -кратным наступлением события A и $(n - k)$ -кратным наступлением события \bar{A} равно

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{n(n-1) \dots (n-k+1)}{k(k-1) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1}. \quad (1.2.2)$$

При заданных числовых значениях имеем

$$\binom{n}{k} = \binom{8}{3} = \frac{8!}{3!5!} = \frac{8 \cdot 7 \cdot 6}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 56.$$

Таким образом, вероятность k -кратного наступления события A в n испытаниях оказывается равной

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p_1^k p_2^{n-k} \quad (\text{биномиальный закон}). \quad (1.2.3)$$

Подставляя заданные значения, получаем

$$P_8(5) = \binom{8}{3} \cdot 0,7^5 \cdot 0,3^3 = 0,2541.$$

При 8 испытаниях более $1/4$ всех проб укажут на загрязнение.

1.3. Обобщенный биномиальный закон

Число производственных несчастных случаев в день на большом предприятии, усредненное по большому промежутку времени, обнаруживает распределение, приведенное в табл. 1. Какова вероятность получить в течение недели следующее распределение несчастных случаев: два дня—без несчастных случаев, два дня—по одному несчастному случаю и один день—три несчастных случая?

Таблица 1

Распределение несчастных случаев

| Число несчастных случаев в день | Наблюдаемая частота, % |
|---------------------------------|------------------------|
| 0 | 31,2 |
| 1 | 36,1 |
| 2 | 24,5 |
| 3 | 6,3 |
| 4 | 1,7 |
| 5 и более | 0,2 |

Решение

Мы должны применить биномиальный закон для многих переменных

$$P(k_0, k_1, k_2, \dots) = \frac{n!}{k_0!k_1!k_2!\dots} p_0^{k_0} p_1^{k_1} p_2^{k_2} \dots \quad (1.3.1)$$

В данном случае k_0 обозначает число дней без несчастных случаев, k_1 —число дней с одним несчастным случаем и вообще k_i —число дней, в которые происходит по i несчастных случаев. Далее,

$$n = \sum_{i=0}^{\infty} k_i \quad (1.3.2)$$

представляет полное число испытаний. В рассматриваемом примере $n=5$ есть число рабочих дней в неделе, а p_i обозначает вероятность того, что в день произойдет i несчастных случаев.

Значения p_i берем из второго столбца табл. 1; при этом стоящие в этом столбце величины необходимо предварительно разделить на сто. Вероятность получения заданного распределения

$$k_0=2, \quad k_1=2, \quad k_2=0, \quad k_3=1, \quad k_j=0 \text{ при } j \geq 4$$

в соответствии с формулой (1.3.1) для биномиального закона распределения равна

$$\begin{aligned} P(2, 2, 0, 1, 0, \dots) &= P(2, 2, 0, 1) = \frac{5!}{2!2!0!1!} 0,312^2 \cdot 0,361^2 \cdot 0,245^0 \cdot 0,063^1 = \\ &= 30 \cdot 0,000795 = 0,02385. \end{aligned}$$

Таким образом, из приведенной статистики несчастных случаев следует, что в течение одной недели рассматриваемое их распределение осуществляется приблизительно в 2,4% случаев.

1.4. Сложение вероятностей при применении биномиального закона распределения

Изучение статистики ошибок машины показывает, что в 30% всех случаев происходит менее 5 ошибок в день, в 50% случаев — от 5 до 12 ошибок и в 20% всех случаев — более 12 ошибок в день. Как велика вероятность того, что в течение трех (из пяти) дней одной недели будет происходить более 12 ошибок в день?

Решение

Применяя биномиальный закон распределения, необходимо вычислить и сложить следующие вероятности:

$$P(2, 0, 3) = \frac{5!}{2!3!} 0,3^2 \cdot 0,2^3,$$

$$P(0, 2, 3) = \frac{5!}{2!3!} 0,5^2 \cdot 0,2^3,$$

$$P(1, 1, 3) = \frac{5!}{3!} 0,3 \cdot 0,5 \cdot 0,2^3.$$

Сумма этих вероятностей охватывает все случаи, в которых в течение трех дней недели происходит более чем по 12 ошибок в день. В результате сложения получаем

$$\begin{aligned} P &= P(2, 0, 3) + P(0, 2, 3) + P(1, 1, 3) = \\ &= \frac{5!}{3!} 0,2^3 \left(\frac{0,3^2}{2!} + \frac{0,5^2}{2!} + 0,5 \cdot 0,3 \right) = 0,051, \end{aligned}$$

т. е. в 5,1% всех случаев в течение трех дней одной недели происходит более 12 ошибок в день.

1.5. Ошибки первого и второго рода

Исследуется образование нежелательных зародышей кристаллизации. Для этой цели используются рентгеновские снимки. Пусть вероятность обнаружения нежелательных зародышей на отдельном снимке составляет $p=0,8$. Однако в то же время существует возможность того, что на основании недоброкачественного снимка будет сделан ошибочный вывод об образовании зародышей. Пусть вероятность получения такого рода ошибочных снимков составляет $q=0,015$. Для каждой из взятых проб изучается по $n=4$ снимка. Результат применения критерия рассматривается как положительный, т. е. считается, что имеет место образование зародышей, если хотя бы один из снимков указывает на это. Результат испытания рассматривается как отрицательный, если ни на одном из снимков не удается распознать образование зародышей. Как велика вероятность того, что а) имеющийся зародыш не будет обнаружен (ошибка первого рода) и б) будет сделан вывод об образовании зародышей, хотя в действительности таковых не имеется (ошибка второго рода)?

Решение

Пусть A обозначает гипотезу, согласно которой исследуемая проба содержит зародыши. Через \bar{A} обозначим обратное предположение (проба не содержит зародышей). Введем случайную величину X и определим ее следующим образом: $X=0$, если зародыши не обнаруживаются, и $X>0$, если они наблю-

даются. Вероятность того, что возникший зародыш не будет обнаружен при однократном измерении, составляет $1-p=1-0,8=0,2$. Каждое измерение производится независимо от других. Вероятность n -кратного повторения этого результата, т. е. вероятность того, что гипотеза A является справедливой, несмотря на ее отклонение в n испытаниях, следовательно, равна

$$\alpha = P(X=0/A) = (1-p)^n.$$

В рассматриваемом случае получаем

$$\alpha = P(X=0/A) = (1-0,8)^4 = 0,2^4 = 0,0016.$$

Таким образом, в 0,16% всех случаев возникший зародыш не будет обнаружен при исследовании.

Ошибка второго рода совершается в том случае, когда ошибочно делается заключение об образовании зародышей. Вероятность такой ошибки при однократном измерении составляет $q=1-(1-q)$. Здесь $1-q$ представляет вероятность получения безупречного снимка при исследовании пробы, свободной от зародышей. Вероятность n -кратного повторения этого результата равна $(1-q)^n$. С ростом числа измерений n возрастает вероятность того, что безупречная проба будет рассматриваться как проба, содержащая зародыши, поскольку получение хотя бы одного ошибочного снимка служит основанием для заключения о наличии зародышей. Следовательно, вероятность совершения ошибки второго рода равна

$$\beta = P(X > 0/\bar{A}) = 1 - (1-q)^n.$$

В нашем примере получаем

$$\beta = P(X > 0/\bar{A}) = 1 - (1-0,015)^4 = 1 - 0,985^4 = 1 - 0,941 = 0,059,$$

т. е. вероятность ошибочного заключения о наличии зародышей в пробе составляет 5,9%.

Мощностью статистического критерия, или добротностью

$$\Pi = 1 - P(X > 0/\bar{A}) = 1 - \beta$$

называют вероятностью того, что в результате исследования будет отклонена гипотеза A , если справедлива гипотеза \bar{A} .

Следовательно, Π представляет собой долю безупречных проб, беспрепятственно проходящих испытание. В рассматриваемом случае имеем

$$\Pi = 1 - 0,059 = 0,941.$$

Таким образом, 94,1% проб, в которых не произошло образование зародышей, в результате испытаний правильно классифицируются как безупречные.

1.6*. Расширенные условия испытания при массовом обследовании

При проверке на наличие производственных дефектов каждый элемент крупной серии подвергается пяти контрольным измерениям; вероятность p обнаружения имеющегося дефекта при испытании равна 0,8. Пусть вероятность ошибочного заключения о наличии производственного дефекта на основании одного измерения составляет $q=0,04$. Результат проверки считается положительным, если все пять контрольных измерений указывают на отсутствие дефекта, и отрицательным (брак), если хотя бы два измерения указывают на наличие дефекта. В случае если только одно измерение указывает на дефект, производится повторная проверка. Вычислить вероятность совершения ошибки первого рода (брак проходит систему контроля), ошибки второго рода (безупречное изделие ошибочно объявляется браком) и добротность.

Решение

Аналогично тому, как это было сделано в задаче 1.5, находим, что вероятность ошибочного заключения о безупречности дефектной продукции в $n=5$ испытаниях равна

$$P(X=0/A) = (1-p)^n = (0,2)^5 = 0,000320. \quad (1.6.1)$$

Это означает, что 0,032% всех дефектных изделий беспрепятственно проходят систему контроля. Вероятность того, что из $n=5$ измерений $n-1=4$ окажутся ошибочными, равна в соответствии с формулой для биномиального закона распределения (1.12)

$$\begin{aligned} P(n-1, 1) &= \binom{n}{n-1} (1-p)^{n-1} p = \binom{5}{4} 0,2^4 \cdot 0,8 = \\ &= 5 \cdot 0,0016 \cdot 0,8 = 0,0064. \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

Следовательно, 0,64% дефектных изделий будут подвергнуты повторной проверке. Из них 0,032% снова беспрепятственно пройдут систему контроля. Доля последних в общем числе изделий в соответствии с (1.6.1) и (1.6.2) равна

$$\begin{aligned} P(n-1, 1) \cdot P(X=0/A) &= \binom{n}{n-1} (1-p)^{2n-1} p = \\ &= 0,00032 \cdot 0,0064 = 0,000002048. \end{aligned} \quad (1.6.3)$$

Таким образом, повторная проверка в рассматриваемом случае дает вклад, лишь немного превышающий 0,0002%.

Продолжая эти рассуждения, находим, что вероятность совершения ошибки первого рода выражается рядом

$$\begin{aligned} \alpha &= P(X=0/A) \sum_{v=1}^{\infty} [P(n-1, 1)]^{v-1} = \\ &= (1-p)^n \sum_{v=1}^{\infty} \left[\binom{n}{n-1} (1-p)^{n-1} p \right]^{v-1}. \end{aligned} \quad (1.6.4)$$

Третий член этого ряда при заданных числах имеет следующее значение:

$$\begin{aligned} (1-p)^n \left[\binom{n}{n-1} (1-p)^{n-1} p \right]^2 &= 0,2^5 \left[\binom{5}{4} 0,2^4 \cdot 0,8 \right]^2 = \\ &= 5^2 \cdot 0,2^{13} \cdot 0,8^2 < 1,5 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Если достаточна точность порядка 10^{-6} , то необходимо учитывать лишь два первых члена ряда (1.6.4). Из (1.6.1) и (1.6.3) находим для ошибки первого рода

$$\alpha = 0,0320\% + 0,0002\% + \dots = 0,0322\%;$$

при этом неучтенные члены не превышают 0,00001%. Доля дефектных изделий, не выявляемых системой контроля, составляет менее 0,03221%.

Доля безупречных изделий, для которых первая проверка дает положительный результат во всех $n=5$ испытаниях, равна

$$P(X=0/\bar{A}) = (1-q)^n = 0,96^5 = 0,8154. \quad (1.6.5)$$

Лишь около 81,5% всех безупречных элементов беспрепятственно проходят первую серию испытаний.

Доля бездефектных изделий, для которых лишь одно измерение ошибочно указало на дефект, в соответствии с формулой (1.12) равна

$$P(n-1, 1) = \binom{n}{1} (1-q)^{n-1} q = \binom{5}{1} (0,96)^4 \cdot 0,04 = 0,169869. \quad (1.6.6)$$

Таким образом, почти 17% изделий будут подвергнуты повторной проверке. Вероятность того, что безупречный элемент будет забракован уже после первой серии испытаний, оказывается, таким образом, равной

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1 - P(X=0/\bar{A}) - P(n-1, 1) = \\ &= 1 - (1-q)^n - \binom{n}{1} (1-q)^{n-1} q = \\ &= 1 - 0,96^5 - 5 \cdot 0,96^4 \cdot 0,04 = 0,014758.\end{aligned}\quad (1.6.7)$$

Из числа изделий, подвергнутых повторной проверке, с вероятностью (1.6.5) положительный результат будет получен при всех $n=5$ испытаниях, с вероятностью (1.6.6) одно испытание даст отрицательный результат и с вероятностью (1.6.7) ошибочный результат будет получен в двух и более испытаниях. Эта процедура последовательно продолжается.

Суммируя, получаем долю ошибочно забракованных доброкачественных изделий, т. е. вероятность совершения ошибки второго рода:

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_1 \sum_{v=0}^{\infty} [P(n-1, 1)]^v = \\ &= \left[1 - (1-q)^n - \binom{n}{1} (1-q)^{n-1} q \right] \sum_{v=0}^{\infty} \left[\binom{n}{1} (1-q)^{n-1} q \right]^v.\end{aligned}\quad (1.6.8)$$

Подставляя заданные численные значения, находим

$$\beta = 0,014758 (1 + 0,169869 + 0,169869^2 + \dots),$$

или

$$\beta = 0,017777.$$

Вследствие введения повторных серий испытаний вероятность ошибки первого рода возрастает лишь незначительно — с 0,0320 до 0,0322%. Напротив, вероятность ошибки второго рода, первоначально равная почти 18,5%, падает до величины менее 1,8%. Для добротности получаем

$$\Pi = 1 - \beta = 0,98222,$$

т. е. около 98,2% всех доброкачественных изделий правильно классифицируются как безупречные.

Упражнения

- У.1.1. В урне имеется 12 красных и 8 синих шаров. Определить вероятность того, что три раза подряд будет извлечен синий шар, если а) извлеченный шар возвращается в исходный набор, б) извлеченный шар не возвращается.
- У.1.2. Определить вероятность того, что а) из $n=30$ различных чисел будут извлечены $k=4$ наперед заданных; б) из $n=30$ различных чисел будут извлечены $k=4$ чисел в заданной последовательности, если извлеченное число возвращается в исходный набор.
- У.1.3. Как велика вероятность того, что из $n=30$ чисел в $k_0=5$ испытаниях будут извлечены не меньше $k=4$ наперед заданных числа?
- У.1.4. В крупной партии $p_1=25\%$ штифтов слишком длинны, $p_2=15\%$ слишком коротки и $p_3=60\%$ имеют длину, лежащую в пределах некоторых установленных допусков. а) Какова вероятность при шестикратном испытании два раза подряд извлечь слишком длинный, нормальный и слишком короткий штифты? б) Какова вероятность в шести испытаниях извлечь по два штифта каждого сорта? Серию можно считать столь большой, что изъятие отдельных штифтов не нарушает их исходного распределения.

- У.1.5. Как велика вероятность того, что при шестикратном бросании игральной кости будет выброшена а) только одна шестерка, б) по крайней мере одна шестерка?
- У.1.6. Вычислить вероятность того, что из $n=5$ новорожденных 0, 1, 2, 3, 4, 5 окажутся мальчиками. На основании многолетних наблюдений соотношения между числом рождающихся мальчиков и девочек считается равным 106:100.
- У.1.7. Изучение числа телефонных разговоров на некоторой телефонной станции дает следующие усредненные по большому промежутку времени значения:

| Число телефонных разговоров в час | Частота, % |
|-----------------------------------|------------|
| 0 | 25 |
| 1 | 40 |
| 2 | 20 |
| ≥ 3 | 15 |

Вычислить вероятность следующего распределения в течение 4 часов: два часа — без разговоров, в течение одного часа — один разговор, и один час — с двумя разговорами.

- У.1.8. Некоторая жидкость исследуется на наличие ядовитых веществ. Пусть вероятность обнаружить присутствующее ядовитое вещество при однократном измерении равна $p=0,9$. Предположим также, что вероятность сделать заключение о наличии ядовитого вещества на основании ошибочного измерения при однократном испытании составляет $q=0,02$. Пусть число испытаний n равно 4. Гипотеза A считается подтвержденной, если одно из контрольных измерений указывает на присутствие ядовитого вещества. Вычислить вероятность беспрепятственного прохождения отравленной пробы через систему контроля, вероятность того, что доброкачественная проба будет ошибочно забракована, и процент правильных заключений для доброкачественных проб. Какие значения получатся при $n=2$ измерениях?
- У.1.9. При анализе отработанных газов вероятность p обнаружения вредной примеси в пробе равна 0,5. Пусть вероятность ошибочного заключения о присутствии нежелательного вещества составляет $q=0,02$. Оценить необходимое число n контрольных испытаний в случае, если ошибка первого рода не должна превышать 0,1%, а ошибка второго рода 15%. Отработанный газ считается доброкачественным, если все n контрольных испытаний указывают на отсутствие примеси.
- У.1.10. В отходах некоторого производства обнаруживаются следы ценного органического вещества. Пусть вероятность обнаружить его присутствие посредством одного измерения составляет $p=0,60$. Требуется, чтобы в 95% всех содержащих искомое вещество проб было обнаружено его присутствие, и по меньшей мере 90% проб, не содержащих этого вещества, было отбраковано. Вычислить минимальное число n необходимых измерений для одной пробы и оценить допустимые значения вероятности q того, что при однократном испытании будет сделано ошибочное заключение о присутствии искомого соединения. Гипотеза о наличии искомого вещества считается подтвержденной, если хотя бы одно испытание дает положительный результат.

- У.1.11*. При бурении скважин присутствие радиоактивного вещества на основании одного измерения определяется с вероятностью $p = 0,85$. Пусть вероятность ошибочного вывода о его наличии составляет $q = 0,1$, а число измерений в одной серии равно $n = 4$. Вычислить вероятность ошибки первого рода (необнаруженная радиоактивность) и ошибки второго рода (ошибочное заключение о радиоактивности). В случае двух и более измерений с положительным результатом проба классифицируется как радиоактивная, в случае, когда лишь одно измерение дает положительный результат, серия испытаний производится повторно, и в случае, когда все измерения дают отрицательный результат, проба считается нерадиоактивной.
- У.1.12. Как изменятся результаты предыдущей задачи, если число измерений будет сокращено до $n = 3$?

§ 2. СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ. ГАУССОВО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОШИБОК И ГАУССОВ ИНТЕГРАЛ ОШИБОК. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ВЫБОРКАМ. ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ

Введение

В качестве параметров распределения, или характеристических величин, важную роль играют среднее значение μ и среднеквадратичное отклонение σ , характеризующее разброс возможных значений случайной величины относительно ее среднего значения. В качестве меры рассеяния используется также величина σ^2 , называемая дисперсией. Для дискретной случайной величины X , принимающей с вероятностями p_i значения x_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), среднее значение определяется равенством

$$\mu = \sum_i x_i p_i \quad (2.1)$$

Среднеквадратичное отклонение определяется выражением¹⁾

$$\sigma = \sqrt{\sum_i (x_i - \mu)^2 p_i} \quad (2.2)$$

Вероятность того, что случайная величина X принимает значение, меньшее некоторого числа x , равна

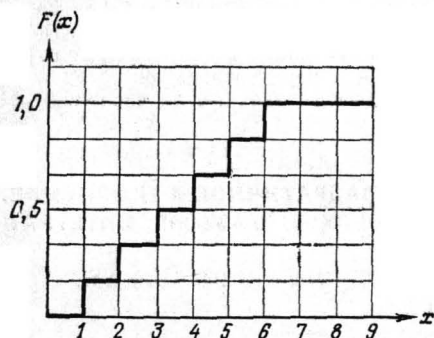
$$P(X < x) = F(x) = \sum_{x_i < x} p_i \quad (2.3)$$

Функция $F(x)$ называется *функцией распределения вероятностей*.

¹⁾ Величину σ называют иногда также стандартным отклонением или просто стандартом.— *Прим. перев.*

Пример 6

Требуется определить вероятность того, что при бросании игральной кости выпадет число очков, меньшее 3. Очевидно, что в этом случае мы имеем $F(3) = 2/6 = 0,333 \dots$. Вероятность того, что число очков окажется меньше 4, равна соответственно $F(4) = 3/6 = 0,5$, а вероятность того, что выпадет меньше 7 очков, есть $F(7) = 1$ (фиг. 1).



Фиг. 1. Функция распределения $F(x)$, рассматриваемая в примере 6.

Если X является непрерывной случайной величиной, которая может принимать любые значения из ограниченного или бесконечного интервала, то производная функции распределения

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (2.4)$$

называется *функцией плотности распределения вероятностей*, или *функцией плотности вероятности*, или сокращенно просто *плотностью вероятности*. Для непрерывной случайной величины роль вероятности p_i играет величина $f(x) dx$. Среднее значение и среднеквадратичное отклонение в этом случае имеют вид

$$\mu = \int x f(x) dx, \quad \sigma = \sqrt{\int (x - \mu)^2 f(x) dx} \quad (2.5)$$

Вероятность того, что непрерывная случайная величина X принимает некоторое значение, лежащее в интервале $x_u < X < x_0$, определяется равенством

$$P(x_u < X < x_0) = \int_{x_u}^{x_0} f(x) dx = F(x_0) - F(x_u) \quad (2.6)$$

В случае непрерывных случайных величин границы рассматриваемого интервала могут быть как включены, так и исключены из него; вероятностные предсказания от этого не изменяются.

Если для x_n совершить предельный переход $x_n \rightarrow -\infty$, то поскольку

$$F(-\infty) = P(X < -\infty) = 0,$$

функция распределения принимает вид

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x) dx.$$

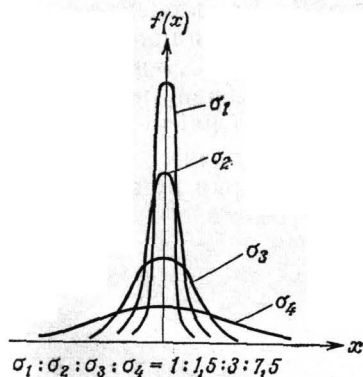
Совершая затем предельный переход $x_0 \rightarrow +\infty$, получаем вероятность того, что случайная величина принимает значение между $-\infty$ и $+\infty$. Эта вероятность должна равняться единице. Отсюда следует условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1. \quad (2.7)$$

Важную роль в теории вероятностей и в ее технических приложениях играет *гауссов*, или *нормальный*, закон распределения

$$F(x_0) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right] dx. \quad (2.8)$$

Плотность вероятности нормального распределения представлена на фиг. 2. Максимум ее тем выше, иными словами, точ-



Фиг. 2. Плотность вероятности нормальных распределений с разными значениями σ .

ность тем больше, чем меньше среднеквадратичное отклонение σ .

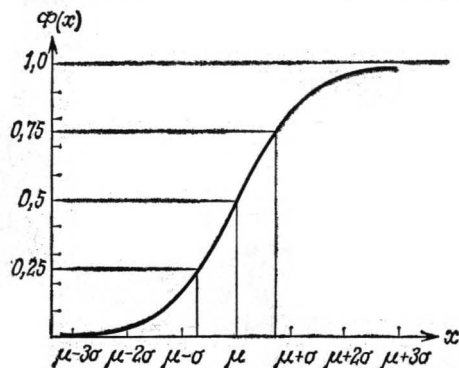
С помощью преобразования

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma} \quad (2.9a)$$

нормальное, или гауссово, распределение (2.8) приводится к стандартному нормальному закону распределения

$$\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} e^{-z^2/2} dz. \quad (2.9)$$

Таблицы значений плотности вероятностей и функции распределения для стандартного нормального закона приведены в приложении (см. табл. П.1 и П.11). На фиг. 3 изображено



Фиг. 3. Нормальное распределение.

нормальное распределение. Случайная величина z , распределенная по стандартному нормальному закону, имеет среднее значение $\mu = 0$ и среднеквадратичное отклонение $\sigma = 1$.

Совокупность всех возможных значений случайной величины называется *генеральной совокупностью* G . Если оценка параметров некоторого статистического распределения производится на основании *выборок*, то *объемом* n выборки S называется число проведенных испытаний. Используя измеренные значения x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) случайной величины, можно найти *выборочное среднее значение* \bar{x} и *выборочное среднеквадратичное отклонение* (*эмпирический стандарт*) s для данной выборки по формулам:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.10)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (2.11)$$

Величина $n-1$, представляющая собой уменьшенное на единицу число испытаний, называется при этом числом степеней свободы f .

Пример 7

Пусть выборочная проверка распределения температуры в течение одного дня состоит лишь из одного измерения, давшего значение 25°C . Тогда эта величина есть среднее значение выборки, имеющей объем $n=1$. Для выборочного стандарта в этом случае получаем выражение $0/0$; таким образом выборочное среднеквадратичное значение (эмпирический стандарт) остается неопределенным.

Если из генеральной совокупности G нормально распределенной величины X производится серия выборок S_v ($v=1, 2, \dots, m$) объемом n , то выборочные средние значения \bar{x}_v и эмпирические стандарты s_v для этих выборок подчиняются определенным законам распределения. Обозначим измеренные выборочные значения через x_{vi} ($i=1, \dots, n$). Средние выборочные значения

$$\bar{x}_v = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{vi} \quad (2.12)$$

оказываются распределенными по нормальному закону (2.8), параметры распределения которого $\mu_{\bar{x}_v}$ и $\sigma_{\bar{x}_v}$ связаны с параметрами μ и σ для генеральной совокупности G формулами

$$\boxed{\mu_{\bar{x}_v} = \mu, \quad \sigma_{\bar{x}_v} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}}. \quad (2.13)$$

Таким образом, отклонение $\sigma_{\bar{x}}$ средних значений x оказывается тем меньше, чем больше объем n отдельных выборок. Исследование эмпирических стандартов s_v различных выборок S_v с объемом n показывает, что величины

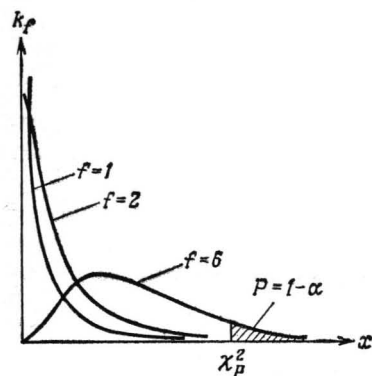
$$V = \frac{n-1}{\sigma^2} s_v^2 \quad \text{или} \quad \chi^2 = \frac{n-1}{\sigma^2} s_v^2 \quad (2.14)$$

удовлетворяют закону распределения, называемому χ^2 -распределением с $n-1$ степенями свободы (фиг. 4). Это распределение отличается от нормального закона (2.8). Среднее значение $\mu_{s_v^2}$ и отклонение $\sigma_{s_v^2}$ величин s_v^2 связаны с параметрами μ и σ генеральной совокупности соотношениями

$$\mu_{s_v^2} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \sum_{v=1}^m s_v^2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \sum_{v=1}^m \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{vi} - \bar{x}_v)^2 = \sigma^2, \quad (2.15)$$

$$\sigma_{s_v^2}^2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{v=1}^m (s_v^2 - \sigma^2)^2 = \sigma^2 \sqrt{\frac{2}{n-1}}. \quad (2.16)$$

Пусть Z обозначает случайную величину, подчиняющуюся стандартному нормальному закону распределения, V —величину, принадлежащую к генеральной совокупности с χ^2 -распреде-



Фиг. 4. Плотность вероятности $k_f(x)$ для χ^2 -распределения.

$$P(\chi^2 \geq \chi^2_\alpha) = \int_{\chi^2_\alpha}^{\infty} k_f(x) dx = 1 - \alpha \text{ для различных}$$

чисел степеней свободы f ; $\chi^2 = \sum_{i=1}^f X_i^2$,

где X_i — нормально распределенные случайные величины ($\mu=0$, $\sigma=0$).

нием, а $f=n-1$ есть число степеней свободы для χ^2 -распределения. Если теперь образовать частное

$$t = \frac{Z}{\sqrt{V/f}}, \quad (2.17)$$

то для величин t получится закон распределения, называемый t -распределением Стьюдента с f степенями свободы (фиг. 5).



Фиг. 5. Плотность вероятности $s_f(x)$ для t -распределения

$$Стьюдента $S_f(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} s_f(x) dx.$$$

При этом предполагается, что величины V и Z не зависят друг от друга. Чтобы по некоторой выборке оценить *доверительный интервал* среднего значения μ нормального распределения, полагают

$$Z = \frac{\bar{x}_v - \mu_{\bar{x}_v}}{\sigma_{\bar{x}_v}} = \frac{\bar{x}_v - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}, \quad V = \frac{(n-1) s_v^2}{\sigma^2}. \quad (2.18)$$

Число степеней свободы $f=n-1$ определяется объемом n рассматриваемых выборок S_v . С помощью t -распределения можно

определить величину доверительной вероятности, или надежности $P = 1 - \alpha$, представляющую вероятность получения выборки S со значением t , которое лежит внутри интервала

$$-t_\alpha < |t| = \left| \frac{Z}{\sqrt{V/f}} \right| = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} < t_\alpha, \quad (2.19)$$

т. е. модуль которого меньше некоторого граничного значения t_α . В табл. П. III (см. приложения) приведены значения t_α для различных значений параметра α , называемого вероятностью риска, или уровнем значимости, и различного числа степеней свободы $f = n - 1$. Из выборочных значений \bar{x} и s с уровнем значимости α следует, что среднее значение μ лежит в пределах доверительного интервала

$$\boxed{\bar{x} - \frac{st_\alpha}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{st_\alpha}{\sqrt{n}}}. \quad (2.20)$$

Если искомым параметр распределения μ оказался точно равным выборочному среднему значению \bar{x} , то α представляет вероятность того, что в последующих выборках будет получено среднее значение, лежащее вне пределов доверительного интервала.

Доверительная оценка среднеквадратичного отклонения производится с использованием χ^2 -распределения. При этом для заданного уровня значимости α всегда можно определить два числа $\chi_{\alpha/2, n-1}^2$ и $\chi_{1-\alpha/2, n-1}^2$ таким образом, что одновременно будут выполняться два равенства

$$P(\chi^2 \leq \chi_{\alpha/2, n-1}^2) = \frac{\alpha}{2}, \quad P(\chi^2 \leq \chi_{1-\alpha/2, n-1}^2) = 1 - \frac{\alpha}{2}. \quad (2.21)$$

Отсюда можно найти два коэффициента L_1 и L_2 , определяющие доверительный интервал для среднеквадратичного отклонения

$$\boxed{L_1 s < \sigma < L_2 s}, \quad (2.22)$$

причем уровень значимости одинаков для обеих сторон неравенства. Коэффициенты L_1 и L_2 связаны с параметрами χ^2 -распределения соотношениями

$$L_1 = \sqrt{\frac{n-1}{\chi_{1-\alpha/2, n-1}^2}}, \quad L_2 = \sqrt{\frac{n-1}{\chi_{\alpha/2, n-1}^2}}. \quad (2.22a)$$

В табл. П. IV (см. приложения) приведены значения коэффициентов L_1 и L_2 для различных чисел степеней свободы $n - 1$ и различных значений величины $1 - \alpha$, называемой доверительной вероятностью или надежностью оценки.

Задачи

2.1. Среднее значение и среднеквадратичное отклонение генеральной совокупности

При измерении температуры в различных точках в определенный момент времени получены следующие значения: 10,2, 12,4, 14,5, 13,6, 11,4, 10,8° С. Вычислить среднее значение и среднеквадратичное отклонение.

Решение

Генеральная совокупность состоит из 6 измеренных значений. Среднее значение μ и среднеквадратичное отклонение σ определяются выражениями

$$\mu = \sum_{i=1}^n p_i x_i, \quad \sigma^2 = \sum_{i=1}^n p_i (x_i - \mu)^2.$$

В рассматриваемом случае отдельные измерения равноправны. Поэтому полагаем вероятность p_i равной относительной частоте $h_i = 1/n = 1/6$ и получаем

$$\mu = \sum_{i=1}^n h_i x_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 x_i = \frac{72,9}{6} = 12,15^\circ \text{С.}$$

Для среднеквадратичного отклонения имеем

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n h_i (x_i - \mu)^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} = \sqrt{\frac{13,875}{6}} = 1,52^\circ \text{С.}$$

2.2. Выборочное среднее и эмпирический стандарт.

Статистические предсказания на основании вида функции распределения

Берется серия проб с целью определения содержания посторонних примесей в промышленных сточных водах. Частоты обнаружения различных степеней загрязненности приведены в табл. 2.

Таблица 2

Загрязненность промышленных сточных вод

| Порядковый номер i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Содержание посторонних примесей, г/л | 40 ± 5 | 50 ± 5 | 60 ± 5 | 70 ± 5 | 80 ± 5 | 90 ± 5 | 100 ± 5 |
| Частота k_i | 11 | 48 | 160 | 385 | 246 | 113 | 37 |

Кривая распределения аппроксимируется нормальным законом. Вычислить параметры нормального распределения, определить частоту проб с содержанием примесей а) свыше 82 г/л, б) менее 54 г/л.

Решение

Сначала определим среднее значение содержания примесей. Полное число исследованных проб составляет $n = \sum_{i=1}^7 k_i = 1000$. Отсюда относительные частоты h_i получаются путем деления частот k_i на $n = 1000$. Для среднего значения имеем

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^7 k_i x_i = 72,94. \quad (2.2.1)$$

Выборочная дисперсия равна

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^7 k_i (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{999} \sum_{i=1}^7 k_i (x_i - 72,94)^2 = 139,70. \quad (2.2.2)$$

Отсюда для выборочного среднеквадратичного отклонения (эмпирического стандарта) имеем

$$s = 11,819.$$

Примем параметры нормального распределения равными вычисленным значениям:

$$\mu = 72,94, \quad \sigma = 11,819.$$

Тогда функция распределения приобретает вид

$$\begin{aligned} F(x_0) &= \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx = \\ &= \frac{1}{11,819 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x_0} \exp \left[-\frac{(x-72,94)^2}{279,4} \right] dx. \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Относительная доля проб с содержанием примесей $x > x_0$ равна

$$P(x > x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{x_0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx = 1 - F(x_0). \quad (2.2.4)$$

Производя замену переменных

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma}, \quad (2.2.5)$$

переходим к стандартному нормальному интегралу и получаем

$$P(x > x_0) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} \exp \left(-\frac{z^2}{2} \right) dz = 1 - \Phi(z_0). \quad (2.2.6)$$

Относительная доля проб с $x < x_u$ определяется выражением

$$P(x < x_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{x_u} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx = F(x_u), \quad (2.2.7)$$

откуда, используя (2.2.5), находим

$$P(x < x_u) = F(x_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = \Phi(z_u). \quad (2.2.8)$$

Учитывая симметрию нормального распределения (см. фиг. 2), имеем

$$\begin{aligned} \Phi(z_u) + \Phi(-z_u) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-z_u} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = 1. \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

В случае отрицательного значения $z_u < 0$ находим $\Phi(z_u)$ из табл. П.11 (см. приложения) с помощью соотношения

$$\Phi(z_u) = 1 - \Phi(-z_u). \quad (2.2.10)$$

При заданных численных значениях имеем

$$z_0 = \frac{82 - 72,94}{11,819} = 0,767, \quad z_u = \frac{54 - 72,94}{11,819} = -0,160.$$

Далее, используя табл. П. 11, находим по формуле (2.2.6)

$$P(x > 82) = 1 - \Phi(0,767) = 1 - 0,7785 = 0,2215,$$

а из (2.2.9) с учетом (2.2.10)

$$P(x < 54) = \Phi(-0,160) = 1 - \Phi(0,160) = 1 - 0,5636 = 0,4364.$$

Таким образом, в 22,15% всех проб содержание примесей превышает 82 г/л; в 43,64% проб в соответствии с нормальным законом распределения содержание примесей составляет менее 54 г/л.

2.3. Параметры нормального распределения.

Относительная доля испытаний, приводящих к значениям, лежащим за пределами установленных границ

Определяется количество соли в серии проб, каждая из которых содержит по 100 см³ раствора. В 30% случаев содержание соли превышает 10,8 г, а в 20% случаев оно составляет менее 8,6 г. Вычислить среднее значение μ и среднеквадратичное отклонение σ в предположении, что имеет место нормальное распределение. Указать симметричный (относительно среднего значения) интервал, в пределах которого окажутся 90% всех проб. Найти границы интервала, определенные условием, что число проб с содержанием соли, меньшим нижней границы, составляет 1%, а число проб с содержанием соли больше верхней границы составляет 0,1%.

Решение

Функция распределения

$$F(x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (2.3.1)$$

дает относительную долю значений случайной величины, для которых $x \leq x_0$. Чтобы перейти к стандартному нормальному распределению и воспользоваться

табл. П. II, произведем замену переменных

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}; \quad (2.3.2)$$

тогда получим из (2.3.1)

$$\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x_0 - \mu}{\sigma}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz. \quad (2.3.3)$$

Учитывая симметрию нормального распределения, находим из табл. П. II

$$0,70 = \Phi(0,524), \quad 0,20 = 1 - 0,80 = 1 - \Phi(0,842) = \Phi(-0,842). \quad (2.3.4)$$

Подставляя в (2.3.2) найденные значения

$$z_1 = 0,524, \quad z_2 = -0,842$$

и соответствующие им значения

$$x_1 = 10,8, \quad x_2 = 8,6,$$

получаем два уравнения

$$z_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma} \quad (i = 1, 2), \quad (2.3.5)$$

или, после преобразования и подстановки численных значений,

$$0,524\sigma + \mu = 10,8, \quad -0,842\sigma + \mu = 8,6. \quad (2.3.6)$$

Отсюда для искоемых параметров имеем

$$\mu = \frac{10,8 \cdot 0,842 + 8,6 \cdot 0,524}{1,366} = 9,956, \quad (2.3.7)$$

$$\sigma = \frac{2,2}{1,366} = 1,611. \quad (2.3.8)$$

Чтобы определить границы симметричного интервала, в пределах которого окажутся 90% всех проб, нам следует вычислить значения z_u , z_0 , удовлетворяющие равенствам

$$\Phi(z_u) = 0,05, \quad \Phi(z_0) = 0,95. \quad (2.3.9)$$

Для определения значения z_u учтем симметрию функции плотности вероятности и, используя соотношение (2.2.10), получим

$$\Phi(z_u) = 1 - \Phi(-z_u) = 0,05, \quad (2.3.10)$$

т. е.

$$\Phi(-z_u) = 1 - 0,05 = 0,95 = \Phi(z_0). \quad (2.3.11)$$

Из табл. П. II посредством интерполяции находим

$$z_0 = 1,645. \quad (2.3.12)$$

Следовательно,

$$z_u = -1,645.$$

Преобразуя (2.3.5), получаем

$$x_0 = \mu + \sigma z_0, \quad x_u = \mu + \sigma z_u, \quad (2.3.13)$$

откуда для искомым границ имеем

$$x_0 = 9,956 + 1,611 \cdot 1,645 = 12,606,$$

$$x_u = 9,956 - 1,611 \cdot 1,645 = 7,306.$$

Таким образом, в 90% всех проб содержание соли лежит в пределах от 7,306 до 12,606 г.

Для определения $\Phi(z_u) = 0,01$ мы должны отыскать в табл. П. II значение, соответствующее $\Phi(-z_u) = 0,99$. Это дает $z_u = -2,326$, откуда $x_u = 6,205$. Следовательно, в 1% всех проб содержится менее 6,205 г соли. Аналогично для $\Phi(z_0) = 0,999$ находим из табл. П. II, что $z_0 = 3,1$, и получаем $x_0 = 14,950$.

Это означает, что в случае нормального распределения 0,1% всех проб содержит свыше 14,950 г соли.

2.4. Доверительные интервалы

Из партии изделий отбирается 10 элементов, измерение которых дает следующие результаты:

$$x = \{5,75 \text{ см}; 5,71 \text{ см}; 5,79 \text{ см}; 5,81 \text{ см}; 5,72 \text{ см}; 5,76 \text{ см}; 5,73 \text{ см}; 5,71 \text{ см}; 5,74 \text{ см}; 5,73 \text{ см}\}.$$

Определить доверительные интервалы для среднего значения μ и среднеквадратичного отклонения σ , предполагая, что размеры изделий в партии распределены нормально. Требуемая доверительная вероятность составляет 90%. Определить границы, если надежность составляет 99%.

Решение

Определим сначала выборочное среднее значение

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{57,45}{10} \text{ см} = 5,745 \text{ см}. \quad (2.4.1)$$

Эмпирический стандарт находится по формуле

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{0,01005}{9}} \text{ см} = 0,033 \text{ см}. \quad (2.4.2)$$

Для доверительного интервала параметра μ , используя t -распределение Стьюдента, получаем, согласно (2.20),

$$|\bar{x} - \mu| = t(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (2.4.3)$$

Здесь $t(n-1)$ означает t как функция $(n-1)$.

В случае когда требуемая надежность составляет 90%, находим по табл. П. III (см. приложения)

$$t(9) = 1,83.$$

Тогда из (2.4.3) следует

$$|\bar{x} - \mu| = 1,83 \cdot \frac{0,033}{\sqrt{10}} \text{ см} = 0,019 \text{ см}. \quad (2.4.4)$$

Таким образом, с надежностью 90% среднее значение лежит в пределах доверительного интервала

$$5,726 \text{ см} < \mu < 5,764 \text{ см}. \quad (2.4.5)$$

Если надежность должна составлять 99%, то по табл. П. III находим

$$t(9) = 3,25.$$

В этом случае имеем

$$|\bar{x} - \mu| = 3,25 \cdot \frac{0,033}{\sqrt{10}} \text{ см} = 0,034 \text{ см.} \quad (2.4.6)$$

Следовательно, среднее значение с надежностью, равной 99%, заключено в доверительном интервале

$$5,711 \text{ см} < \mu < 5,779 \text{ см.} \quad (2.4.7)$$

Если гипотеза $\mu = 5,745$ см справедлива, то при большом числе контрольных выборок, каждая из которых состоит из 10 испытаний, выборочное среднее в 99% случаев будет лежать внутри интервала (2.4.7). Вероятность того, что в серии из 10 испытаний будет получено среднее значение, лежащее вне доверительного интервала (2.4.7), составляет 1% (ошибка первого рода). С другой стороны, следует иметь в виду, что в случае доверительного интервала (2.4.5) 10% всех контрольных серий будут давать выборочное среднее, лежащее за пределами границ доверительного интервала (если справедлива гипотеза $\mu = 5,745$ см):

Доверительный интервал для среднеквадратичного отклонения в случае, когда надежность равна 90%, находим с помощью табл. П. IV

$$L_1 = 0,78, \quad L_2 = 1,47.$$

Подставляя эти значения в соотношение

$$sL_1 < \sigma < sL_2, \quad (2.4.8)$$

определяющее доверительный интервал для среднеквадратичного отклонения, и пользуясь (2.4.2), получаем

$$0,033 \cdot 0,78 \text{ см} < \sigma < 0,033 \cdot 1,47 \text{ см.}$$

Отсюда для искомого доверительного интервала имеем

$$0,026 \text{ см} < \sigma < 0,049 \text{ см.} \quad (2.4.9)$$

Если требуемая надежность составляет 99%, то по табл. П. IV

$$L_1 = 0,64, \quad L_2 = 2,08,$$

откуда на основании (2.4.8) получаем

$$0,021 \text{ см} < \sigma < 0,069 \text{ см.}$$

2.5*. Уровень значимости при заданной длине доверительного интервала

При химическом анализе медной руды по выборке объемом $n = 21$ получено среднее процентное содержание меди $\bar{x} = 3,31\%$. Вычисление эмпирического стандарта дало величину $s = 0,70\%$. С какой надежностью определяются параметры μ и σ нормально распределенной генеральной совокупности, если длина доверительного интервала среднего значения μ и длина доверительного интервала среднеквадратичного отклонения σ должны составлять соответственно 0,6 и 0,5%?

Решение

Среднее значение μ нормального распределения и выборочное среднее \bar{x} с уровнем значимости α связаны соотношением

$$|\bar{x} - \mu| \leq t_{\alpha}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (2.5.1)$$

Вследствие этого доверительный интервал среднего значения имеет длину

$$\Delta l_{\mu} = 2 |\bar{x} - \mu| = 2 t_{\alpha}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (2.5.2)$$

Для t -распределения Стьюдента получаем из (2.5.2) значения функции $t(n-1)$:

$$t(n-1) = \frac{\Delta l_{\mu}}{2s} \sqrt{n}. \quad (2.5.3)$$

Подставляя заданные числовые значения, имеем

$$t(20) = \frac{0,6}{2 \cdot 0,7} \sqrt{21} = 1,96. \quad (2.5.4)$$

С помощью табл. П. III (см. приложения) находим посредством интерполяции, что значению (2.5.4) соответствует надежность

$$1 - \alpha = 93,2\%.$$

Следовательно, среднее значение μ с надежностью 93,2% лежит в доверительном интервале $3,01\% < \mu < 3,61\%$.

Среднеквадратичное отклонение лежит в пределах

$$L_1 s < \sigma < L_2 s. \quad (2.5.5)$$

Поэтому доверительный интервал среднеквадратичного отклонения имеет длину

$$\Delta l_{\sigma} = (L_2 - L_1) s.$$

Отсюда находим разность коэффициентов L_1 и L_2 :

$$\Delta L(n-1) = L_2 - L_1 = \frac{\Delta l_{\sigma}}{s}. \quad (2.5.6)$$

В рассматриваемом случае имеем

$$\Delta L(n-1) = L_2 - L_1 = \frac{0,5}{0,7} = 0,71.$$

Используя табл. П. IV, посредством интерполяции находим, что величина

$$L(20) = 0,71$$

соответствует надежности

$$1 - \alpha = P = 97,9\%.$$

Интерполируя, находим для этого значения коэффициенты L_1 и L_2 и получаем с помощью табл. П. IV

$$L_1 = 0,76, \quad L_2 = 1,47.$$

Отсюда следует, что с надежностью 97,9% параметр σ лежит в пределах доверительного интервала

$$0,53\% < \sigma < 1,03\%.$$

2.6*. Экстраполяция статистических оценок при изменившихся условиях испытания

При исследовании космических лучей с помощью измерительного зонда автоматически регистрируется число разрядов в газе. Отдельные измерения каждый раз проводятся в течение 5 мин. При этом получены результаты, приведенные в табл. 3. Распределение аппроксимируется нормальным законом. Какие значения получатся для среднего числа разрядов и для среднее квадратичного отклонения в пересчете на а) 5 мин, б) 1 мин, в) 1 ч? Какова длина доверительных интервалов? Уровень значимости α равен 0,01.

Таблица 3

Число разрядов при исследовании космических лучей

| I Порядковый номер интервала времени i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| II Число разрядов x_i | 17 | 14 | 19 | 19 | 17 | 22 | 19 | 13 | 22 | 18 | 16 | 20 |

Решение

Вычислим сначала среднее число разрядов, происходящих в течение 5 мин. Имеем

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{216}{12} = 18,0. \quad (2.6.1)$$

Таким образом, в течение 5 мин происходит в среднем 18,0 разрядов. Для выборочного среднее квадратичного отклонения, отнесенного к интервалу в 5 мин, получаем

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{86}{11}} = 2,80. \quad (2.6.2)$$

Согласно табл. П.III при $\alpha = 0,01$ имеем

$$t(n-1) = t(11) = 3,11.$$

Используя (2.6.2), находим отсюда

$$\frac{t(n-1)s}{\sqrt{n}} = \frac{3,11 \cdot 2,80}{\sqrt{12}} = 2,51. \quad (2.6.3)$$

Следовательно, для промежутка времени в 5 мин с надежностью, равной 99%, среднее значение числа разрядов лежит в доверительном интервале

$$15,49 < \mu < 20,51. \quad (2.6.4)$$

Оценим теперь доверительный интервал для среднего числа разрядов в случае, когда длительность измерения равна 1 мин. При этом должны наблюдаться относительно большие колебания, поскольку отдельные отклонения сглаживаются при их суммировании по большим промежуткам времени. С помощью соотношения

$$x_i = \sum_{j=1}^m x_{ij} \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.6.5)$$

приведенные в табл. 3 числа, характеризующие число разрядов за 5 мин, можно представить в виде суммы по $m=5$ измерениям, каждое из которых проводилось в течение 1 мин. Значения случайной величины x_{ij} нам не известны; однако нам известно среднее значение

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij} = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{m} \bar{x}. \quad (2.6.6)$$

В рассматриваемом случае получаем, что среднее число разрядов за 1 мин равно

$$\bar{x}_{ij} = \frac{\bar{x}}{m} = \frac{18,0}{5} = 3,6.$$

Введем определение

$$\bar{x}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_{ij} = \frac{x_i}{m} \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.6.7)$$

Если мы представим себе, что каждое из $n=12$ измерений разбито на $m=5$ измерений, отнесенных к одной минуте, то величины

$$\bar{x}_i = \frac{x_i}{m} = \frac{x_i}{5}$$

являются средними выборочными значениями для этих $n=12$ выборок, каждая из которых имеет объем $m=5$. При этом каждая выборка состоит из измерений, выполненных за промежуток времени, равный 1 мин. Используя средние значения, отнесенные к интервалу в 1 мин, можно записать эмпирический стандарт для чисел разрядов $x_i = m\bar{x}_i$ за промежуток времени в m минут в виде

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{m^2}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x}_{ij})^2. \quad (2.6.8)$$

Определим эмпирический стандарт отнесенных к 1 мин средних значений $\bar{x}_i = x_i/m$ следующим образом:

$$s_{\bar{x}_i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x}_{ij})^2}. \quad (2.6.9)$$

Эту величину следует отличать от эмпирического стандарта s для $m=5$ (в минутах), численное значение которого определяется формулой (2.6.2), куда были подставлены экспериментальные данные из табл. 3. Эти две величины в соответствии с (2.6.8) и (2.6.9) связаны соотношением

$$s_{\bar{x}_i}^2 = \frac{s^2}{m^2}. \quad (2.6.10)$$

Согласно теории, изложенной в введении, выборочные средние значения \bar{x} для серии выборок объемом m , взятых из нормально распределенной генеральной совокупности, распределены по нормальному закону, параметры которого связаны с параметрами генеральной совокупности формулами

$$\mu_{\bar{x}} = \mu_x, \quad \sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{m}}. \quad (2.6.11)$$

Пользуясь формулами (2.6.11), запишем среднеквадратичное отклонение для числа разрядов x_{ij} в течение 1 мин:

$$\sigma_{x_{ij}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{1}{mn} (x_{ij} - \bar{x}_{ij})^2 = \sqrt{m} \sigma_{x_i}. \quad (2.6.12)$$

На основании этого имеем с учетом (2.6.10)

$$s_{x_{ij}} = \sqrt{m} s_{x_i} = \frac{s}{\sqrt{m}}. \quad (2.6.13)$$

Подставляя s из (2.6.2) и $m=5$, получаем для эмпирического стандарта числа разрядов за 1 мин

$$s_{x_{ij}} = \frac{2,80}{\sqrt{5}} = 1,252.$$

Отсюда следует, что

$$t(n-1) \frac{s_{x_{ij}}}{\sqrt{n}} = 3,11 \cdot \frac{1,252}{\sqrt{12}} = 1,12.$$

Таким образом, среднее значение числа разрядов в 1 мин заключено в доверительном интервале

$$2,48 < \mu_{x_{ij}} < 4,72.$$

Чтобы найти среднее число разрядов и доверительный интервал, отнесенные к промежутку времени наблюдения длительностью в 1 ч, полагаем просто $m=5/60=1/12$. Из (2.6.6) следует, что среднее число разрядов в 1 ч равно

$$\mu_0 = \frac{1}{m} \mu, \quad \text{т. е. } \mu_0 = 12 \cdot 18,0 = 216,0.$$

С помощью (2.6.13) находим среднеквадратичное отклонение

$$s_0 = \frac{s}{\sqrt{m}} = \sqrt{12} \cdot 2,80 = 9,699,$$

откуда следует

$$t(n-1) \cdot \frac{s_0}{\sqrt{n}} = \frac{3,11 \cdot 9,699}{\sqrt{12}} = 8,71.$$

В результате для доверительного интервала получаем

$$207,29 < \mu_0 < 224,71.$$

Для определения доверительных интервалов среднеквадратичных отклонений по табл. П.IV (см. приложения) находим $L_1=0,67$, $L_2=1,90$. Используя эти значения, получаем для времени наблюдения 5 мин

$$1,87 < \sigma < 5,32;$$

для 1 мин

$$0,84 < \sigma_{x_{ij}} < 2,38$$

и для измерения в течение 1 ч

$$6,50 < \sigma_0 < 18,43.$$

Упражнения

- У.2.1. При измерении температуры θ трех плавильных печей получены следующие значения: θ (в $^{\circ}\text{C}$) = {880, 920, 750}. Вычислить среднее значение и среднеквадратичное отклонение.
- У.2.2. При измерении длины партии изготовленных штифтов получены следующие значения (в см): 1,25; 1,27; 1,22; 1,26; 1,25; 1,29; 1,21. Определить выборочное среднее значение и эмпирический стандарт для этой выборки.
- У.2.3. В серии измерений содержания соли в морской воде среднее значение и среднеквадратичное отклонение оказались равными соответственно $\mu=1,85\%$ и $\sigma=0,15\%$. Измерения распределены по нормальному закону. Какова вероятность получения пробы с содержанием соли менее 1,5%?
- У.2.4. При исследовании содержания углерода в промышленном газе получено среднее значение 2,4%. Найти среднеквадратичное отклонение нормального распределения, если в 75% случаев отклонения от среднего значения составляют менее 10% его величины.
- У.2.5. Чему равна вероятность того, что при нормальном распределении будет получено значение, лежащее за пределами интервала $\mu \pm 3\sigma$?
- У.2.6. При измерении напряжения сухих батарей в 10% всех случаев получается значение, превышающее 4,5 В. В то же время 15% всех батарей имеют напряжение менее 4,2 В. Вычислить среднее значение и среднеквадратичное отклонение, предполагая, что имеет место нормальное распределение. Какова вероятность того, что будет обнаружена батарея с напряжением а) менее 4 В, б) более 4,7 В?
- У.2.7. При проведении серии измерений в 25% всех случаев получается значение, превышающее 9, и в 40% случаев — превышающее 7. Вычислить среднее значение и среднеквадратичное отклонение нормального распределения. В пределах какого симметричного интервала лежат 99% всех значений?
- У.2.8. Из серии цилиндров берутся три пробных образца и измеряется их диаметр; при этом получают следующие значения: $d_1=8,18$ см, $d_2=7,88$ см и $d_3=7,94$ см. Определить выборочное среднее и эмпирический стандарт данной выборки. Чему равны доверительные границы среднего значения, если требуемая надежность составляет а) 90% и б) 99%?
- У.2.9. При изготовлении легированных сталей измеряется процентное содержание углерода в различных пробах. При этом получены следующие значения: x (в %) = {0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40; 0,43}. Найти выборочное среднее значение и эмпирический стандарт для данной выборки. Чему равны доверительные границы среднего значения и среднеквадратичного отклонения при надежности, равной а) 99%, б) 90%?
- У.2.10. Выборка объемом $n=60$ дает выборочное среднее $\bar{x}=14,51$ и эмпирический стандарт $s=0,68$. Определить доверительные интервалы для параметров μ и σ нормального распределения, если требуемая надежность составляет 90%, 95% и 99%.
- У.2.11*. Для исследования содержания марганца в высококачественном пудлинговом железе сделана выборка объемом $n=5$. При этом получено выборочное среднее $\bar{x}=4,53\%$ и эмпирический стандарт $s=0,40\%$. С какой надежностью можно принять гипотезу, согласно которой содержание марганца в среднем превышает 4%, а среднеквадратичное отклонение составляет менее 1%?
- У.2.12*. Для контроля содержания алюминия при кокильном литье из каждой из 4 одинаковых изложниц взято по 5 проб. Для отдельных

изложниц средние значения по соответствующим 5 пробам оказались равными: $\bar{x}_1 = 54,6\%$, $\bar{x}_2 = 52,4\%$, $\bar{x}_3 = 53,5\%$, $\bar{x}_4 = 55,1\%$. Определить средний стандарт для одной пробы и доверительный интервал для среднего значения одной пробы при допустимой ошибке, равной 1%.

У.2.13*. При измерении электрического сопротивления 10 отрезков проволоки длиной $l = 8$ м каждый получены следующие значения в миллиомах: 235, 242, 237, 243, 240, 240, 242, 239, 238, 244. Вычислить среднее значение и среднеквадратичное отклонение сопротивления для проводников длиной 1 м. Какие доверительные интервалы получаются при допустимой ошибке 1%?

§ 3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ.

ПРОВЕРКА РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (χ^2 -КРИТЕРИЙ) И НОРМАЛЬНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (λ -КРИТЕРИЙ).

ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ ОБ ИЗМЕНЕНИИ

ГЕНЕРАЛЬНОЙ СОВОКУПНОСТИ (t -КРИТЕРИЙ И F -КРИТЕРИЙ)

Введение

Если на основании эмпирических данных принимается определенный закон распределения, то *критерий согласия* (χ^2 -критерий) дает возможность проверить выдвинутую гипотезу. Имеющаяся выборка подразделяется на n разрядов. Пусть k_i и φ_i обозначают соответственно число измеренных значений (частоту) в каком-либо разряде и частоту, ожидаемую для этого разряда на основании принятого теоретического закона распределения.

При этом выполняется соотношение $\sum_{i=1}^n k_i = N$. Если имеющиеся эмпирические данные подтверждают гипотезу о справедливости принятого теоретического распределения, то согласно χ^2 -критерию должно выполняться неравенство

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i} < \chi^2_{\alpha}(f) \quad (3.1)$$

В табл. П.V (см. приложения) приведены значения величины $\chi^2_{\alpha}(f)$ для различного числа степеней свободы f и различных уровней значимости α . Число степеней свободы f равно числу разрядов, уменьшенному на число неизвестных параметров теоретического распределения, подлежащих определению по данным выборки. В общем случае размеры разрядов должны быть достаточно большими, чтобы в каждом из них было от 5 до 10 элементов.

Пример 8

Если χ^2 -критерий применяется для проверки *нормальности распределения*, то должны совпасть эмпирические и теоретические значения таких величин, как полное число измерений, среднее значение и среднеквадратичное отклонение. Следовательно, число степеней свободы на три меньше числа разрядов.

Для проверки нормальности распределения Колмогоров предложил специальный критерий, получивший название *λ -критерия*. Пусть h_i есть доля числа измерений в интервале

$$x_i - \Delta x_i \leq x < x_i + \Delta x_i.$$

Тогда относительное число измеренных значений, удовлетворяющих условию $x < x_i + \Delta x_i$, равно

$$P(x < x_i + \Delta x_i) = F_i = \sum_{j < i} h_j = \sum_{j < i} \frac{k_j}{N}. \quad (3.2)$$

Теоретическая вероятность F_i^* получается из стандартного нормального распределения [см. (2.9)]

$$F_i^* = F^*(x_i + \Delta x_i) = \Phi\left(\frac{x_i + \Delta x_i - \mu}{\sigma}\right). \quad (3.3)$$

При применении λ -критерия определяют величину

$$\lambda = \sqrt{N} \max_i |F_i^* - F_i|. \quad (3.4)$$

Если эмпирические данные подчиняются нормальному закону распределения, то при заданном уровне значимости α существует число λ_α , такое, что должно выполняться условие

$$\lambda < \lambda_\alpha. \quad \text{В табл. П. VI (см. приложения) приведены значения}$$

λ_α для различных вероятностей риска (уровней значимости) α .

Проверка и сравнение параметров двух выборок позволяет установить, связано ли расхождение этих параметров с изменением генеральной совокупности за время между двумя выборками или же оно обусловлено статистическими факторами, т. е. может быть объяснено случайными отклонениями.

Для проверки средних значений применяется *t-критерий согласия*. Если выполняется неравенство

$$|t| = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{n_1 + n_2} n_1 n_2} > t_\alpha, \quad (3.5)$$

то расхождение средних значений для двух выборок $S_1(n_1; \bar{x}_1, s_1)$ и $S_2(n_2; \bar{x}_2, s_2)$ с вероятностью ошибки α приписывается изменению условий испытаний. Значения t_α берутся из табл. П. III для t -распределения Стьюдента. В противном случае $|t| < t_\alpha$ гипотезу о случайном расхождении нельзя отклонить на основании сравнения средних значений. Тогда следует произвести дополнительно исследование дисперсий.

Во многих случаях изменение генеральной совокупности (например, улучшение качества готовой продукции) заключается не в изменении среднего значения, а в уменьшении разброса; применение F -критерия Фишера, основанного на сравнении дисперсий, позволяет установить, произошло ли изменение генеральной совокупности или наблюдаемое различие обусловлено статистическими отклонениями. Рассмотрим отношение двух эмпирических дисперсий s_1^2 и s_2^2 , построенное таким образом, чтобы меньшая из дисперсий стояла в знаменателе. Считают, что расхождение обеих величин с уровнем значимости α связано с изменением генеральной совокупности, если выполняется неравенство

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} > F_\alpha(f_1, f_2) > 1 \quad (3.6)$$

Здесь $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ обозначают число степеней свободы каждой из выборок. В табл. П. VII (см. приложения) приведены предельные значения $F_\alpha(f_1, f_2)$ для различных вероятностей ошибки.

Задачи

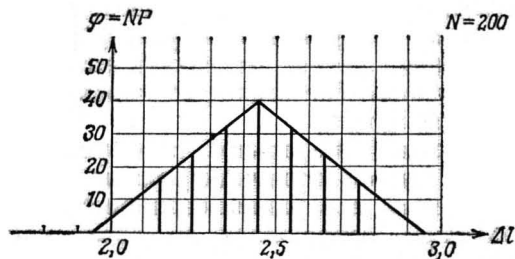
3.1. Применение критерия согласия (χ^2 -критерия) к распределению специального вида

При исследовании удлинения стеклянных волокон при разрыве получены результаты, приведенные в табл. 4а.

Таблица 4а

| Разрывное удлинение стеклянных волокон (длина волокон $l = 100$ см) | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| I Порядковый номер i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| II Разрывное удлинение $\Delta l \pm 0,05$ см | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 | 2,9 |
| III Число волокон k_i | 2 | 14 | 20 | 25 | 36 | 37 | 28 | 20 | 12 | 6 |

Требуется установить, можно ли рассматривать данное распределение как линейное в соответствии с фиг. 6. Уровень значимости доверительной оценки не должен превышать 0,01, иными словами, надежность должна быть более 99%.



Фиг. 6. Удлинение стеклянных волокон при разрыве (зависимость ожидаемой частоты φ от разрывного удлинения Δl).

Решение

Применим χ^2 -критерий согласия. Полное число волокон равно

$$\sum_{i=1}^n k_i = N = 200.$$

Чтобы получить достаточно большую частоту в каждом разряде, объединим разряды 1 и 2 в один разряд. Аналогично поступим с разрядами 9 и 10. Вероятности P_i , получающиеся согласно принятому закону распределения, приведены в табл. 46, строка IV. Ожидаемые значения частот φ_i получаются из них умножением на $N=200$ (строка V). В строке VI еще раз приведены измеренные значения k_i с учетом измененного разбиения на разряды.

Таблица 46

| | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| I Порядковый номер i | 1/2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9/10 |
| IV Вероятность P_i | 0,08 | 0,10 | 0,14 | 0,18 | 0,18 | 0,14 | 0,10 | 0,08 |
| V $\varphi_i = NP_i$ | 16 | 20 | 28 | 36 | 36 | 28 | 20 | 16 |
| VI Эмпирические частоты k_i | 16 | 20 | 25 | 36 | 37 | 28 | 20 | 18 |
| VII $\frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i}$ | 0 | 0 | 0,32 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,25 |

Отдельные слагаемые суммы

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(k_i - \varphi_i)^2}{\varphi_i} = \sum_i \frac{(k_i - NP_i)^2}{NP_i}$$

представлены в строке VII. Суммируя их, получаем

$$\chi^2 = 0,60.$$

В качестве числа степеней свободы мы должны подставить величину $f = n - 2 = 6$. По табл. П.V (см. приложения) находим при уровне значимости 0,01

$$\chi_{0,01}^2(6) = 0,872.$$

Сопоставляя это с вычисленным значением, имеем

$$\chi^2 = 0,60 < 0,872 = \chi_{0,01}^2(6).$$

Таким образом, если объединить крайние разряды указанным выше способом, чтобы обеспечить выполнение требований к числу элементов в каждом разряде, то гипотезу о линейном распределении можно считать согласующейся с опытом. Если же крайние разряды $i=1$ и $i=10$ рассматривать отдельно от соседних разрядов, то на основании χ^2 -критерия имеем $\chi^2 = 2,68 > 1,65 = \chi_{0,01}^2(8)$.

В соответствии с этим из-за крайних искажений гипотезу о линейности распределения следовало бы отклонить.

Результат применения критерия можно резюмировать следующим образом: если исключить граничные области, для которых вследствие ограниченности числа измерений нельзя сделать точной оценки, то гипотезу о линейности распределения, которой отвечает фиг. 6, следует считать согласующейся с имеющимся статистическим материалом.

3.2*. Применение λ -критерия для проверки выборки большого объема на нормальность распределения

Из набора шаров берется выборка большого объема. Требуемая величина диаметра шаров составляет $x_0 = 20,00$ мм. При автоматической сортировке и подсчете шаров получены результаты, приведенные в табл. 5а. Установить,

Таблица 5а

Распределение диаметров в наборе шаров

| I Разряд i | II Диаметр, мм $x_i \pm 0,01$ | III Отклонения от заданного значения, мм $(x_i - x_0) \pm 0,01$ | IV Частота k_i |
|--------------------|-------------------------------------|--|------------------------|
| 1 | 19,90 | -0,10 | 0 |
| 2 | 19,92 | -0,08 | 1 |
| 3 | 19,94 | -0,06 | 2 |
| 4 | 19,96 | -0,04 | 5 |
| 5 | 19,98 | -0,02 | 14 |
| 6 | 20,00 | 0 | 24 |
| 7 | 20,02 | 0,02 | 28 |
| 8 | 20,04 | 0,04 | 23 |
| 9 | 20,06 | 0,06 | 16 |
| 10 | 20,08 | 0,08 | 6 |
| 11 | 20,10 | 0,10 | 1 |
| 12 | 20,12 | 0,12 | 0 |

можно ли считать данное распределение нормальным, и вычислить доверительные интервалы для среднего значения и среднеквадратичного отклонения, если требуемая доверительная вероятность (надежность) оценки составляет 99%.

Решение

Полное число подвергнутых проверке шаров составляет, согласно табл. 5а,

$$N = \sum_{i=1}^n k_i = \sum_{i=1}^{12} k_i = 120.$$

Определим сначала выборочное среднее значение

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n k_i x_i = \sum_{i=1}^n \frac{k_i x_i}{N}.$$

С этой целью умножим указанное в столбце III для каждого разряда отклонение $x_i - x_0$ на частоту k_i (столбец IV). Результат приведен в табл. 5б, столбец V. Просуммируем произведения, стоящие в столбце V, и разделим на полное число испытаний $N = 120$. В результате получим

$$\sum_{i=1}^{12} \frac{k_i (x_i - x_0)}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n k_i (x_i - x_0) = \bar{x} - x_0.$$

Таблица 5б

| I i | IV k_i | V $(x_i - x_0) k_i$, мм | VI $x_i - \bar{x}$, мм | VII $(x_i - \bar{x})^2 k_i$, мм ² |
|----------|-------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| 1 | 0 | 0 | 0,1195 | 0 |
| 2 | 1 | -0,08 | 0,0995 | 0,0099 |
| 3 | 2 | -0,12 | 0,0795 | 0,0126 |
| 4 | 5 | -0,20 | 0,0595 | 0,0177 |
| 5 | 14 | -0,28 | 0,0395 | 0,0218 |
| 6 | 24 | 0 | 0,0195 | 0,0091 |
| 7 | 28 | 0,56 | -0,0005 | 0,0000 |
| 8 | 23 | 0,92 | -0,0205 | 0,0097 |
| 9 | 16 | 0,96 | -0,0405 | 0,0262 |
| 10 | 6 | 0,48 | -0,0605 | 0,0220 |
| 11 | 1 | 0,10 | -0,0805 | 0,0065 |
| 12 | 0 | 0 | -0,1005 | 0 |

Подставляя заданные числа, находим

$$\bar{x} - x_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n k_i (x_i - x_0) = \frac{2,34}{120} \text{ мм} = 0,0195 \text{ мм}.$$

Это означает, что среднее значение

$$\bar{x} = x_0 + 0,0195 \text{ мм} = 20,0195 \text{ мм}$$

почти на 0,02 мм отклоняется от заданной величины 20,0 мм. Для определения эмпирического стандарта s сначала вычислим разность между средним по разряду x_i и выборочным средним \bar{x} (столбец VI), возведем эти разности в квадрат и полученные значения умножим на стоящие в столбце IV частоты k_i .

Полученные результаты помещены в столбце VII. Суммируя, получаем

$$\sum_{i=1}^{12} k_i (x_i - \bar{x})^2 = 0,1355 \text{ мм}^2,$$

откуда для искомого эмпирического стандарта имеем

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{12} k_i (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{0,1355}{119}} \text{ мм} = 0,0337 \text{ мм}.$$

Доверительный интервал среднего значения при заданном уровне значимости $\alpha = 0,01$ определяется величиной

$$|\bar{x} - \mu| = t(119) \cdot \frac{s}{\sqrt{120}} = 2,62 \frac{0,0337}{10,95} \text{ мм} = 0,00807 \text{ мм}.$$

Следовательно, среднее значение заключено в интервале

$$20,011 \text{ мм} < \mu < 20,028 \text{ мм}.$$

Для определения доверительного интервала среднеквадратичного отклонения находим по табл. П.IV

$$L_1 = 0,87, \quad L_2 = 1,17.$$

На основании соотношения $L_1 s < \sigma < L_2 s$ отсюда следует

$$0,87 \cdot 0,0337 \text{ мм} < \sigma < 1,17 \cdot 0,0337 \text{ мм}.$$

Окончательно имеем

$$0,0293 \text{ мм} < \sigma < 0,0395 \text{ мм}.$$

Несмотря на большое число испытаний ($N = 120$), длина доверительного интервала составляет около $1/4$ величины эмпирического стандарта.

Для решения вопроса о том, можно ли данное распределение рассматривать как нормальное, нам следует в соответствии с λ -критерием Колмогорова выяснить, выполняется ли неравенство

$$\sqrt{N} \max |F_i - F_i^*| < \lambda_\alpha.$$

Здесь $F_i = F(x_i + \Delta x)$ обозначает измеренную, а $F_i^* = F^*(x_i + \Delta x)$ — теоретическую функцию распределения. Параметр λ_α берется из табл. П.VI (см. приложения). При заданном уровне значимости $0,01$ имеем $\lambda_\alpha = 0,44$.

Сначала определим значения теоретической функции распределения. С этой целью посредством преобразования

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

перейдем к стандартному нормальному распределению. При определении функции распределения нам следует относить значения к правой границе интервала. Следовательно, если $2\Delta x$ обозначает длину интервала, то определению подлежат величины

$$z_i = \frac{x_i + \Delta x - \mu}{\sigma}.$$

Используя найденные значения параметров

$$\mu = 20,0195 \text{ мм}, \quad \sigma = 0,0337 \text{ мм}$$

и значение $\Delta x = 0,01$ мм, получаем результаты, приведенные в табл. 5в,

Таблица 5в

| 1 | II | VIII | IX | X | XI | XII |
|-----|------------|-------|---------------------|------------------------------|-------|-----------------|
| i | x_i , мм | z_i | $F_i^* = \Phi(z_i)$ | $NF_i = \sum_{j \leq i} k_j$ | F_i | $ F_i - F_i^* $ |
| 1 | 19,90 | -3,25 | 0,001 | 0 | 0 | 0,001 |
| 2 | 19,92 | -2,66 | 0,004 | 1 | 0,008 | 0,004 |
| 3 | 19,94 | -1,07 | 0,019 | 3 | 0,025 | 0,006 |
| 4 | 19,96 | -1,46 | 0,072 | 8 | 0,067 | 0,005 |
| 5 | 19,98 | -0,87 | 0,192 | 22 | 0,183 | 0,009 |
| 6 | 20,00 | -0,28 | 0,390 | 46 | 0,383 | 0,007 |
| 7 | 20,02 | 0,31 | 0,622 | 74 | 0,617 | 0,005 |
| 8 | 20,04 | 0,90 | 0,816 | 97 | 0,808 | 0,008 |
| 9 | 20,06 | 1,50 | 0,933 | 113 | 0,942 | 0,009 |
| 10 | 20,08 | 2,09 | 0,982 | 119 | 0,992 | 0,010 |
| 11 | 20,10 | 2,69 | 0,996 | 120 | 1,000 | 0,004 |
| 12 | 20,12 | 3,28 | 0,999 | 120 | 1,000 | 0,001 |

столбец VIII. С помощью табл. П. II находим соответствующие значения стандартной нормальной функции распределения $F_i^* = \Phi(z_i)$ (столбец IX). В столбце X указаны величины

$$\sum_{j \leq i} k_j = NF_i,$$

определяемые с помощью табл. 5а, столбец IV; столбец XI содержит вычисленные с использованием этих величин значения измеренной функции распределения F_i . В столбце XII приведены абсолютные величины разностей между измеренными и вычисленными значениями функции распределения. Из последнего столбца находим

$$\max |F_i - F_i^*| = 0,010.$$

Отсюда следует

$$\sqrt{N} \max |F_i - F_i^*| = 10,95 \cdot 0,010 = 0,1095.$$

Полученное значение меньше заданной величины $\lambda_\alpha = \lambda_{0,01} = 0,44$. На основании этого рассмотренное распределение можно считать нормальным.

3.3. Критерий для сравнения средних значений нескольких выборок

Из латунной плавки берется выборка. Она дает следующие результаты для процентного содержания меди:

$$x_1 = \{63,6; 65,0; 64,1; 64,4; 63,3; 64,5; 65,7; 64,6\}.$$

Из следующей плавки также берется выборка; при этом процентное содержание меди составляет

$$x_2 = \{65,2; 63,9; 65,7; 64,4; 66,0; 64,8\}.$$

Нужно установить, является ли расхождение выборочных средних значений принципиальным (значимым) или же оно может быть объяснено случайными отклонениями. Требуемая надежность вывода 99%.

Решение

Будем предполагать, что обе выборки с объемом, равным соответственно n_1 и n_2 , выборочными средними \bar{x}_1 и \bar{x}_2 и эмпирическими стандартами s_1 и s_2 взяты из одной и той же нормально распределенной генеральной совокупности G . Вследствие этого при повторных выборках S_{1v} и S_{2v} выборочные средние \bar{x}_{1v} и \bar{x}_{2v} также должны быть распределены нормально. То же самое справедливо и для разностей

$$\bar{x}_v = \bar{x}_{1v} - \bar{x}_{2v}, \quad (3.3.1)$$

которые должны принадлежать нормально распределенной случайной величине со средним значением

$$\mu_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = 0.$$

Для дисперсии этого распределения имеем

$$\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}^2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{v=1}^m [(\bar{x}_{1v} - \bar{x}_{2v}) - (\mu_1 - \mu_2)]^2. \quad (3.3.2)$$

Преобразуя скобки и перемножая, находим

$$\begin{aligned} [(\bar{x}_{1v} - \bar{x}_{2v}) - (\mu_1 - \mu_2)]^2 &= [(\bar{x}_{1v} - \mu_1) - (\bar{x}_{2v} - \mu_2)]^2 = \\ &= (\bar{x}_{1v} - \mu_1)^2 + (\bar{x}_{2v} - \mu_2)^2 - 2(\bar{x}_{1v} - \mu_1)(\bar{x}_{2v} - \mu_2). \end{aligned}$$

Выборочные средние \bar{x}_{1v} и \bar{x}_{2v} не зависят друг от друга. То же справедливо и для разностей $\bar{x}_{1v} - \mu_1$ и $\bar{x}_{2v} - \mu_2$, иными словами, отклонения выборочных средних \bar{x}_{1v} и \bar{x}_{2v} от средних значений μ_1 и μ_2 также являются независимыми. Вследствие этого колебания выборочных средних около средних значений компенсируются, так что выполняется равенство

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{v=1}^m (\bar{x}_{1v} - \mu_1)(\bar{x}_{2v} - \mu_2) = 0$$

(см. § 4). Поэтому можно записать

$$\sigma_{\bar{x}_{1v} - \bar{x}_{2v}}^2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m-1} \sum_{v=1}^m [(\bar{x}_{1v} - \mu_1)^2 + (\bar{x}_{2v} - \mu_2)^2] = \sigma_1^2 + \sigma_2^2.$$

Используя формулу (2.13), связывающую эмпирический стандарт выборки объемом n со среднеквадратичным отклонением генеральной совокупности, получаем окончательно

$$\sigma_{\bar{x}_{1v} - \bar{x}_{2v}}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 = \sigma^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right). \quad (3.3.3)$$

Величина

$$Z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma \sqrt{1/n_1^2 + 1/n_2^2}} \quad (3.3.4)$$

подчиняется, следовательно, стандартному нормальному закону распределения. Далее, сумма

$$U = \frac{(n_1 - 1) s_1^2}{\sigma^2} + \frac{(n_2 - 1) s_2^2}{\sigma^2} \quad (3.3.5)$$

распределена по закону χ^2 , поскольку оба слагаемых удовлетворяют этому распределению.

Для числа степеней свободы этого распределения имеем

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2. \quad (3.3.6)$$

В результате для величины

$$t = \frac{Z}{\sqrt{U/f}} \quad (3.3.7)$$

получаем t -распределение Стьюдента с f степенями свободы. Подставляя (3.3.4)—(3.3.6) в (3.3.7), приходим к выражению

$$t(f) = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{n_1 + n_2} n_1 n_2}. \quad (3.3.8)$$

Для распределения с $f = n_1 + n_2 - 2 = 8 + 6 - 2 = 12$ степенями свободы при уровне значимости $\alpha = 0,01$ находим по табл. П. III

$$t_\alpha = t_{0,01} = 3,06.$$

Таким образом, если справедлива гипотеза о случайном расхождении параметров двух распределений, то вычисленная по формуле (3.3.8) величина $t(f)$ должна удовлетворять условию

$$t(f) < t_\alpha.$$

Используя заданные числа, получаем в рассматриваемом случае:

$$\bar{x}_1 = 64,4\%, \quad \bar{x}_2 = 65,0\%, \quad s_1^2 = 0,577, \quad s_2^2 = 0,628.$$

Отсюда следует

$$t(f) = \frac{0,6}{\sqrt{5 \cdot 0,628 + 7 \cdot 0,577}} \sqrt{\frac{12}{14}} = 1,43.$$

Таким образом, имеем

$$t(f) = 1,43 < 3,06 = t_{0,01},$$

т. е. t -критерий не позволяет с требуемой надежностью 99% принять гипотезу о том, что расхождения средних связаны с принципиальными различиями. Следовательно, отклонения могли возникнуть в рамках нормального рассеяния.

3.4. Критерий для сравнения выборочных дисперсий

Требуется установить, можно ли отнести две выборки, рассмотренные в задаче 3.3, к одному и тому же нормальному распределению на основании сравнения эмпирических дисперсий этих выборок. Допустимая степень риска составляет 1%.

Решение

Первая выборка имеет объем $n_1 = 8$, выборочное среднее $\bar{x}_1 = 64,4$ и выборочную дисперсию $s_1^2 = 0,577$. Для второй выборки с $n_2 = 6$ было получено $\bar{x}_2 = 65,0$, $s_2^2 = 0,628$. Выборочные средние не представляют интереса для F -критерия Фишера.

Для проверки гипотезы $\sigma_1 = \sigma_2$ построим отношение

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{0,628}{0,577} = 1,09.$$

Из табл. П. VII при уровне значимости $\alpha = 0,01$ для чисел степеней свободы $f_1 = n_1 - 1 = 7$ и $f_2 = n_2 - 1 = 5$ находим

$$F_{0,01}(5; 7) = 7,46.$$

Таким образом, имеем

$$F = 1,09 < F_{0,01}(5; 7) = 7,46.$$

Итак, гипотеза о принадлежности обеих выборок к одному и тому же нормальному распределению не может быть отклонена и на основании сравнения дисперсий.

3.5. Статистическое сравнение точности различных методов измерения

Многолетнее применение некоторой методики исследования наличия радиоактивного изотопа дает среднее значение 0,104%. Дисперсия составляет 0,017%. Вводится новая методика измерения, которая в 17 испытаниях дает такое же среднее значение, однако дисперсия при этом составляет 0,043%. Требуется установить, является ли это расхождение случайным или оно связано с тем, что вторая методика дает возможность осуществлять более точный анализ. Требуемый уровень значимости составляет менее 0,005.

Решение

Вычисляем отношение дисперсий

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \left(\frac{0,043}{0,017} \right)^2 = 6,40.$$

По табл. П. VII находим при уровне значимости $\alpha = 0,005$

$$F_{0,005}(16; \infty) = 1,64.$$

Таким образом, имеем $F > F_{0,005}$.

С вероятностью ошибки менее 0,5% можно утверждать, что новая методика измерения лучше отображает генеральную совокупность, т. е. позволяет получать более точные данные о содержании радиоактивного изотопа.

Упражнения

У.3.1. При изучении колебаний напряжения в электрической сети получены результаты, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Колебания напряжения

| Время суток | 0ч | 3ч | 6ч | 9ч | 12ч | 15ч | 18ч | 21ч |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Напряжение, В | 210 | 205 | 195 | 200 | 210 | 220 | 190 | 210 |

Установить, может ли это распределение при уровне значимости 0,10 рассматриваться как равномерное.

У.3.2. Исследование обрывов ленты машинами дает в течение одного дня для отдельных машин следующие значения:
14, 17, 15, 18, 17, 15, 18, 15, 14, 17.

Установить с помощью χ^2 -критерия, может ли это распределение рассматриваться как равномерное.

У.3.3. При определении твердости шлифовальных кругов получены результаты, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

Твердость шлифовальных кругов

| Твердость x по Шору | 11±1 | 13±1 | 15±1 | 17±1 | 19±1 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| Частота k | 41 | 48 | 51 | 53 | 57 |

а) Установить с помощью χ^2 -критерия, можно ли данное распределение рассматривать как равномерное; б) исследовать справедливость приближенного выражения $k = 2x + 20$; в) произвести аппроксимацию по методу наименьших квадратов и применить к результату χ^2 -критерий.

У.3.4*. Из партии изделий берется выборка объемом $n=41$. В табл. 8 приведены отклонения от заданного размера $x_0 = 10,0$ мм.

Таблица 8

Отклонения от заданного значения

| Разряд i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------------|------|------|------|----|-----|-----|-----|
| Разность ($\Delta \pm 0,05$), мм | -0,3 | -0,2 | -0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Частота k_i | 1 | 4 | 8 | 16 | 7 | 3 | 2 |

Установить, с какой степенью надежности данное распределение можно считать нормальным.

У.3.5*. Определение радиуса действия ионизирующего излучения приводит к среднему значению 6 см при эмпирическом стандарте, равном 1 см. Всего проведено 100 измерений, при этом получено распределение, представленное в табл. 9.

Таблица 9

Радиус действия ионизирующего излучения

| Радиус действия, см | < 4,5 | 5±0,5 | 6±0,5 | 7±0,5 | 8±0,5 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Частота, % | 10 | 20 | 30 | 25 | 15 |

Определить, можно ли данное распределение рассматривать как нормальное ($\alpha=0,20$).

- У.3.6. При изготовлении томпака-сплава взяты две выборки. Первая выборка состоит из 4 проб. Для содержания меди получено среднее значение $\bar{x}_1=71,4\%$, эмпирический стандарт составляет $s_1=1,6\%$. Вторая выборка, взятая через большой промежуток времени, состоит из 5 проб; при этом выборочное среднее равно $\bar{x}_2=74,3\%$, а эмпирический стандарт $s_2=1\%$. Выяснить, связано ли расхождение с изменением условий испытаний. Требуемая надежность оценки составляет 99%.
- У.3.7. Выборка объемом $n_1=26$ дает при измерении модуля упругости никелевых сталей выборочное среднее значение $\bar{x}_1=20\,462$ кгс/мм². Величина эмпирического стандарта оказалась равной $s_1=160$ кгс/мм². Для выборки объема $n_2=12$, взятой в более поздний момент времени, получены выборочное среднее $\bar{x}_2=20\,280$ кгс/мм² и стандарт $s_2=250$ кгс/мм². Вычислить уровень значимости, при котором это расхождение может быть объяснено случайными отклонениями в рамках нормального рассеяния.
- У.3.8. Сравниваются два способа измерения. Первый в 15 выборках дает среднее значение $\bar{x}_1=4,50$ и эмпирический стандарт $s_1=0,35$. Вторым в 21 выборке дает соответственно значения $\bar{x}_2=4,48$ и $s_2=0,87$. Определить, является ли расхождение средних случайным и можно ли считать точность обоих методов одинаковой. Уровень значимости составляет $\alpha=0,01$.
- У.3.9. Измерение температуры в различных точках стального цилиндра производится двумя способами. При первом способе измерения выполняются в 5 точках, при втором — в 9. Для средних значений в обоих случаях получается одинаковая величина, однако в первом случае стандарт оказывается равным $s_1=9,25^\circ\text{C}$, а во втором $s_2=2,15^\circ\text{C}$. Выяснить, являются ли эти расхождения случайными или же они вызваны принципиальными различиями.
- У.3.10. Для исследования уровня шума каждый час производится выборочное измерение. В 10 измерениях получено среднее значение 95 дб, среднеквадратичное отклонение равно 10 дб. Непрерывная запись уровня шума дает среднее значение 92,5 дб и среднеквадратичное отклонение 17 дб. Установить, находится ли расхождение в пределах статистических отклонений. Уровень значимости α составляет 0,01.

§ 4. КОРРЕЛЯЦИОННОЕ ИСЧИСЛЕНИЕ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ. МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ. ПРЯМАЯ РЕГРЕССИИ

Введение

Корреляционное исчисление изучает статистическую зависимость между двумя случайными величинами x и y , например влажностью воздуха и его давлением, уровнем шума и числом несчастных случаев на производстве, электрической проводимостью и числом ионизирующих столкновений в плазме и т.д. Если k_{ij} обозначает частоту появления пары значений x_i, y_j , то выражения

$$k_{ix} = \sum_j k_{ij} \quad \text{и} \quad k_{yj} = \sum_i k_{ij} \quad (4.1)$$

представляют частоту появления соответственно значения x_i и значения y_j . Полное число наблюдений равно

$$\sum_i k_{ix} = \sum_j k_{yj} = \sum_{ij} k_{ij} = n. \quad (4.1a)$$

Среднее значение и дисперсия случайных величин x и y определяются по формулам

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i k_{ix} x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_j k_{yj} y_j; \quad (4.2)$$

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i k_{ix} (x_i - \bar{x})^2, \quad s_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_j k_{yj} (y_j - \bar{y})^2. \quad (4.3)$$

Коэффициентом ковариации, или корреляционным моментом, распределения двух случайных величин x и y по определению называют величину

$$s_{xy} = \frac{\sum_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{n-1}. \quad (4.4)$$

Коэффициент ковариации s_{xy} может принимать и отрицательные значения.

Для аппроксимации измеренных значений x_i, y_i полиномом m -й степени

$$Y = \sum_{v=0}^m a_v x^v \quad (4.5)$$

применяют в простейшем случае метод наименьших квадратов Гаусса. Коэффициенты a_v определяются из условия, что сумма квадратов

$$\sum_i k_{yj} (Y_j - y_j)^2 = \sum_{i,j} k_{ij} \left(\sum_{v=0}^m a_v x_i^v - y_j \right)^2 \quad (4.6)$$

должна быть минимальной. Для этого должны выполняться $m+1$ условий

$$\frac{\partial}{\partial a_\mu} \sum_j k_{yj} (Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij} \left(\sum_{v=0}^m a_v x_i^v - y_j \right) x_i^\mu = 0$$

$$(\mu = 0, 1, \dots, m), \quad (4.7)$$

из которых следует система алгебраических уравнений

$$\sum_{v=0}^m \sum_{i,j} k_{ij} x_i^{v+\mu} a_v = \sum_{i,j} k_{ij} x_i^\mu y_j. \quad (4.8)$$

При приближенных вычислениях принято писать

$$[k_{ij}x_i^y y_j^y] = \sum_{i,j} k_{ij}x_i^y y_j^y, \quad [k_{ij}x_i^y] = \sum_{i,j} k_{ij}x_i^y, \quad [x_i^y] = \sum_i x_i^y. \quad (4.9)$$

Пользуясь этой системой записи, можно представить решение системы уравнений (4.8) в виде

$$a_v = \frac{\begin{vmatrix} [k_{ij}] & \dots & [k_{ij}x_i^{y-1}] & [k_{ij}y_j] & [k_{ij}x_i^{y+1}] & \dots & [k_{ij}x_i^m] \\ [k_{ij}x_i] & \dots & [k_{ij}x_i^y] & [k_{ij}x_j y_j] & [k_{ij}x_i^{y+2}] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+1}] \\ [k_{ij}x_i^2] & \dots & [k_{ij}x_i^{y+1}] & [k_{ij}x_i^2 y_j] & [k_{ij}x_i^{y+3}] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+2}] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ [k_{ij}x_i^m] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+v-1}] & [k_{ij}x_i^m y_j] & [k_{ij}x_i^{m+v+1}] & \dots & [k_{ij}x_i^{2m}] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} [k_{ij}] & \dots & [k_{ij}x_i^{y-1}] & [k_{ij}x_i^y] & \dots & [k_{ij}x_i^m] \\ [k_{ij}x_i] & \dots & [k_{ij}x_i^y] & [k_{ij}x_i^{y+1}] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+1}] \\ [k_{ij}x_i^2] & \dots & [k_{ij}x_i^{y+1}] & [k_{ij}x_i^{y+2}] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+2}] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ [k_{ij}x_i^m] & \dots & [k_{ij}x_i^{m+v-1}] & [k_{ij}x_i^{m+v}] & \dots & [k_{ij}x_i^{2m}] \end{vmatrix}}. \quad (4.10)$$

Вычисление коэффициентов a_v обычно является чрезвычайно длительным процессом и при приближениях высоких порядков его целесообразно осуществлять с помощью ЭВМ.

Обычно сначала пытаются аппроксимировать эмпирические данные прямой. При этом степень линейности зависимости между двумя случайными величинами x и y характеризуется коэффициентом корреляции

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{[k_{ij}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sqrt{[k_{ix}(x_i - \bar{x})^2][k_{jy}(y_j - \bar{y})^2]}}. \quad (4.11)$$

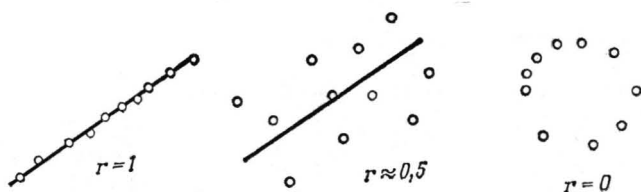
Его величина ограничена пределами

$$-1 \leq r \leq 1 \quad (4.12)$$

(см. У.4.11). В случае $|r|=1$ все измеренные значения x_i, y_j лежат на одной прямой, называемой *прямой регрессии*. Если $|r| < 1$ и выполняется неравенство

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2} > t_\alpha, \quad (4.13)$$

то с вероятностью ошибки α можно считать, что случайные величины x и y связаны линейной зависимостью. Значения t_α приведены в табл. П. III (см. приложения). На фиг. 7 указаны коэффициенты корреляции для различных распределений.



Фиг. 7. Коэффициент корреляции r для различных распределений.

Пример 9

Сведения о толщине снежного покрова и облачности в горной местности в канун нового года, передаваемые из поколения в поколение в течение ста лет, выглядят следующим образом:

нет снега, безоблачное небо ($X=0, Y=0$)—7 раз,

нет снега, сплошная облачность ($X=0, Y=1$)—3 раза,

толщина снежного покрова 1 м, безоблачное небо ($X=1, Y=0$)—63 раза,

толщина снежного покрова 1 м, сплошная облачность ($X=1, Y=1$)—27 раз.

Отсюда следует, что средние значения равны $\bar{x}=0,90$, $\bar{y}=0,30$, т. е. число снежных и облачных дней равно соответственно 90 и 30%. Для корреляционного момента получаем

$$s_{xy} = \frac{1}{99} (0,07 \cdot 0,9 \cdot 0,3 - 0,03 \cdot 0,9 \cdot 0,7 - 0,63 \cdot 0,1 \cdot 0,3 + 0,27 \cdot 0,1 \cdot 0,7) = 0.$$

Таким образом, коэффициент корреляции r также равен нулю. Следовательно, оба события, т. е. толщина снежного покрова и облачность, являются линейно независимыми.

Параметры прямой регрессии

$$Y = a_0 + a_1 x \quad \text{или} \quad Y = a + bx \quad \text{или} \quad Y = a_{y \cdot x} + b_{y \cdot x} x \quad (4.14)$$

определяются методом наименьших квадратов. В соответствии с этим получаются два уравнения [ср. (4.7)]

$$\frac{\partial}{\partial a_0} \sum_i k_{y_j} (Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij} (a_0 + a_1 x_i - y_j) = 0, \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \sum_i k_{y_j} (Y_j - y_j)^2 = 2 \sum_{i,j} k_{ij} (a_0 + a_1 x_i - y_j) x_i = 0. \quad (4.16)$$

Пользуясь формулами (4.1) и (4.2), получаем из (4.15)

$$-\bar{y} + a_0 + a_1 \bar{x} = 0. \quad (4.17)$$

Следовательно, прямая регрессии проходит через центр тяжести точечного множества x_i, y_i .

Вычтем из уравнения (4.16) уравнение (4.15), предварительно умноженное на \bar{x} . Кроме того, введем в каждую скобку под знаком полученной таким способом суммы выражение (4.17) с соответствующим знаком. В результате получаем

$$\sum_{i,j} k_{ij} [\bar{y} - y_j + a_1 (x_i - \bar{x})] (x_i - \bar{x}) = 0. \quad (4.18)$$

Используя равенства (4.1) — (4.4), находим отсюда окончательно решения системы уравнений (4.15) и (4.16):

$$a_1 = b = \frac{[k_{ij} (x_i - \bar{x}) (y_j - \bar{y})]}{[k_{ix} (x_i - \bar{x})^2]} = r \frac{s_y}{s_x} = \frac{s_{xy}}{s_x^2}, \quad (4.19)$$

$$a_0 = a = \frac{\bar{y} [k_{ix} x_i^2] - \bar{x} [k_{ix} x_i y_j]}{[k_{ix} (x_i - \bar{x})^2]} = \bar{y} - r \frac{s_y}{s_x} \bar{x}. \quad (4.20)$$

Эти решения можно получить также путем преобразования общего решения (4.10).

Прямая регрессии (4.14) называется регрессией y относительно x . Она определяется выражением

$$\delta \sum_j k_{yj} (Y_j - y_j)^2 = 0, \quad (4.21)$$

которое означает, что сумма квадратов отклонений значений y от рассчитанных по уравнению прямой регрессии $Y = a_{yx} + b_{yx}x$ является минимальной.

Если прямая регрессии определяется из условия

$$\delta \sum_i k_{ix} (X_i - x_i)^2 = 0, \quad (4.22)$$

т. е. если сумма квадратов отклонений величины x от прямой регрессии

$$X = a_{xy} + b_{xy}y \quad (4.23)$$

должна быть минимальной, то для регрессии x относительно y находим по методу наименьших квадратов

$$a_{xy} = \bar{x} - r \frac{s_x}{s_y} \bar{y}, \quad (4.24)$$

$$b_{xy} = r \frac{s_x}{s_y} = \frac{s_{xy}}{s_y^2}. \quad (4.25)$$

Таким образом, имеет место соотношение

$$b_{yx} b_{xy} = \frac{s_{xy}^2}{s_x^2 s_y^2} = r^2. \quad (4.26)$$

Задачи

4.1. Корреляция двух случайных величин

Исследуется содержание калийных солей и органических веществ в технической воде. Значения частот в различных разрядах концентраций, полученные на 100 пробах, приведены в табл. 10. Исследовать корреляцию между появлением калийных солей и органических веществ. Найти прямую регрессии.

Таблица 10

Результаты анализа технической воды на содержание калийных солей и органических веществ

| i | j | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | k_{ix} |
|--|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|
| Содержание органического вещества x_i , мг/л | | | | | | | | |
| | | 1 ± 1 | 3 ± 1 | 5 ± 1 | 7 ± 1 | 9 ± 1 | 11 ± 1 | |
| | Содержание калийных солей y_j , мг/л | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| 1 | 1 ± 1 | 7 | 8 | 9 | 7 | 2 | 1 | 34 |
| 2 | 3 ± 1 | 9 | 13 | 9 | 5 | 2 | 1 | 39 |
| 3 | 5 ± 1 | 5 | 7 | 6 | 2 | — | — | 20 |
| 4 | 7 ± 1 | 2 | 4 | 1 | — | — | — | 7 |
| | k_{yj} | 23 | 32 | 25 | 14 | 4 | 2 | 100 |

Решение

Обозначим средние значения для отдельных интервалов содержания органических веществ и калийных солей через x_i и y_j соответственно. Суммируя измеренные значения k_{ij} , указанные в одной строке

$$\sum_j k_{ij} = k_{ix},$$

получаем частоту появления значения x_i . Складывая величины, стоящие в одном столбце, т. е. находя сумму

$$\sum_i k_{ij} = k_{yj},$$

получаем частоту появления значения y_j . Вычисленные значения k_{ix} и k_{yj} помещены соответственно в крайнем правом столбце и в нижней строке табл. 10. Полное число проведенных испытаний равно

$$\sum_{i,j} k_{ij} = \sum_i k_{ix} = \sum_j k_{yj} = n = 100.$$

Для средних значений находим

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i k_{ix} x_i = 3,0, \quad y = \frac{1}{n} \sum_j k_{yj} y_j = 4,0.$$

Используя эти величины, получаем выражение для коэффициента корреляции

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum_{i,j} k_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i k_{ix} (x_i - \bar{x})^2 \sum_j k_{yj} (y_j - \bar{y})^2}}.$$

Здесь имеем

$$\sum_{i,j} k_{ij} (x_i - 3,0)(y_j - 4,0) = 99 s_{xy} = -92,$$

$$\sum_i k_{ix} (x_i - 3) = 99 s_x^2 = 328,$$

$$\sum_j k_{yj} (y_j - 4) = 99 s_y^2 = 588.$$

Отсюда коэффициент корреляции

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{-92}{\sqrt{588 \cdot 328}} = -0,209.$$

Чтобы применить t -критерий, вычисляем величину

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2}$$

и получаем

$$|t| = \frac{0,209}{\sqrt{1-0,209^2}} \sqrt{98} = 2,11.$$

Принимая доверительную вероятность $P = 0,95$, находим по табл. П.ІІІ при $f = n - 2 = 98$:

$$t_{0,05} = 1,99.$$

Следовательно,

$$|t| = 2,11 > 1,99 = t_{0,05}.$$

Это означает, что, несмотря на незначительную величину коэффициента корреляции r , между содержанием органических веществ и содержанием калийных солей с доверительной вероятностью 0,95 имеет место корреляция.

Определим регрессию Y относительно X . Наклон прямой регрессии определяем из уравнения

$$a_1 = b = \frac{\sum_{i,j} k_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sum_i k_{ix} (x_i - \bar{x})^2} = \frac{-92}{328} = -0,28.$$

Далее, используя соотношение

$$a_0 = a = \bar{y} - b\bar{x},$$

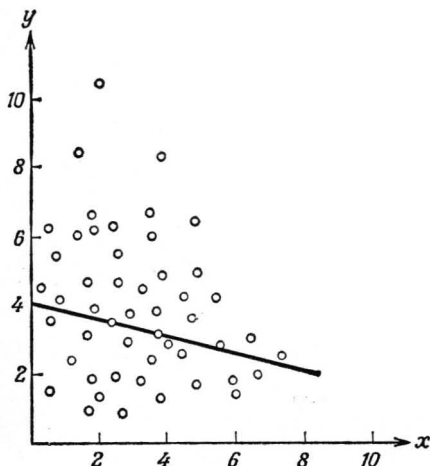
получаем

$$a = 4,0 + 0,28 \cdot 3,0 = 4,84.$$

Следовательно, уравнение прямой регрессии имеет вид

$$y = -0,28x + 4,84.$$

В соответствии с этим высокое содержание органических веществ в общем случае отвечает низкому содержанию калийных солей (фиг. 8).



Фиг. 8. Прямая регрессии $y = -0,25x + 4$ для задачи о содержании органических веществ x и калийных солей y в технической воде.

4.2. Корреляция между ошибками изготовления и ошибками измерения

На испытательном стенде регистрируется разброс значений сопротивлений в готовой партии; при этом получается величина $\sigma = 0,15$ Ом. Путем исследования используемых измерительных приборов установлено, что последние при измерении одного и того же сопротивления дают среднеквадратичное отклонение $\sigma_y = 0,08$ Ом. Многолетний анализ контрольных измерений с помощью прецизионных измерительных приборов показывает, что между ошибками x при изготовлении сопротивлений и ошибками y при их измерении имеет место корреляция, описываемая коэффициентом корреляции $r = 0,40$. Найти отсюда среднеквадратичное отклонение σ_x изготовленных сопротивлений.

Решение

Дисперсия суммы или разности двух случайных величин для выборки, содержащей n пар значений, равна

$$\begin{aligned} s_{x \pm y}^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i,j} k_{ij} (x_i \pm y_j - \bar{x} \mp \bar{y})^2 = \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_{i,j} k_{ij} [(x_i - \bar{x})^2 + (y_j - \bar{y})^2 \pm 2(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]. \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Подставляя в (4.2.1) коэффициент корреляции (4.11) и дисперсию (4.3), получаем при $n \rightarrow \infty$

$$\sigma_x^2 \pm y = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \pm 2r \sigma_x \sigma_y. \quad (4.2.2)$$

Отсюда видно, что в отсутствие корреляции дисперсия суммы или разности двух случайных величин равна просто сумме соответствующих дисперсий.

В рассматриваемом случае имеем $r = 0,40$. Положительный знак коэффициента корреляции означает, что измерительный прибор завышает ошибку изготовления. В соответствии с (4.2.2) дисперсия измеренных значений равна

$$\sigma^2 = \sigma_{x+y}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + 2r \sigma_x \sigma_y. \quad (4.2.3)$$

Неизвестной величиной здесь является среднее квадратичное отклонение σ_x изготовленных сопротивлений. Разрешая уравнение (4.2.3) относительно этой величины, получаем

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma^2 - (1-r)^2 \sigma_y^2} - r \sigma_y.$$

Подставляя числовые значения, находим среднее квадратичное отклонение изготовленных сопротивлений:

$$\sigma_x = \sqrt{0,15^2 - (1-0,16) \cdot 0,08^2} - 0,40 \cdot 0,08 = 0,10 \text{ Ом.}$$

4.3. Нахождение прямой регрессии, проходящей через эмпирические точки

При измерении зависимости предела прочности при растяжении от температуры для меди высшей чистоты получены результаты, представленные в табл. 11.

Таблица 11

Предел прочности при растяжении для меди высшей чистоты

| Порядковый номер i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Температура x_i , °C | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Предел прочности при растяжении y_i , кгс/мм ² | 23,3 | 21,0 | 19,2 | 16,4 | 15,5 | 13,3 | 9,4 | 5,9 | 4,1 | 1,9 |

Определить коэффициент корреляции и выяснить, имеется ли корреляция между этими двумя величинами. Найти уравнение прямой регрессии. Уровень значимости α не должен превышать 0,001.

Решение

По определению коэффициент корреляции равен

$$r = \frac{[k_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sqrt{[k_{ix} (x - \bar{x})^2][k_{iy} (y - \bar{y})^2]}} = \frac{s_{xy}}{s_x s_y}.$$

Будем рассматривать величины x_i и y_j как случайные переменные. При этом на основании проведенных измерений следует положить

$$k_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq j, \text{ а также при } i > 10 \text{ или } j > 10, \\ 1 & \text{при } i = j, \text{ если } i \leq 10. \end{cases}$$

Для этого частного случая общие формулы (4.3) переходят в уже известные нам формулы (2.11):

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad s_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2.$$

Согласно (4.4), корреляционный момент равен

$$s_{xy} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1},$$

а для коэффициента корреляции в соответствии с (4.11) получаем

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Вычислим сначала средние значения, используя данные, приведенные в табл. 11. Имеем

$$\bar{x} = 300, \quad \bar{y} = 13,0.$$

Отсюда для дисперсий получаем

$$s_x^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2 = \frac{525\,000}{9} = 58333,3\dots,$$

$$s_y^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (y_i - \bar{y})^2 = \frac{492,22}{9} = 54,691\dots,$$

а для корреляционного момента

$$s_{xy} = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \frac{-15\,980}{9} = -1775,5.$$

Вычислим коэффициент корреляции:

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{-15\,980}{\sqrt{525\,000 \cdot 492,22}} = -0,9941.$$

Чтобы определить, связаны ли величины X и Y корреляционной зависимостью, воспользуемся в соответствии с t -критерием выражением

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2}.$$

Используя вычисленные значения, получаем

$$|t| = \frac{0,9941}{\sqrt{1-0,9941^2}} \sqrt{8} = 25,84.$$

С помощью табл. П. III находим

$$t_{0,001}(8) = 5,04.$$

Таким образом,

$$|t| = 25,84 > 5,04 = t_{0,001}(8).$$

Следовательно, с вероятностью ошибки менее 0,1% можно считать, что случайная величина Y и температура X в пределах рассмотренного интервала от 0 до 700°С связаны линейной зависимостью.

Параметры прямой регрессии определяются по формулам

$$a = a_0 = \bar{y} - \bar{x} \frac{s_{xy}}{s_x^2}, \quad b = a_1 = r \frac{s_y}{s_x} = \frac{s_{xy}}{s_x^2}.$$

Подставляя найденные числа, получаем

$$a = a_0 = 13,0 + 300 \frac{15\,980}{525\,000} = 22,13, \quad a_1 = b = -300 \frac{15\,980}{525\,000} = -0,0304.$$

Таким образом, прямая регрессии описывается уравнением

$$y = -0,030x + 22,1.$$

Отсюда следует, что предел прочности при растяжении падает с повышением температуры.

4.4. Корреляция после замены переменных

Исследуется прохождение рентгеновских лучей через стальные пластинки. Для определения требуемой интенсивности падающего пучка интенсивность прошедшего излучения всякий раз приводится к некоторому заданному постоянному значению. Измеряется зависимость требуемой экспозиционной дозы z_i от толщины стальных пластинок x_i . Полученные пары значений приведены в табл. 12 а. Исследовать зависимость экспозиционной дозы от толщины стальных пластинок и определить корреляцию.

Таблица 12а

Зависимость экспозиционной дозы от толщины стальной пластинки

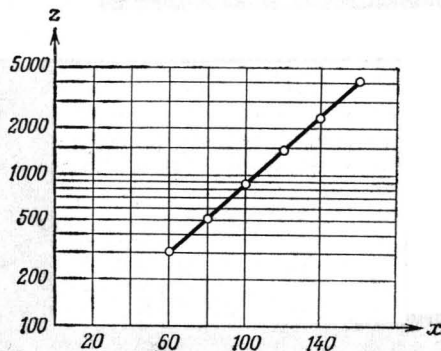
| I | Порядковый номер i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----|----------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| II | Толщина пластинки x_i , мм | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| III | Экспозиционная доза z_i , мА·ч | 304 | 502 | 855 | 1425 | 2390 | 4015 |

Решение

Снова будем рассматривать обе измеряемые величины как случайные переменные. Экспериментальные данные не указывают на наличие линейной зависимости. Поэтому прологарифмируем значения экспозиционной дозы и введем для полученных таким образом величин обозначение y_i :

$$y_i = \lg z_i.$$

Значения y_i приведены в строке IV табл. 126 (фиг. 9).



Фиг. 9. Экспозиционная доза z рентгеновских лучей, необходимая для просвечивания стальной пластинки толщиной x .

Таблица 126

| | | | | | | | |
|----|----------------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| I | Порядковый номер i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| IV | $y_i = \lg z_i$ | 2,4829 | 2,7007 | 2,9320 | 3,1538 | 3,3784 | 3,6036 |
| V | $x_i - \bar{x}$ | -50 | -30 | -10 | 10 | 30 | 50 |
| VI | $y_i - \bar{y}$ | -0,5590 | -0,3412 | -0,1099 | 0,1119 | 0,3365 | 0,5617 |

Образуем регрессию значений y относительно x . Для средних значений имеем

$$\bar{x} = 110, \quad \bar{y} = 3,0419.$$

Теперь можно определить значения величин $x_i - \bar{x}$ и $y_i - \bar{y}$. Они помещены в строках V и VI табл. 126. С помощью этих значений вычисляем параметры прямой регрессии:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{78,58}{7000} = 0,0112,$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 3,0419 - 0,0112 \cdot 110 = 1,8099$$

Таким образом, уравнение прямой регрессии имеет вид

$$y = 1,81 + 0,0112x.$$

Наконец, вычислим коэффициент корреляции

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Используя уже полученные промежуточные результаты и табл. 12 б, находим

$$r = \frac{78,584}{\sqrt{7000} \sqrt{0,8822}} = 0,999.$$

Проверка на наличие корреляционной связи с помощью t -критерия дает

$$t = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2} = \frac{0,999}{\sqrt{0,002}} \sqrt{4} = 44,70.$$

По табл. П. III при уровне значимости 0,001 имеем

$$t_{0,001}(4) = 8,61 < t = 44,70.$$

Таким образом, между толщиной x стальной пластинки и логарифмом $y = \lg z$ экспозиционной дозы имеет место практически строгая линейная зависимость. Отсюда с точностью до незначительных отклонений получаем экспоненциальную зависимость между толщиной пластинки и экспозиционной дозой:

$$z = 10y = e^{\ln 10 (a+bx)} = 64,55e^{0,02579x}.$$

4.5*. Аппроксимация корреляционной зависимости между двумя случайными величинами кривой второго порядка

В результате проведения $n = 100$ анализов с целью определения относительного содержания водорода и азота в бурогольном полукоксе получены данные, представленные в табл. 13 а. Определить по методу наименьших квадратов аппроксимирующую кривую $Y = a_0 + a_1x + a_2x^2$.

Таблица 13а

Относительное содержание H_2 и N_2 в бурогольном полукоксе (в весовых процентах)

| i | $j=1$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | |
|------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| H_2, x_i | N_2, y_j | $0,4 \pm 0,05$ | $0,5 \pm 0,05$ | $0,6 \pm 0,05$ | $0,7 \pm 0,05$ | $0,8 \pm 0,05$ | $0,9 \pm 0,05$ | $1,0 \pm 0,05$ | k_{ix} |
| 1 | $2,5 \pm 0,125$ | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 6 |
| 2 | $2,75 \pm 0,125$ | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 14 |
| 3 | $3,0 \pm 0,125$ | 9 | 17 | 16 | 9 | 6 | 2 | 2 | 61 |
| 4 | $3,25 \pm 0,125$ | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | — | 12 |
| 5 | $3,5 \pm 0,125$ | 2 | 1 | 2 | 1 | — | 1 | — | 7 |
| k_{yj} | 18 | 26 | 23 | 15 | 10 | 5 | 3 | | |

Решение

Сначала вычислим средние значения по формулам

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i,j} k_{ij} x_i = \frac{1}{n} \sum k_{ix} x_i, \quad (4.5.1)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i,j} k_{ij} y_j = \frac{1}{n} \sum_i k_{yj} y_j. \quad (4.5.2)$$

При заданных числах получаем

$$\bar{x} = 3,00, \quad \bar{y} = 0,6.$$

Для упрощения численных расчетов рассмотрим вместо пар значений x_i, y_i пары

$$\xi_i = x_i - \bar{x}, \quad \eta_j = y_j - \bar{y}; \quad (4.5.3)$$

тогда получим данные, приведенные в табл. 13 б. Для средних значений имеем

$$\bar{\xi} = 0, \quad \bar{\eta} = 0.$$

Таблица 13б

Частоты величин $\xi_i = x_i - \bar{x}, \quad \eta_j = y_j - \bar{y}$

| i | $j=1$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|-------------------------|--------------------------|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | $\eta_j = y_j - \bar{y}$ | | | | | | | |
| $\xi_i = x_i - \bar{x}$ | -0,2 | -0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | k |
| 1 | -0,5 | 2 | 1 | 1 | 1 | — | — | 6 |
| 2 | -0,25 | 2 | 4 | 2 | 2 | 1 | 1 | 14 |
| 3 | 0 | 9 | 17 | 16 | 9 | 2 | 2 | 61 |
| 4 | 0,25 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | — | 12 |
| 5 | 0,5 | 2 | 1 | 2 | 1 | — | — | 7 |
| | 18 | 26 | 23 | 15 | 10 | 5 | 3 | |

Коэффициенты аппроксимирующего уравнения

$$\eta = \alpha_0 + \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 \quad (4.5.4)$$

определяются по формулам

$$\alpha_0 = \frac{A_0}{A}, \quad \alpha_1 = \frac{A_1}{A}, \quad \alpha_2 = \frac{A_2}{A}, \quad (4.5.5)$$

при этом величины A_0, A_1, A_2, A находятся с помощью общей формулы (4.10), полученной методом наименьших квадратов. Имеем

$$A = \begin{vmatrix} n & 0 & (n-1) s_{\xi}^2 \\ 0 & (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{i\xi\xi^3}] \\ (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{i\xi\xi^3}] & [k_{i\xi\xi^4}] \end{vmatrix}, \quad (4.5.6)$$

$$A_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & (n-1) s_{\xi}^2 \\ [k_{ij\xi_i\eta_j}] & (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{i\xi\xi^3}] \\ [k_{ij\xi_i^2\eta_j}] & [k_{i\xi\xi^3}] & [k_{i\xi\xi^4}] \end{vmatrix}, \quad (4.5.7)$$

$$A_1 = \begin{vmatrix} n & 0 & (n-1) s_{\xi}^2 \\ 0 & [k_{ij\xi_i\eta_j}] & [k_{i\xi\xi^3}] \\ (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{ij\xi_i^2\eta_j}] & [k_{i\xi\xi^4}] \end{vmatrix}, \quad (4.5.8)$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} n & 0 & 0 \\ 0 & (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{ij\xi_i\eta_j}] \\ (n-1) s_{\xi}^2 & [k_{i\xi\xi^3}] & [k_{ij\xi_i^2\eta_j}] \end{vmatrix}. \quad (4.5.9)$$

Найдем численные значения членов определителей, используя данные, приведенные в табл. 13б:

$$(n-1) s_{\xi}^2 = \sum_{i,j} k_{ij\xi_i^2} = 4,875,$$

$$[k_{ij\xi_i\eta_j}] = \sum_{i,j} k_{ij\xi_i\eta_j} = -0,125,$$

$$[k_{ij\xi_i^2\eta_j}] = \sum_{i,j} k_{ij\xi_i^2\eta_j} = -0,00625,$$

$$[k_{i\xi\xi^3}] = \sum_{i,j} k_{ij\xi_i^3} = 0,09375,$$

$$[k_{i\xi\xi^4}] = \sum_{i,j} k_{ij\xi_i^4} = 0,9140625.$$

Отсюда для детерминантов (4.5.6) — (4.5.9) имеем

$$A = 328,869, \quad A_0 = 0,091406,$$

$$A_1 = -8,396484, \quad A_2 = -1,875.$$

Теперь находим коэффициенты (4.5.5) кривой регрессии (4.5.4):

$$\alpha_0 = 0,00027794, \quad \alpha_1 = -0,025531, \quad \alpha_2 = -0,005701.$$

Подставляя вместо ξ и η выражения (4.5.3), получаем

$$Y - \bar{y} = \alpha_0 + \alpha_1 (x - \bar{x}) + \alpha_2 (x - \bar{x})^2. \quad (4.5.10)$$

Отсюда для коэффициентов аппроксимирующей кривой

$$Y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

находим

$$a_0 = \bar{y} + \alpha_0 - \alpha_1 \bar{x} + \alpha_2 \bar{x}^2, \quad (4.5.11)$$

$$a_1 = \alpha_1 - 2\alpha_2 \bar{x}, \quad (4.5.12)$$

$$a_2 = \alpha_2. \quad (4.5.13)$$

Подставляя в (4.5.11) — (4.5.13) вычисленные значения, получаем

$$a_0 = 0,625282, \quad a_1 = 0,008677, \quad a_2 = -0,005701.$$

Таким образом, в приближении второго порядка имеем

$$Y = 0,625 + 0,0087x - 0,0057x^2. \quad (4.5.14)$$

Упражнения

У.4.1. Для измеренных пар значений $(x_1, y_1; x_2, y_2; \dots)$ определить по методу наименьших квадратов прямую регрессии

$$X = a_1 + b_1y = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y}y$$

таким образом, чтобы сумма

$$s_{x \cdot y}^2 = \frac{\sum_i (x_i - X_i)^2}{n - 2}$$

значений x_i для некоторого заданного y_i была минимальной. При этом

$$X_i = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y}y_i.$$

У.4.2. В задаче 4.3 определить прямую регрессии

$$X = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y}y.$$

У.4.3. При исследовании зависимости предела прочности при растяжении Y от концентрации углерода X в катаных углеродистых сталях получают пары значений, приведенные в табл. 14.

Таблица 14

Предел прочности при растяжении для стали
в зависимости от содержания углерода

| $x_i, \%$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $y_i, \text{кгс/мм}^2$ | 39,7 | 46,8 | 54,6 | 63,3 | 69,7 | 76,9 | 83,6 |

Вычислить коэффициент корреляции и выяснить, имеет ли место линейная зависимость. Определить обе прямые регрессии

$$Y = a_{y \cdot x} + b_{y \cdot x}x \quad \text{и} \quad X = a_{x \cdot y} + b_{x \cdot y}y.$$

У.4.4. Измерения зависимости относительного удлинения при разрыве для алюминия чистоты 99,9% в зависимости от температуры дают значения, приведенные в табл. 15.

Таблица 15

Разрывное удлинение алюминия
в зависимости от температуры

| Температура, °С | 250 | 350 | 450 | 550 | 650 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Разрывное удлинение, % | 44 | 37 | 24 | 18 | 17 |

Определить коэффициент корреляции и прямую регрессии. Проверить справедливость гипотезы о корреляции между этими величинами, если уровень значимости равен

а) 0,05, б) 0,001.

У.4.5. Заданы следующие пары значений:

x 1 -1 1 -1 0

y 1 1 -1 -1 0

Определить коэффициент корреляции. К каким результатам приводит расчет прямой регрессии?

У.4.6*. Исследование температурной зависимости электропроводности медного сплава дает результаты, приведенные в табл. 16. Аппроксимировать зависимость кривой второго порядка.

Таблица 16

Удельная электропроводность легированной меди

| Температура X , °С | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 |
|--|----|-----|-----|-----|-----|
| Удельная электропроводность Y , мОм ⁻¹ ·мм ⁻² | 66 | 32 | 26 | 20 | 16 |

У.4.7. Заданы три точки 0/0, 2/1, 4/3. Установить, имеется ли корреляция. Уровень значимости составляет 10%.

У.4.8. Заданы пары значений, приведенные в табл. 17. Проверить наличие корреляции и определить обе прямые регрессии. Уровень значимости принять равным 0,001.

Таблица 17

Пары значений

| | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|----|----|
| x | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 |
| y | 3 | 4 | 5 | 8 | 12 | 16 |

У.4.9*. В задаче 4.1 определить корреляционную зависимость, возникающую при удвоении величин интервалов, в результате которого получается

Таблица 18

Содержание органических соединений (x)
и калийных солей (y) в технической воде

| x , % | y , % | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| 2 ± 2 | 2 ± 2 | 6 ± 2 | 10 ± 2 |
| 2 ± 2 | 37 | 30 | 6 |
| 6 ± 2 | 18 | 9 | — |

распределение, приведенное в табл. 18. Вычислить регрессию y относительно x и x относительно y .

У.4.10*. При исследовании содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в различных образцах песка получены результаты, приведенные в табл. 19. Вычислить коэффициент корреляции и выяснить возможность принятия гипотезы о наличии корреляционной связи, если допустимый уровень значимости составляет 0,10. Аппроксимировать распределение кривой второго порядка.

Таблица 19

Содержание $Al_2O_3(x)$ и $Fe_2O_3(y)$
в образцах песка

| $x, \%$ | $y, \%$ | $2 \pm 0,5$ | $3 \pm 0,5$ | $4 \pm 0,5$ | $5 \pm 0,5$ | $6 \pm 0,5$ |
|------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 76 ± 1 | — | — | 1 | — | — | — |
| 78 ± 1 | — | 1 | 2 | 2 | — | — |
| 80 ± 1 | 1 | 3 | 16 | 3 | 1 | — |
| 82 ± 1 | 2 | 14 | 2 | 13 | 2 | — |
| 84 ± 1 | 14 | 4 | 3 | — | 16 | — |

У.4.11*. С помощью формулы (4.2.2) для дисперсии суммы и разности двух случайных величин доказать, что коэффициент корреляции r заключен в интервале $-1 \leq r \leq +1$.

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 1. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА

Введение

Статистическая физика изучает законы, определяющие свойства макроскопических систем, состоящих из очень большого числа отдельных частиц. Каждая из этих частиц характеризуется определенным индивидуальным поведением, которое можно полностью описать, задавая ее *пространственные координаты* q_i и соответствующие им компоненты скорости \dot{q}_i . Вместо последних принято пользоваться (обобщенными) *импульсами* p_i . Полное число r независимых пространственных координат q_i макроскопической системы называется ее числом *степеней свободы*.

Совокупность всех возможных пространственных и импульсных координат всех частиц образует *фазовое пространство*. Его размерность s равна удвоенному числу степеней свободы. Точка фазового пространства определяется, следовательно, заданием $s = 2r$ координат $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$ этого пространства. Она изображает в заданный момент времени состояние всех частиц системы, т. е. их положение в пространстве и импульс. Изменение состояния макроскопической системы с течением времени изображается в фазовом пространстве кривой $q_i = q_i(t), p_i = p_i(t)$, которая называется фазовой траекторией.

Пример 10

Пусть рассматриваемая система состоит только из одного атома водорода, имеющего массу $\mu = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Атом может свободно перемещаться в пространстве. Следовательно, состояние системы описывается тремя пространственными координатами $q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z$, и тремя импульсными координатами $p_1 = \mu\dot{x}, p_2 = \mu\dot{y}, p_3 = \mu\dot{z}$. Таким образом, полное число независимых координат составляет $s = 6$. Фазовое пространство, следовательно, является шестимерным. Точка

$$q_1 = 0, \quad q_2 = 0, \quad q_3 = 0, \quad p_1 = 1,67 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м/с}, \quad p_2 = 0, \quad p_3 = 0$$

характеризует состояние, при котором частица находится в начале пространственной системы координат и имеет импульс в направлении оси x , равный $1,67 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с, т. е. движется со скоростью 10^4 м/с. Кривая

$$q_1 = C_0 t, \quad q_2 = 0, \quad q_3 = 0, \quad p_1 = C_1, \quad p_2 = 0, \quad p_3 = 0,$$

где $C_0 = 10^4$ м/с, $C_1 = 1,67 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с, описывает движение такой одночастичной системы вдоль оси x .

Пример 11

Шарообразный баллон содержит $N = 10^{25}$ молекул одноатомного газа. Каждая частица характеризуется 3 пространственными и 3 импульсными координатами. То обстоятельство, что частицы не могут покинуть баллон, не уменьшает числа степеней свободы. Таким образом, для полного описания макроскопической системы требуются $3N$ пространственных и $3N$ импульсных координат. Следовательно, фазовое пространство имеет размерность $6N = 6 \cdot 10^{25}$, т. е. точка в фазовом пространстве задается $6N$ координатами.

При исследовании возникновения тех или иных состояний макроскопических систем фазовое пространство разбивают на фазовые ячейки, имеющие объем

$$\Delta\Gamma = \Delta q \cdot \Delta p = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_r \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_r, \quad (1.1)$$

где $r = s/2$. Переходя к бесконечно малым размерам элемента объема в фазовом пространстве, вместо (1.1) можно написать

$$d\Gamma = dq \cdot dp = dq_1 \dots dp_r. \quad (1.1a)$$

Наблюдая поведение макроскопической системы при каком-либо конкретном процессе, можно определить *вероятность* того, что она будет обнаружена в некотором определенном состоянии. Пусть это состояние определяется элементом фазового объема $\Delta\Gamma_i$, а процесс протекает за время от 0 до t . Далее, пусть в течение времени Δt_i , составляющего часть этого промежутка, фазовая траектория проходит в пределах элемента объема $\Delta\Gamma_i$. Тогда вероятность $\Delta\omega_i$ того, что макроскопическое тело во время наблюдаемого процесса будет обнаружено в физическом состоянии $\Delta\Gamma_i$, равна

$$\Delta\omega_i = \frac{\Delta t_i}{t}.$$

Предел этого отношения при неограниченном увеличении времени наблюдения t определяет вероятность того, что произвольная макросистема находится в определенном физическом состоянии $\Delta\Gamma_i$

$$\Delta\omega = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{t} = f \Delta q \Delta p. \quad (1.2)$$

Функция *плотности распределения вероятностей* в фазовом пространстве, или просто *фазовая плотность вероятности*,

$$f = f(q_1, \dots, q_r, p_1, \dots, p_r) = f(q, p) = \lim_{\Delta\Gamma \rightarrow 0} \frac{\Delta\omega}{\Delta\Gamma} \quad (1.3)$$

удовлетворяет условию нормировки

$$\sum f \Delta q \Delta p = 1. \quad (1.4)$$

При разбиении фазового пространства на бесконечно малые элементы объема условие нормировки принимает вид

$$\int f dq dp = 1. \quad (1.4a)$$

Суммирование и интегрирование производится при этом по всем ячейкам (элементам объема) фазового пространства. Таким способом при наблюдении конкретных систем каждой ячейке можно эмпирически поставить в соответствие определенную плотность вероятности f и определенную вероятность $\Delta\omega$.

Среднее значение \bar{g} физической величины g определяется по формулам

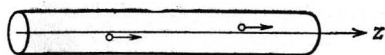
$$\left. \begin{aligned} \bar{g} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t g(t') dt' = \sum g(q, p) f \Delta q \Delta p = \sum g(q, p) \Delta\omega, \\ \bar{g} &= \int g(q, p) f dq dp = \int g(q, p) d\omega. \end{aligned} \right\} (1.5)$$

или

Соответственно *среднее по времени* можно заменить *статистическим средним*; при этом интегрирование производится по всем возможным состояниям каждой частицы системы.

Пример 12

Исследуется распределение по импульсам для некоторого тела, состоящего из двух частиц массой $\mu = 10^{-20}$ кг. Обе частицы заключены в длинном цилиндре *объемом* V (фиг. 10). Пусть перемещения возможны лишь в направлении, параллельном оси цилиндра, которую мы примем за ось z .



Фиг. 10. Движение двух материальных точек в цилиндре (пример 12).

Фазовое пространство является в данном случае 12-мерным. Интерес представляют, однако, лишь две импульсные координаты

$$p_1 = \mu \frac{dz_1}{dt}, \quad p_2 = \mu \frac{dz_2}{dt}.$$

Пусть, далее, заданы результаты наблюдения за длительностью пребывания фазовой траектории в различных участках фазового пространства. Эти результаты приведены в табл. 20. При этом мы считаем, что достаточно произвести следующее разбиение фазового пространства.

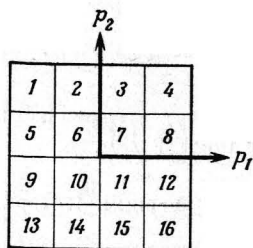
Ячейка 0 охватывает всю область пространства, лежащего вне цилиндра, и все возможные значения скорости. Ячейки 1—16 определены в соответствии с табл. 20 (см. также фиг. 11). Ячейка 17 содержит все фазовые точки, удовлетворяющие хотя бы одному из двух условий

$$|p_1| > 4 \cdot 10^{-20} \text{ кг} \cdot \text{м/с}, \quad |p_2| > 4 \cdot 10^{-20} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Наблюдение движения двух материальных точек

| Номер ячейки i | Область изменения импульсов, 10^{-20} кг·м/с | | Длительность пребывания t , с | Наблюдаемая вероятность ω | Плотность вероятности f , $\text{кг}^{-6} \cdot \text{м}^{-12} \cdot \text{с}^6$ |
|---------------------|--|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| | $p_1 \pm 1$ | $p_2 \pm 1$ | | | |
| 0 | $-\infty \dots +\infty$ | $-\infty \dots +\infty$ | 0 | 0 | 0 |
| 1 | -3 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | -1 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | +1 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | +3 | +3 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | -3 | +1 | 200 | 0,25 | $0,0625 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 6 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | +1 | +1 | 400 | 0,50 | $0,125 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 8 | +3 | +1 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | -3 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | +3 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | -3 | -3 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | -1 | -3 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | +1 | -3 | 200 | 0,25 | $0,0625 \cdot 10^{40} \cdot V^{-2}$ |
| 16 | +3 | -3 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | | | 0 | 0 | 0 |

Для вычисления плотности вероятности f по вероятности $\Delta\omega$ последнюю необходимо разделить на объем соответствующей фазовой ячейки. В рассматри-



Фиг. 11. К разбиению импульсного пространства в примере 12.

ваемом случае имеем для ячеек 1—16

$$\Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta q_4 \Delta q_5 \Delta q_6 = V^2,$$

кроме того, можно положить

$$\Delta p_3 \Delta p_4 \Delta p_5 \Delta p_6 = 1 \text{ кг}^4 \cdot \text{м}^4 / \text{с}^4.$$

В соответствии со столбцами 2 и 3 табл. 20 для двух остающихся импульсных координат получаем

$$\Delta p_1 \Delta p_2 = 2 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^{-20} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2.$$

Ячейки 0 и 17 имеют бесконечно большой фазовый объем.

При вычислении кинетической энергии для отдельных ячеек следует записать

$$\epsilon_{\text{кин}}(i) = \frac{1}{2\mu} (\bar{p}_1^2 + \bar{p}_2^2) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{1}{\Delta p_1} \int_{\bar{p}_1 - \Delta p_1/2}^{\bar{p}_1 + \Delta p_1/2} p_1^2 dp_1 + \frac{1}{\Delta p_2} \int_{\bar{p}_2 - \Delta p_2/2}^{\bar{p}_2 + \Delta p_2/2} p_2^2 dp_2 \right).$$

Используя это выражение, получаем, например, при $i=5$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{кин}}(5) &= \frac{1}{2\mu} \left(\frac{10^{20}}{2} \int_{-4 \cdot 10^{-20}}^{-2 \cdot 10^{-20}} p_1^2 dp_1 + \frac{10^{20}}{2} \int_0^{2 \cdot 10^{-20}} p_2^2 dp_2 \right) = \\ &= \frac{16}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = \frac{16}{3} \cdot 10^{-20} \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2. \end{aligned}$$

Такую же величину имеет средняя кинетическая энергия для ячейки 15, тогда как для ячейки 7 находим

$$\epsilon_{\text{кин}}(7) = \frac{4}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Среднюю кинетическую энергию рассматриваемой системы, состоящей из двух частиц, получаем, находя *статистическое* среднее значение этой величины

$$\begin{aligned} \overline{\epsilon_{\text{кин}}} &= \sum \epsilon_{\text{кин}}(i) \Delta \omega(i) = \left(2 \cdot 0,25 \cdot \frac{16}{3} \cdot 10^{-20} + 0,5 \cdot \frac{4}{3} \cdot 10^{-20} \right) = \\ &= \frac{10}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

При вычислении среднего *по времени* будем исходить из того, что в течение промежутка времени, равного трем единицам, каждая из двух частиц обладает средней кинетической энергией

$$\frac{1}{2\mu} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{2 \cdot 10^{-20}} p^2 dp = \frac{2}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$$

тогда как кинетическая энергия в течение одной единицы времени в среднем равна

$$\frac{1}{2\mu} \cdot \frac{1}{2} \int_{2 \cdot 10^{-20}}^{4 \cdot 10^{-20}} p^2 dp = \frac{14}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Средняя кинетическая энергия макроскопической системы, состоящей из двух частиц, в соответствии с этим равна

$$\overline{\epsilon_{\text{кин}}} = 2 \cdot \frac{1}{4} \left(3 \cdot \frac{2}{3} + 1 \cdot \frac{14}{3} \right) 10^{-20} = \frac{10}{3} \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Таким образом, среднее по времени и статистическое среднее совпадают.

Понятие фазового пространства лежит в основе расчетов термодинамических функций состояния с помощью методов статистической физики. С этой целью фазовое пространство подразделяется на *микроячейки одинаковой величины*. Каждая микроячейка характеризует определенное *микросостояние*. Указание микросостояния задает пространственные координаты

наты и импульс каждой отдельной частицы с точностью до определенных, зависящих от размеров микроячейки, пределов.

Однако физически измеримым состоянием системы одинаковых частиц является *макросостояние*. Для последнего несущественно, какие именно частицы занимают те или иные определенные ячейки. Существенное значение имеет лишь статистическое распределение пространственных и импульсных координат, т. е. заполнение частицами различных областей координатного и импульсного пространства. Вследствие этого макросостояние охватывает все те распределения по микроячейкам фазового пространства, которые представляют одно и то же физическое состояние.

Все микросостояния являются *равновероятными*. Следовательно, состояния, изображаемые в фазовом пространстве одинаковым числом микроячеек, имеют одинаковую вероятность (теорема Лиувилля). Теорема Лиувилля может быть доказана с помощью уравнений Гамильтона¹⁾.

Теорема Лиувилля дает возможность выразить вероятность некоторого макроскопического состояния через число микросостояний, с помощью которых данное макросостояние может быть реализовано. Число таких микросостояний называется *статистическим весом W распределения*, отвечающего рассматриваемому макроскопическому состоянию. Статистический вес W является положительным целым числом. Деля его на полное число всех физически возможных микросостояний, получаем математическую вероятность данного макросостояния. Однако в статистической физике при расчетах целесообразнее использовать статистические веса, тогда как математическая вероятность играет лишь ограниченную роль.

Для характеристики макросостояния область возможных значений рассматриваемого параметра состояния, например z -компоненты импульса, разбивают на интервалы и задают числа заполнения каждого из этих участков фазового пространства. Микросостояния, отвечающие одному и тому же макроскопическому состоянию, отличаются лишь перестановкой частиц между различными элементами фазового объема без изменения их чисел заполнения. Поскольку статистический вес W макросостояния определяется числом микросостояний, для его нахождения необходимо, следовательно, определить лишь число возможных *перестановок*.

В соответствии с этим статистический вес некоторого распределения N_1, N_2, \dots, N_k из N частиц по k макроскопическим

¹⁾ Точнее, теорема Лиувилля утверждает, что при движении частиц системы, согласно уравнениям Гамильтона, фазовый объем сохраняется и поэтому может быть принят за меру вероятности.— *Прим. ред.*

областям фазового пространства определяется формулой для числа возможных перестановок:

$$W(N_1, N_2, \dots, N_k) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \quad (1.6)$$

Поскольку k ячеек могут быть заполнены N частицами k^N различными способами, математическая вероятность макросостояния N_1, N_2, \dots, N_k определяется выражением

$$P(N_1, N_2, \dots, N_k) = \frac{W(N_1, N_2, \dots, N_k)}{k^N} = \frac{N!}{k^N N_1! N_2! \dots N_k!} \quad (1.7)$$

Пример 13

Рассматривается распределение скоростей двух частиц 1 и 2 по фазовым ячейкам 1—16 в соответствии с табл. 20. Пусть обе частицы могут перемещаться только в направлении оси z , а их импульсы заключены в пределах от $-4 \cdot 10^{-20}$ до $+4 \cdot 10^{-20}$ кг·м/с. Производим разбиение на 4 равных интервала:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & -4 \cdot 10^{-20} \leq p_z < -2 \cdot 10^{-20}, & \text{II} \quad & -2 \cdot 10^{-20} \leq p_z < 0, \\ \text{III} \quad & 0 \leq p_z < 2 \cdot 10^{-20}, & \text{IV} \quad & 2 \cdot 10^{-20} \leq p_z \leq 4 \cdot 10^{-20}. \end{aligned}$$

Отсюда для системы из двух частиц получаем приведенные в табл. 21 десять макросостояний со статистическими весами W , полученными по формуле (1.6) при учете соответствующих микросостояний.

Таблица 21

Макросостояния системы из двух материальных точек

| № | Числа заполнения | | | | Микросостояния согласно табл. 20 | Статистический вес W |
|----|------------------|----|-----|----|-------------------------------------|---------------------------|
| | I | II | III | IV | | |
| 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 13 | 1 |
| 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 10 | 1 |
| 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 7 | 1 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 1 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 0 | 9, 14 | 2 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 0 | 5, 15 | 2 |
| 7 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1, 16 | 2 |
| 8 | 0 | 1 | 1 | 0 | 6, 11 | 2 |
| 9 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2, 12 | 2 |
| 10 | 0 | 0 | 1 | 1 | 3, 8 | 2 |

Рассмотрим, например, макросостояние № 5, соответствующее ситуации, когда одна частица находится в области I, а другая — в области II. Нетрудно видеть, что этому макросостоянию соответствуют следующие два микросостояния: а) частица 1 — в области I, частица 2 — в области II (микроячейка 9) и б) частица 1 — в области II, частица 2 — в области I (микроячейка 14). Следовательно, статистический вес W данного распределения равен двум.

Для приближенного вычисления и при аналитическом рассмотрении выражений вида $N_0!$ используется приближенная формула, справедливая при $N_0 \gg 1$. Рассмотрим логарифм $N_0!$:

$$\ln N_0! = \ln N_0 + \ln(N_0 - 1) + \dots + \ln 2 + \ln 1.$$

При больших значениях N_0 интервал между соседними значениями $\Delta N = 1$ можно рассматривать как дифференциал dN . Отсюда следует приближенная формула

$$\ln N_0! \approx \int_0^{N_0} \ln N dN = [N \ln N - N]_0^{N_0} \approx N_0 (\ln N_0 - 1). \quad (1.8)$$

Ее точность достаточна для исследования физических явлений при значениях N_0 порядка 10^{26} . Несколько более точной, чем приближенная формула (1.8), является формула Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (1.8a)$$

Состояние термодинамической системы, иными словами, числа заполнения ее фазовых ячеек, изменяется до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Последнее характеризуется тем, что статистический вес $W = W(N_1, \dots, N_k)$ или натуральный логарифм этой величины, становится максимальным. При этом числа заполнения меняются таким образом, чтобы всегда выполнялся закон сохранения энергии

$$E = \sum_{i=1}^k N_i \varepsilon_i, \quad (1.9)$$

где ε_i — энергия одной частицы в i -й ячейке фазового пространства. Кроме того, должно сохраняться число частиц, т. е. допустимы лишь такие состояния, для которых

$$\sum_{i=1}^k N_i = N. \quad (1.10)$$

Если принять, что числа заполнения N_1, N_2, \dots, N_k равновесного состояния известны, то первая вариация (или полный дифференциал) величины $\ln W$ для этого состояния должна обращаться в нуль:

$$\delta \ln W = \delta \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = 0. \quad (1.11)$$

Из (1.11) следует, что

$$\delta \ln N! - \delta \ln N_1! - \delta \ln N_2! - \dots = 0,$$

или, применяя приближенную формулу (1.8),

$$\delta N (\ln N - 1) - \delta N_1 (\ln N_1 - 1) - \delta N_2 \ln(N_2 - 1) - \dots = 0.$$

Производя действия с вариациями по тем же правилам, которые применяются к дифференциалам, получаем

$$(\ln N - 1) \delta N + \delta N - (\ln N_1 - 1) \delta N_1 - \delta N_1 - (\ln N_2 - 1) \delta N_2 - \delta N_2 - \dots = 0,$$

или

$$\ln N \delta N - \ln N_1 \delta N_1 - \ln N_2 \delta N_2 - \dots = 0.$$

Из (1.10) находим

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 + \dots,$$

откуда

$$-\ln \frac{N_1}{N} \delta N_1 - \ln \frac{N_2}{N} \delta N_2 - \dots = 0 \text{ или } \sum_{i=1}^k \ln \frac{N_i}{N} \delta N_i = 0. \quad (1.12)$$

Таким образом, вследствие наложения дополнительных условий (1.9) и (1.10) из k величин δN_i остаются независимыми только $k-2$. Для того чтобы получить еще две независимые величины, умножим равенство (1.10) на α , а равенство (1.9) — на β . Множители Лагранжа α и β являются двумя добавочными независимыми действительными величинами. Варьируя, получаем из (1.10)

$$\alpha \sum_{i=1}^k \delta N_i = \alpha \delta N = 0, \quad (1.13)$$

а из закона сохранения энергии (1.9) имеем

$$\beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i \delta N_i = 0. \quad (1.14)$$

Складывая (1.12), (1.13) и (1.14), находим

$$\sum_{i=1}^k \left(\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0. \quad (1.15)$$

Пусть нумерация чисел заполнения N_i выбрана таким образом, что дифференциалы двух величин, ставших зависимыми в результате наложения ограничений (1.13) и (1.14), имеют индексы соответственно 1 и 2. Исключим эти зависимые величины из (1.15), для этого выберем множители Лагранжа $\alpha-1$ и β таким образом, чтобы выполнялись два уравнения

$$\ln \frac{N_1}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0, \quad (1.16)$$

$$\ln \frac{N_2}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0. \quad (1.17)$$

Благодаря этому в (1.15) остаются только независимые вариации $\delta N_3, \delta N_4, \dots, \delta N_k$. Все эти вариации можно положить равными нулю, за исключением $\delta N_3 \neq 0$. Тогда из (1.15) с учетом (1.16) и (1.17) следует

$$\ln \frac{N_3}{N} + \alpha + \beta \epsilon_3 = 0. \quad (1.18)$$

Эту процедуру можно последовательно продолжать. Полагая $\delta N_j \neq 0$ и приравнявая нулю вариации всех остальных независимых величин δN_i ($i \neq j$), получаем

$$\ln \frac{N_j}{N} + \alpha + \beta \epsilon_j = 0. \quad (1.19)$$

Таким образом, с учетом уравнений (1.16) и (1.17), определяющих выбор множителей Лагранжа, можно доказать справедливость соотношения (1.19) для всех значений

$$j = 1, 2, 3, \dots, k. \quad (1.20)$$

Разрешая (1.19) относительно N_j , находим число заполнения ячейки j :

$$N_j = N e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)}. \quad (1.21)$$

Используя вытекающее из (1.13) условие

$$\sum_{i=1}^k N_i = N e^{-\alpha} \sum_{i=1}^k e^{-\beta \epsilon_i} = N, \quad (1.22)$$

получаем для множителя α соотношение

$$e^{-\alpha} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k e^{-\beta \epsilon_i}}, \quad (1.23)$$

или, заменяя для простоты суммирование интегрированием,

$$e^{-\alpha} = \frac{1}{\int e^{-\beta \epsilon(q, p)} dq dp}. \quad (1.24)$$

Для множителя β в соответствии с проводимым в § 5 настоящей главы рассмотрением статистической модели идеального газа имеем

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (1.25)$$

Здесь

$$k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (1.26)$$

есть постоянная Больцмана, T — абсолютная температура в кельвинах. В результате приходим к формуле распределения Гиббса для равновесного состояния:

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^k e^{-\varepsilon_i/kT}} \sim e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (1.27)$$

или

$$dN(q, p) = N \frac{e^{-\varepsilon(q, p)/kT} dq dp}{\int e^{-\varepsilon(q, p)/kT} dq dp}. \quad (1.28)$$

Распределение Гиббса, или каноническое распределение, было получено Гиббсом для классических систем в 1901 г. Учитывая соотношение Больцмана

$$N_A k = R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/К} \cdot \text{кмоль} = 1,986 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}, \quad (1.29)$$

можно записать закон распределения Гиббса также в виде

$$N_i \sim e^{-U_i/kT}.$$

При этом число Авогадро

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$$

обозначает число молекул в 1 кмоль, т. е. в том количестве вещества, масса которого численно равна его относительной молекулярной массе. Величина U_i , следовательно, есть энергия 1 кмоль вещества в некотором определенном состоянии.

Задачи

1.1. Распределение Больцмана

Рассматривается чистый газообразный кислород при температуре 300 К и давлении 2 ат. Найти число молекул в объеме 1 м^3 , компоненты скорости которых лежат в следующих пределах:

v_x : от 200 до 202 м/с, v_y : от 450 до 455 м/с, v_z : от -300 до -299 м/с.

Решение

В такой постановке рассматриваемая задача эквивалентна задаче о нахождении вероятности dw того, что скорость отдельно взятой молекулы будет лежать в указанных пределах. Согласно закону распределения Гиббса, эта вероятность равна

$$dw = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon(q, p)/kT} dq dp}{\int e^{-\varepsilon(q, p)/kT} dq dp}. \quad (1.1.1)$$

Исходя из условий задачи, ограничимся рассмотрением поступательных движений, в соответствии с чем произведем разбиение на ячейки лишь в импульсной части фазового пространства. Выделять пространственные координаты, а также координаты и импульсы, связанные с вращательными движениями и внутримолекулярными колебаниями, нет необходимости.

Энергия ε молекулы равна

$$\varepsilon = \varepsilon(q, p) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}. \quad (1.1.2)$$

Отсюда имеем

$$dw = \frac{dN}{N} \frac{\exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2\mu kT] d\Pi}{\int \exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2\mu kT] d\Pi}, \quad (1.1.3)$$

где

$$d\Pi = dp_x dp_y dp_z. \quad (1.1.4)$$

Объем, связанный с пространственными координатами, выпадает.

При вычислении интеграла, стоящего в знаменателе, вместо тройного интеграла можно написать произведение трех однократных интегралов:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_x dp_y dp_z = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu kT}\right) dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2\mu kT}\right) dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_z. \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Посредством преобразований

$$p_x = \sqrt{2\mu kT} \xi, \quad p_y = \sqrt{2\mu kT} \eta, \quad p_z = \sqrt{2\mu kT} \zeta \quad (1.1.6)$$

получаем из (1.1.5)

$$\int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) d\Pi = \left(\sqrt{2\mu kT} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi\right)^3. \quad (1.1.7)$$

Учитывая формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}, \quad (1.1.8)$$

находим из (1.1.7)

$$\int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) d\Pi = (2\pi\mu kT)^{3/2}. \quad (1.1.9)$$

Таким образом, вероятность обнаружить отдельную частицу в элементе объема импульсного пространства

$$(p_x, p_x + dp_x), \quad (p_y, p_y + dp_y), \quad (p_z, p_z + dp_z),$$

согласно (1.1.3), равна

$$dw = \frac{\exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2\mu kT] dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} \quad (1.1.10)$$

(распределение Больцмана, 1877 г.)

Рассмотрим теперь макроскопическую систему, состоящую из N частиц. Для такой системы число частиц, компоненты скоростей которых заключены в интервалах

$$(v_x, v_x + dv_x), \quad (v_y, v_y + dv_y), \quad (v_z, v_z + dv_z),$$

в соответствии с (1.1.10) определяется выражением

$$dN = N dw = \frac{N \exp[-\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT] dv_x dv_y dv_z}{(2\pi kT/\mu)^{3/2}}. \quad (1.1.11)$$

Как уже указывалось выше, число молекул в 1 кмоль, равное числу Авогадро, связано с относительной молекулярной массой M_r следующими соотношениями:

$$N_A \mu = M_r, \quad \mu = \frac{M_r}{N_A}. \quad (1.1.12)$$

Подставляя в (1.1.12) $M_r = 32$ кг/кмоль, находим массу одной молекулы кислорода:

$$\mu = \frac{32 \text{ кг/кмоль}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}} = 5,316 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Уравнение состояния идеальных газов имеет вид

$$pV = nRT, \quad (1.1.13)$$

где

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1.1.14)$$

— число киломолей.

Давление газа $P = 2$ ат выразим в ньютонах на квадратный метр:

$$P = 2 \text{ кгс/см}^2 = 2 \cdot 9,81 \text{ Н/см}^2 = 2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2.$$

Подставляя эти значения в (1.1.13) и (1.1.14), находим число молекул в 1 мм³

$$N = nN_A = \frac{PV}{RT} N_A = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300} 6,02 \cdot 10^{26} = 4,74 \cdot 10^{16}.$$

Далее в соответствии с (1.1.10) получаем

$$\begin{aligned} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT} &= \frac{\mu}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \\ &= \frac{5,316 \cdot 10^{-26}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} [200^2 + 450^2 + (-300)^2] = 2,13, \\ \exp \left[-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2\mu kT} \right] &= \exp(-2,13) = 0,118, \\ dp_x dp_y dp_z &= \mu^3 dv_x dv_y dv_z = (5,316 \cdot 10^{-26})^3 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 1 = 1,502 \cdot 10^{-75} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^3/\text{с}^3, \\ (2\pi\mu kT)^{3/2} &= (2 \cdot 3,14 \cdot 5,316 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{3/2} \text{ кг}^{3/2} \cdot \text{Дж}^{3/2} = \\ &= 5,142 \cdot 10^{-68} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^3/\text{с}^3. \end{aligned}$$

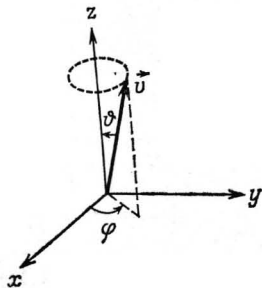
Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} dN &= N \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT} \right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} = \\ &= 4,74 \cdot 10^{16} \cdot 0,118 \cdot \frac{1,502 \cdot 10^{-75}}{5,142 \cdot 10^{-68}} = 163 \cdot 10^6. \end{aligned}$$

Таким образом, в 1 м³ газообразного кислорода при температуре 300 К и давлении 2 ат скоростью, лежащей в указанных пределах, обладают 163 миллиона молекул.

1.2. Использование сферических координат для выделения области в пространстве скоростей

Пусть 1 см³ водорода находится при температуре 1000 К и давлении 0,1 мбар. Определить число молекул Н₂, вектор скорости которых составляет с осью z угол не более 1°, а абсолютная величина скорости заключена в ин-



Фиг. 12. Сферические координаты θ , φ , z и декартовы координаты x , y , z .

тервале от 5000 до 5010 м/с (фиг. 12). Чему равна масса этих молекул? Относительная молекулярная масса водорода M_r равна 2,016.

Решение

Запишем формулу распределения Больцмана в общем виде

$$dN = N \frac{\exp(-p^2/2\mu kT) d\Pi}{(2\pi\mu kT)^{3/2}}. \quad (1.2.1)$$

Здесь p^2 — квадрат импульса, а

$$d\Pi = \mu^3 d\Omega$$

— элемент объема трехмерного импульсного пространства. При определении этого элемента объема необходимо учесть, что угол в 1° соответствует $\pi/180$ рад.

Вычислим сначала площадь участка, вырезаемого на поверхности сферы единичного радиуса векторами скорости, направление которых составляет с осью z угол, не превышающий 1° :

$$dA = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/180} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = -2\pi \left(1 - \frac{\pi^2}{2 \cdot 180^2} \pm \dots - 1 \right) = \frac{\pi^3}{180^2}. \quad (1.2.2)$$

Эту площадь можно определить и другим способом, если в соответствии с фиг. 12 записать радиус ограничивающей ее окружности

$$\rho = \sin d\vartheta = d\vartheta$$

и подставить величину ρ в формулу для площади круга:

$$dA = \pi \rho^2 = \pi d\vartheta^2 = \frac{\pi^3}{180^2}.$$

Тогда элемент объема импульсного пространства равен

$$d\Pi = \mu^3 d\Omega = \mu^3 v^2 dA dv = \mu^3 v^2 \frac{\pi^3}{180^2} dv. \quad (1.2.3)$$

Разделим это выражение на величину $(2\pi\mu kT)^{3/2}$, стоящую в знаменателе формулы (1.2.1). В результате получаем безразмерную величину

$$\frac{d\Pi}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} = \frac{v^2 dv}{180^2} \left(\frac{\pi\mu}{2kT} \right)^{3/2} = \frac{v^2 dv}{180^2} \left(\frac{\pi M_f}{2RT} \right)^{3/2}. \quad (1.2.4)$$

Подставляя заданные числовые значения, находим

$$\frac{(5 \cdot 10^3)^2 \cdot 10}{180^2} \left(\frac{3,14 \cdot 2,016}{2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 10^3} \right)^{3/2} = 0,182 \cdot 10^{-5}.$$

Число молекул в 1 см^3 равно

$$N = N_A \frac{PV}{RT} = \frac{PV}{kT}. \quad (1.2.5)$$

Пользуясь переводной формулой

$$\boxed{1 \text{ мбар} = 10^2 \text{ Н/м}^2},$$

находим для давления P величину

$$P = 0,1 \cdot 10^2 = 10 \text{ Н/м}^2.$$

Если записать

$$V = 1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3,$$

то, согласно (1.2.5), для числа молекул в 1 см^3 получаем

$$N = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} = 7,24 \cdot 10^{14}$$

Показатель экспоненты в (1.2.1) равен

$$\frac{p^2}{2\mu kT} = \frac{M_r v^2}{2RT} = \frac{2,016 \cdot (5 \cdot 10^3)^2}{2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 10^3} = 3,035,$$

откуда следует, что

$$e^{-p^2/2\mu kT} = e^{-3,035} = 0,0482.$$

Следовательно, искомое число молекул равно

$$dN = N e^{-p^2/2\mu kT} \frac{d\Pi}{(2\pi\mu kT)^{3/2}} = 7,24 \cdot 10^{14} \cdot 0,0482 \cdot 0,182 \cdot 10^{-5} = 6,34 \cdot 10^7.$$

Для массы dm этих молекул находим

$$dm = M_r \frac{dN}{N_A} = 2,016 \frac{6,34 \cdot 10^7}{6,02 \cdot 10^{26}} = 2,12 \cdot 10^{-19} \text{ кг.}$$

Таким образом, в 1 см³ водорода при давлении 0,1 мбар и температуре 1000 К имеется 63,4 миллиона молекул, вектор скорости которых лежит в заданном направлении, а абсолютная величина скорости заключена в интервале от 5000 до 5010 м/с. Общая масса этих молекул составляет $2,12 \cdot 10^{-19}$ кг.

1.3. Распределение Максвелла — Больцмана для скоростей

Рассматривается азот при температуре 0°C. Как велико относительное число молекул, скорость которых лежит в интервале от 250 до 260 м/с? Относительная молекулярная масса азота равна $M_r = 28,013$.

Решение

Будем исходить из закона распределения Больцмана

$$\frac{dN}{N} = \frac{\exp(-p^2/2\mu kT) d\Pi}{(2\pi\mu kT)^{3/2}}. \quad (1.3.1)$$

Разобьем пространство скоростей на сферические слои. Объем сферического слоя, имеющего радиус v и толщину dv , равен

$$d\Omega = 4\pi v^2 dv. \quad (1.3.2)$$

Отсюда находим элемент объема в импульсном пространстве

$$d\Pi = 4\pi\mu^3 v^2 dv. \quad (1.3.3)$$

Подставляя (1.3.3) в (1.3.1), получаем распределение скоростей Максвелла

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 \exp(-\mu v^2/2kT) dv}{(2kT/\mu)^{3/2}} = f(v) dv. \quad (1.3.4)$$

Оно описывает распределение абсолютной величины скорости $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

При заданных числовых значениях показатель экспоненты равен

$$\frac{\mu v^2}{2kT} = \frac{M_r v^2}{2N_A kT} = \frac{M_r v^2}{2RT} = \frac{28,013 \cdot 250^2}{2 \cdot 8,134 \cdot 10^3 \cdot 273,16} = 0,386.$$

Отсюда следует, что

$$\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) = \exp(-0,386) = 0,679.$$

Далее находим

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 dv}{(2kT/\mu)^{3/2}} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 dv}{(2RT/M_r)^{3/2}} = \\ &= \frac{4 \cdot 250^2 \cdot 10}{\sqrt{3,1416} (2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16/28,013)^{3/2}} = 0,0216. \end{aligned}$$

Теперь определим относительное число молекул, имеющих скорость, значения которой заключены в интервале от 250 до 260 м/с

$$\frac{dN}{N} = 0,0216 \cdot 0,679 = 0,0147.$$

Следовательно, в 1 кмоль число молекул со скоростями в указанных пределах составляет

$$N_A \frac{dN}{N} = 6,02 \cdot 10^{26} \cdot 0,0147 = 8,82 \cdot 10^{24}.$$

1.4. Максимум плотности распределения

Определить скорость, соответствующую максимуму плотности распределения для водорода и гелия, если температура равна 0°C. Относительная молекулярная масса водорода и гелия равна соответственно $M_{H_2} = 2,016$ и $M_{He} = 4,003$.

Решение

Распределение молекул газа по скоростям описывается формулой (1.3.4)

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 \exp(-\mu v^2/2kT) dv}{(2kT/\mu)^{3/2}}. \quad (1.4.1)$$

Для определения максимума функции плотности распределения вероятностей продифференцируем ее по скорости v и получим

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{2kT}\right)^{3/2} 2v \left(1 - \frac{\mu v^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right). \quad (1.4.2)$$

Если значение скорости $v = v_{\text{макс}}$ соответствует максимуму функции распределения, то ее первая производная при этом значении должна обращаться в нуль. Тогда с учетом соотношений $N_A k = R$, $N_A \mu = M_r$ получаем из (1.4.2)

$$v_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_r}}. \quad (1.4.3)$$

Чтобы определить скорость, соответствующую максимуму функции распределения для водорода, подставим заданные числовые величины:

$$v_{\text{макс } H_2} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16}{2,016}} = 1500 \text{ м/с.}$$

Следовательно, функция распределения скоростей для водорода имеет максимум при $v = 1500$ м/с.

Возьмем отношение скоростей, отвечающих максимуму функции распределения для двух различных газов, давления и температуры которых одинаковы. Для водорода и гелия получаем, согласно (1.4.3),

$$\frac{v_{\max \text{ He}}}{v_{\max \text{ H}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{He}}}}. \quad (1.4.4)$$

Отсюда следует, что

$$v_{\max \text{ He}} = v_{\max \text{ H}_2} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{He}}}} = 1500 \sqrt{\frac{2,016}{4,003}} = 1064 \text{ м/с,}$$

т. е. для гелия максимум функции распределения соответствует скорости $v = 1064$ м/с.

1.5*. Среднее абсолютное значение скорости, средняя энергия и дисперсия скорости

Вычислить для водорода при 0°C среднее абсолютное значение скорости, среднюю энергию и средний квадрат скорости. Сравнить полученные результаты со скоростью v_{\max} , отвечающей максимуму функции распределения.

Решение

Среднее значение \bar{v} получается из функции распределения

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi} (2kT/\mu)^{3/2}} v^2 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) \quad (1.5.1)$$

по формуле

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \quad (1.5.2)$$

Для вычисления интегралов вида

$$J_{\alpha} = \int_0^{\infty} x^{\alpha} e^{-\beta x^2} dx \quad (1.5.3a)$$

введем новую переменную

$$y = \beta x^2$$

и для $\alpha > -1$, $\beta > 0$ получим

$$J_{\alpha} = \frac{1}{2} \beta^{-(\alpha+1)/2} \Gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}\right), \quad (1.5.3б)$$

где $\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx. \quad (1.5.3в)$$

Для нее справедливо соотношение

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (1.5.4)$$

Если n обозначает положительное целое число, то справедливы функциональные уравнения

$$\boxed{\Gamma(n+1) = n!}, \quad (1.5.5)$$

$$\boxed{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{n! 2^{2n}} \sqrt{\pi}}. \quad (1.5.6)$$

Подставляя (1.5.1) в (1.5.2) и используя (1.5.3б), находим

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} (2kT/\mu)^{3/2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} \Gamma(2). \quad (1.5.7)$$

Согласно (1.5.5), $\Gamma(2) = 1! = 1$. Учитывая, что $N_A k = R$, $N_A \mu = M_r$, получаем

$$\boxed{\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}}. \quad (1.5.8)$$

При заданных числовых значениях находим для средней скорости молекулы водорода при 0°C

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16}{3,1416 \cdot 2,016}} = 1694 \text{ м/с}. \quad (1.5.9)$$

Средняя кинетическая энергия одной молекулы определяется формулой

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\mu}{2} \bar{v}^2 = \frac{\mu}{2} \int v^2 f(v) dv. \quad (1.5.10)$$

Подставляя (1.5.1) в (1.5.10), получаем

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\mu^5}{2\pi k^3 T^3}} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) dv. \quad (1.5.11)$$

Учитывая (1.5.3) и (1.5.6), находим из (1.5.11)

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{2kT}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} kT}. \quad (1.5.12)$$

Таким образом, каждая из трех степеней свободы вносит в кинетическую энергию вклад, равный $kT/2$, в соответствии с рассмотренным ниже законом классической статистики о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

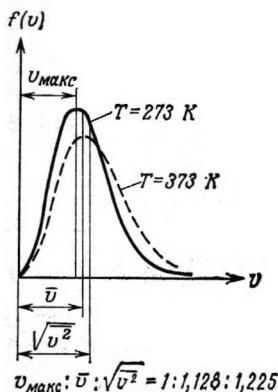
Как показывает сравнение формул (1.5.8) и (1.5.12), квадрат средней скорости

$$\frac{\bar{v}^2}{v} = \frac{8kT}{\pi\mu} \quad (1.5.13)$$

не совпадает со средним значением квадрата скорости

$$\overline{v^2} = \frac{3}{\mu} kT. \quad (1.5.14)$$

Обе эти величины не совпадают также и с квадратом скорости, отвечающей



Фиг. 13. Максимум распределения скоростей $v_{\text{макс}}$, средняя скорость \bar{v} и корень квадратный из среднего квадрата скорости $\sqrt{\overline{v^2}}$.

максимуму функции распределения (фиг. 13), который определяется выражением

$$v_{\text{макс}}^2 = \frac{2kT}{\mu}. \quad (1.5.15)$$

В случае молекулы водорода средняя энергия поступательного движения равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \cdot 1,380 \cdot 10^{-23} \cdot 273,16 = 5,654 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

Поступательная энергия 1 кмоль идеального газа, согласно (1.5.13), определяется выражением

$$E_{\text{кин}} = N_A \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} RT. \quad (1.5.16)$$

Следовательно, кинетическая энергия, содержащаяся в 2,016 кг водорода при 0°C , равна

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16 = 3,40 \cdot 10^3 \text{ кДж,}$$

или соответственно

$$E_{\text{кин}} = 0,239 \cdot 3,40 \cdot 10^3 = 814 \text{ ккал.}$$

Дисперсия по определению есть

$$\sigma^2 = \int (v - \bar{v})^2 f(v) dv. \quad (1.5.17)$$

Отсюда

$$\sigma^2 = \int v^2 f(v) dv - 2\bar{v} \int v f(v) dv + \bar{v}^2 \int f(v) dv = \overline{v^2} - 2\bar{v} \bar{v} + \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2 \quad (1.5.18)$$

Используя формулы (1.5.8) и (1.5.14), находим из (1.5.18)

$$\sigma^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{kT}{\mu} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right) = 0,4535 \frac{kT}{\mu}, \quad (1.5.19)$$

откуда для среднеквадратичного отклонения имеем

$$\sigma = 0,6734 \sqrt{\frac{kT}{\mu}} = 0,6734 \sqrt{\frac{RT}{M_r}}. \quad (1.5.20)$$

Для водорода при 0°C получаем

$$\sigma_{\text{H}_2} = 0,6734 \sqrt{\frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16}{2,016}} = 715 \text{ м/с.}$$

1.6. Барометрическая формула для воздуха, рассматриваемого как однородный газ

Исследовать уменьшение давления воздуха с увеличением высоты, если температура постоянна и равна 0°C , а давление на уровне моря равно $P_0 = 1013 \text{ мбар} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (нормальные условия). На какой высоте давление воздуха и плотность уменьшаются наполовину? При расчетах пользоваться данными о составе воздуха, приведенными в табл. 22.

Таблица 22

Состав сухого воздуха

| Порядковый номер | i | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------------|-------|--------------|--------------|--------|---------------|
| Газ | | N_2 | O_2 | Ar | CO_2 |
| Относительное содержание | p_i | 0,7809 | 0,2095 | 0,0093 | 0,0003 |
| Относительная молекулярная масса | M_i | 28,013 | 31,999 | 39,948 | 44,010 |

Решение

Будем рассматривать воздух в первом приближении как однородный газ. Относительную молекулярную массу этого газа найдем, используя табл. 22, по формуле

$$M_r = \sum_i p_i M_i. \quad (1.6.1)$$

Подставляя числовые значения, получаем

$$M_r = 28,97. \quad (1.6.2)$$

Молярный объем на уровне моря при заданных нормальных условиях равен

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273,16}{1013 \cdot 10^2} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (1.6.3)$$

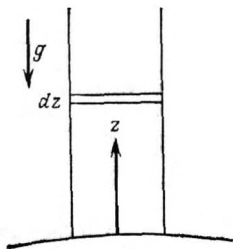
Рассмотрим перпендикулярный к поверхности Земли столб воздуха сечением 1 м^2 (фиг. 14).

Для нахождения числа частиц в слое воздуха толщиной dz воспользуемся формулой канонического распределения Гиббса (1.28), согласно которой число частиц газа в элементе объема фазового пространства, отвечающего состоянию p, q , равно

$$dN = f dq dp = \frac{N e^{-\epsilon/kT} dq dp}{\int e^{-\epsilon/kT} dq dp}, \quad (1.6.4)$$

где N — полное число молекул в выделенном столбе воздуха.

При вычислении энергии частицы, находящейся на высоте z , можно ограничиться рассмотрением потенциальной энергии. Дело в том, что хотя энергия отдельной частицы (ее кинетическая часть) и зависит от импульсных координат, это никак не отражается на распределении частиц в поле земного тяготения.



Фиг. 14. К выводу барометрической формулы.

Как видно из фиг. 14, направление ускорения свободного падения $-g$ противоположно направлению оси z . Следовательно, частица на высоте z обладает потенциальной энергией

$$\epsilon_{\text{пот}} = -\mu \int_0^z -g dz = \mu g z, \quad (1.6.5)$$

где μ — масса частицы.

Потенциальная энергия $\epsilon_{\text{пот}}$ отдельной частицы зависит, таким образом, только от координаты z и не зависит от координат x и y . Интегрируя выражение (1.6.4) по x и y , а также по несущественным в данном случае импульсным координатам, мы избавляемся от зависимости числителя и знаменателя от этих переменных и получаем число частиц в слое воздуха dz на высоте z :

$$dN = \frac{N \exp[-\epsilon_{\text{пот}}(z)/kT] dz}{\int \exp[-\epsilon_{\text{пот}}(z)/kT] dz}. \quad (1.6.6)$$

Объединяя не зависящие от высоты z члены в один постоянный коэффициент

$$C = \frac{N}{\int_0^{\infty} e^{-\mu g z/kT} dz} = \frac{N \mu g}{kT},$$

находим из (1.6.6)

$$dN = C e^{-\mu g z/kT} dz. \quad (1.6.7)$$

Величина dN/dz пропорциональна плотности газа ρ . Отсюда плотность воздуха на высоте z равна

$$\rho = \rho_0 e^{-\mu g z / kT}, \quad (1.6.8)$$

где ρ_0 — плотность при $z=0$.

Пользуясь уравнением состояния идеального газа, преобразуем показатель экспоненты в формуле (1.6.8)

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{M_r}{RT} = \frac{M_r}{P_0 V} = \frac{\rho_0}{P_0}. \quad (1.6.9)$$

Подставляя (1.6.9) в (1.6.8), приходим к барометрической формуле

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{\rho_0 g z}{P_0}\right). \quad (1.6.10)$$

Вычислим высоту $z=H$, на которой давление воздуха уменьшается вдвое. В соответствии с (1.6.10) при этом должно выполняться соотношение

$$\rho_0 \exp\left(-\frac{\rho_0 g H}{P_0}\right) = \frac{\rho_0}{2}, \quad (1.6.11)$$

откуда, логарифмируя, находим

$$H = \frac{P_0}{\rho_0 g} \ln 2. \quad (1.6.12)$$

Подставляя числовые значения, получаем

$$H = \frac{1013 \cdot 10^3}{1,293 \cdot 9,81} 0,693 \text{ м} = 5,5 \text{ км}.$$

Таким образом, давление воздуха уменьшается вдвое на высоте 5,5 км.

1.7. Измерение числа Авогадро по Перрену

Для измерения числа Авогадро Перрен исследовал распределение гуммигутовых зерен в воде. Масса одной частицы составляла $\mu = 1,25 \cdot 10^{-16}$ кг, а определение объема дало величину $V = 1,03 \cdot 10^{-19}$ м³. Температура принималась равной 4°С. Определить высоту H , для которой плотность уменьшается в 2 раза. Какова необходимая точность измерений, если ошибка при определении числа Авогадро не должна превышать 5%?

Решение

Для нахождения эффективной массы $\mu_{\text{эфф}}$ одной частицы нам следует определить подъемную силу. Обозначая плотность вытесненной жидкости через $\rho_{\text{жидк}}$, имеем для эффективной массы

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu - \rho_{\text{жидк}} V = (1,25 \cdot 10^{-16} - 1000 \cdot 1,03 \cdot 10^{-19}) = 0,22 \cdot 10^{-16} \text{ кг}. \quad (1.7.1)$$

В соответствии с барометрической формулой (1.6.10) плотность распределения зерен описывается выражением

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\mu_{\text{эфф}} g z}{kT}\right). \quad (1.7.2)$$

Отсюда находим высоту H , на которой величина ρ уменьшается в 2 раза,

$$H = \frac{kT \ln 2}{\mu_{\text{эфф}} g} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 277,16 \cdot 0,693}{0,22 \cdot 10^{-16} \cdot 9,81} \text{ м} = 12,3 \text{ мкм.} \quad (1.7.3)$$

Таким образом, эта высота составляет всего 12,3 мкм.

Чтобы определить число Авогадро

$$N_A = \frac{R}{k}, \quad (1.7.4)$$

разрешим равенство (1.7.3) относительно k и полученное выражение подставим в (1.7.4). Это дает

$$N_A = \frac{RT \ln 2}{\mu_{\text{эфф}} g H}. \quad (1.7.5)$$

Погрешность измерения находим следующим образом:

$$\Delta N_A = dN_A = \frac{dN_A}{dH} dH = \frac{RT}{\mu_{\text{эфф}} g} \ln 2 \frac{d(1/H)}{dH} dH,$$

откуда следует

$$dN_A = - \frac{RT \ln 2}{\mu_{\text{эфф}} g H^2} dH.$$

Согласно условиям задачи, должно выполняться неравенство

$$\frac{dN_A}{N_A} < 0,05,$$

и, следовательно,

$$\frac{dN_A}{N_A} = - \frac{dH}{H} < 0,05.$$

Отсюда находим требуемую точность измерений:

$$|dH| < 0,05H = 0,615 \text{ мкм.}$$

Итак, если при нахождении числа Авогадро N_A в опыте Перрена ошибка не должна превышать 5%, то определяемая методом подсчета отдельных зерен высота, на которой плотность уменьшается в 2 раза, должна измеряться с точностью не менее 0,615 мкм.

1.8*. Центрифуга. Разделение эмульсий

Цилиндрическая центрифуга вращается с частотой $f = 1500 \text{ с}^{-1}$. Диаметр цилиндра равен $2r_0 = 0,20 \text{ м}$, а его длина $l = 0,5 \text{ м}$. В цилиндре находится эмульсия из белка и воды, содержащая $m = 0,25 \text{ кг}$ белка. Относительная молекулярная масса белка и его плотность равны соответственно $M_r = 380$ и $\rho_{\text{белк}} = 1,08 \text{ г/см}^3$. Определить плотность распределения молекул белка на оси и на краю центрифуги. Чему равна масса белкового вещества в слое толщиной $b = 5 \text{ мм}$, прилегающем к образующей цилиндра? Температуру принять равной 4°С .

Решение

Находящийся в жидкости белок испытывает действие подъемной силы. Обозначая через $\rho_{\text{вод}}$ плотность воды, получаем для эффективной массы выражение

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu \frac{\rho_{\text{белк}} - \rho_{\text{вод}}}{\rho_{\text{белк}}} = \frac{M_r}{N_A} \frac{\rho_{\text{белк}} - \rho_{\text{вод}}}{\rho_{\text{белк}}}. \quad (1.8.1)$$

В рассматриваемом случае находим

$$\mu_{\text{эфф}} = \frac{380}{6,02 \cdot 10^{26}} \frac{1,08 - 1}{1,08} = 4,68 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Центробежное ускорение равно

$$a = \omega^2 r; \quad (1.8.2)$$

оно направлено вдоль радиус-вектора. Чтобы вопреки действию центробежной силы переместить частицу из периферийной области в точку, находящуюся на расстоянии r от оси, необходимо затратить энергию

$$W = -\mu_{\text{эфф}} \int_{r_0}^r \omega^2 r \, dr = \frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 (r_0^2 - r^2)}{2}. \quad (1.8.3)$$

Пусть N_0 обозначает плотность числа частиц (плотность распределения) на периферии ($r = r_0$). В соответствии с законом распределения энергии плотность числа частиц на расстоянии r от оси цилиндра равна

$$N(r) = N_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = N_0 \exp\left[-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 (r_0^2 - r^2)}{2kT}\right]. \quad (1.8.4)$$

Значение N_0 найдем из условия нормировки. Если полное число молекул белка равно N , то должно выполняться соотношение

$$2\pi l \int_0^{r_0} r N(r) \, dr = N. \quad (1.8.5)$$

Подставим (1.8.4) в (1.8.5) и разрешим полученное уравнение относительно N_0 . В результате находим

$$N_0 = \frac{N}{2\pi l \int_0^{r_0} r \exp(-\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2 / 2kT) \, dr}. \quad (1.8.6)$$

Для вычисления интеграла в знаменателе произведем подстановку

$$\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2}{2kT} = \xi \quad (1.8.7)$$

и получим

$$\begin{aligned} \int_0^{r_0} r \exp\left(-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r^2}{2kT}\right) dr &= \frac{kT}{\mu_{\text{эфф}} \omega^2} \int_0^{\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r_0^2}{2kT}} e^{-\xi} d\xi = \\ &= \frac{kT}{\mu_{\text{эфф}} \omega^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r_0^2}{2kT}\right)\right] \end{aligned} \quad (1.8.8)$$

Подставляя (1.8.8) в (1.8.6), имеем

$$N_0 = \frac{N \mu_{\text{эфф}} \omega^2}{2\pi l kT [1 - \exp(-\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r_0^2 / 2kT)]}. \quad (1.8.9)$$

Следовательно, плотность распределения молекул белка описывается выражением

$$N(r) = \frac{N \mu_{\text{эфф}} \omega^2}{2\pi l kT [1 - \exp(-\mu_{\text{эфф}} \omega^2 r_0^2 / 2kT)]} \exp\left[-\frac{\mu_{\text{эфф}} \omega^2}{2kT} (r_0^2 - r^2)\right]. \quad (1.8.10)$$

Для отношения плотностей распределения на периферии $r=r_0$ и на оси находим, согласно (1.8.10),

$$\frac{N_0}{N(0)} = \frac{N(r_0)}{N(0)} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{эфф}}\omega^2 r_0^2}{2kT}\right). \quad (1.8.11)$$

Подставляя числовые значения, получим

$$\frac{N(0, 10)}{N(0)} = \exp\left[\frac{4,68 \cdot 10^{-26} (1500 \cdot 2 \cdot 3,1416 \cdot 0,1)^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 277,16}\right] = e^{5,434} = 10^{2,360} = 229.$$

Таким образом, при заданных условиях плотность распределения молекул белка на периферии в 229 раз больше плотности на оси.

Для полного числа молекул имеем

$$N = N_A \frac{m}{M_r} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{0,25}{380} = 3,96 \cdot 10^{23}. \quad (1.8.12)$$

С учетом этого, используя формулу (1.8.11) для числа частиц на периферии, получаем из (1.8.9)

$$N_0 = \frac{3,96 \cdot 10^{23} \cdot 4,68 \cdot 10^{-26} (2 \cdot 3,1416 \cdot 1500)^2}{2 \cdot 3,1416 \cdot 0,5 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 277,16 (1 - e^{-5,434})} = 1,376 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3},$$

тогда как плотность числа частиц на оси составляет всего лишь

$$N(0) = \frac{1,376 \cdot 10^{26}}{229} = 6,01 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}.$$

Число N_r молекул белка в приграничном слое толщиной $b=0,005$ м определяется выражением

$$N_r = l \int_0^{r_0} 2\pi r N(r) dr = 2\pi l N \int_{r_0-b}^{r_0} r \exp\left[-\frac{\mu_{\text{эфф}}\omega^2 (r_0^2 - r^2)}{2kT}\right] dr. \quad (1.8.13)$$

Используя для вычисления интеграла (1.8.13) преобразование (1.8.7), находим

$$N_r = \frac{2\pi l N kT}{\mu_{\text{эфф}}\omega^2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\mu_{\text{эфф}}\omega^2 b (2r_0 - b)}{2kT}\right] \right\}. \quad (1.8.14)$$

Масса белка m_r в приграничном слое толщиной b получается тогда из соотношения

$$m_r = \frac{N_r}{N} m = \frac{N_r}{N_A} M_r. \quad (1.8.15)$$

Подставляя N_0 из (1.8.9) в (1.8.14), находим окончательно

$$m_r = m \frac{1 - \exp\left[-\mu_{\text{эфф}}\omega^2 b (2r_0 - b)/2kT\right]}{1 - \exp\left[-\mu_{\text{эфф}}\omega^2 r_0^2/2kT\right]}. \quad (1.8.16)$$

В рассматриваемом частном случае с учетом (1.8.11) получаем

$$m_r = 0,250 \frac{1 - \exp\left[-\frac{4,68 \cdot 10^{-26} (2 \cdot 3,14 \cdot 1500)^2 \cdot 0,005 (0,2 - 0,005)}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 277,2}\right]}{1 - \frac{1}{229}} = 0,118 \text{ кг}.$$

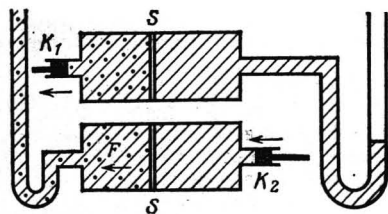
Таким образом, в периферийном слое толщиной 5 мм находится 47,3% всех молекул белка, масса которых составляет 0,118 кг.

1.9. Осмотическое давление

Исходя из закона распределения по энергии, вывести формулу для осмотического давления в растворах. Чему равно осмотическое давление в растворе, если в 4 л растворителя при температуре 75°C растворены 10 г гликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ($M_r = 62,0$) и 15 г метилового спирта CH_3OH ($M_r = 32,0$)?

Решение

Рассмотрим сначала раствор, содержащий только одно вещество. Представим себе, что растворитель (вода) и раствор разделены полупроницаемой перегородкой. Она пропускает молекулы растворителя, но не пропускает молекулы растворенного вещества (фиг. 15). Для поддержания равновесного давления обеспечивается постоянный отток или приток растворителя в раствор.



Фиг. 15. Раствор, разделенный полупроницаемой перегородкой.

Под действием осмотического давления поршни K_1 и K_2 смещаются влево; K_1 выталкивается, K_2 тягивается.

Перегородку можно рассматривать как силовое поле. Согласно этой модели, на частицу, приближающуюся к перегородке, действует сила

$$\vec{f} = -\text{grad } W, \quad (1.9.1)$$

направленная внутрь раствора. В соответствии с законом действия и противодействия равная, но противоположная по направлению сила действует на перегородку со стороны частицы. Непосредственно около перегородки потенциал W неограниченно возрастает, препятствуя проходу молекулы вещества. На основании закона распределения Гиббса имеем для числа молекул, которые находятся от стенки на таком расстоянии, что они обладают потенциалом W :

$$N(W) = N_0 e^{-W/kT}. \quad (1.9.2)$$

Если число $N(W)$ отнесено к 1 м^3 раствора, то N_0 есть число частиц в 1 м^3 , для которых $W=0$, т. е. которые находятся на достаточном удалении от мембраны. Если рассматриваемый объем имеет величину dV , то действующая на этот объем сила равна

$$\int dV = N(W) \vec{f} dV = -N(W) \text{grad } W dV. \quad (1.9.3)$$

Производя дифференцирование по пространственным координатам, находим из (1.9.2)

$$\text{grad } N(W) = -\frac{N_0}{kT} e^{-W/kT} \text{grad } W = -\frac{N(W)}{kT} \text{grad } W. \quad (1.9.4)$$

Разрешим это уравнение относительно W и подставим полученное выражение в (1.9.3). Имеем

$$\vec{f} = -N(W) \text{grad } W = kT \text{grad } N(W). \quad (1.9.5)$$

В рассматриваемой гидростатической задаче силу \vec{f} с помощью соотношения

$$\vec{f} = -\text{grad } P \quad (1.9.6)$$

можно заменить градиентом давления P . Тогда получаем из (1.9.5)

$$\text{grad } P = kT \text{ grad } N(W) \quad (1.9.7)$$

Если температура во всех точках рассматриваемого объема одинакова, то находим посредством интегрирования

$$P(W) = kTN(W) + P_0,$$

где P_0 — давление в отсутствие растворенных частиц. Разность

$$P - P_0 = P_{\text{осм}} = NkT \quad (1.9.8)$$

равна, следовательно, увеличению давления за счет растворения N молекул.

При выводе формулы для осмотического давления вид потенциала W столь же мало существен, как и химические или физические свойства раствора. Существенно лишь число N растворенных молекул. При этом, разумеется, следует иметь в виду, что полученная здесь формула (1.9.8) применима только при слабых концентрациях. При больших концентрациях необходимо учитывать свойства реальных газов и жидкостей.

Если в 1 м^3 растворены N_1 молекул одного вещества и N_2 молекул другого, то, согласно изложенной теории, осмотическое давление раствора в равновесном состоянии равно

$$P_{\text{осм}} = (N_1 + N_2) kT = NkT, \quad (1.9.9)$$

где N — полное число растворенных молекул в 1 м^3 раствора. Если в объеме V некоторого раствора содержится n киломолей растворенного вещества, то число растворенных молекул в 1 м^3 определяется соотношением

$$NV = nN_A = \frac{m}{M_r} N_A, \quad (1.9.10)$$

где m — масса растворенного вещества. Находя отсюда N и учитывая равенство $N_A k = R$, получаем для осмотического давления закон Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M_r} \frac{RT}{V}. \quad (1.9.11)$$

Отсюда следует, что осмотическое давление равно давлению газа, которое имело бы место, если бы молекулы растворенного вещества в виде газа заполняли объем, равный объему раствора.

В рассматриваемом случае число растворенных киломолей равно

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{62,0} + \frac{15 \cdot 10^{-3}}{32,0} = 0,63 \cdot 10^{-3}.$$

Подставляя это число в (1.9.11), находим

$$P_{\text{осм}} = \frac{0,63 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 348,16}{4 \cdot 10^{-3}} = 456 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2.$$

Пользуясь для перевода единиц соотношением

$$1 \text{ ат} = 9,81 \text{ Н/см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2,$$

получаем окончательно

$$P_{\text{осм}} = \frac{456 \cdot 10^3}{9,81 \cdot 10^4} = 4,65 \text{ ат}.$$

Следовательно, 10 г гликоля и 15 г метилового спирта создают в 4 л воды при 75°С осмотическое давление, равное 4,65 ат. В случае раствора электролита необходимо учитывать диссоциацию на ионы и действующие между ними электрические силы (см. гл. 5, § 2).

Упражнения

- У.1.1. Найти число молекул хлора в 1 мм³ при температуре 500° С и давлении 0,01 мбар, компоненты скорости которых заключены в следующих интервалах: $v_x = (200-205)$ м/с, $v_y = (100-110)$ м/с, $v_z = (100-105)$ м/с. Относительная атомная масса хлора равна 35,45.
- У.1.2. Чему равно число молекул в 1 л гелия при давлении 20 ат и температуре 3000 К, вектор скорости которых составляет с осью z угол не более 30°, а абсолютная величина скорости лежит в интервале от 600 до 605 м/с?
- У.1.3. Чему равно число атомов гелия со скоростями от 1000 до 1010 м/с, содержащихся в шарообразном баллоне диаметром 16 м при 10° С и давлении 0,9 ат?
- У.1.4. Определить скорость, соответствующую максимуму функции распределения при 100° С для водорода, гелия и азота.
- У.1.5. Вычислить средние скорости для водорода, неона и кислорода при 500° С.
- У.1.6. Полагая температуру равной 300° С, определить средние скорости для гелия и водорода. Чему равны скорости, отвечающие максимуму функции распределения скоростей и какие значения получаются для корней квадратных из средних квадратов скоростей?
- У.1.7. Чему равно среднеквадратичное отклонение скоростей для гелия при температуре 300° С?
- У.1.8. Для функции распределения Максвелла—Больцмана $f(v)$ определить величину, характеризующую *асимметрию* распределения

$$\gamma = \frac{1}{\sigma^3} \int (v - \bar{v})^3 f(v) dv.$$

Сравнить результат с асимметрией нормального распределения.

- У.1.9.* Для функции распределения Максвелла—Больцмана $f(v)$ вычислить величину

$$\epsilon = \frac{1}{\sigma^4} \int (v - \bar{v})^4 f(v) dv - 3,$$

которая является мерой *крутизны* распределения. Чему равна эта величина для нормального распределения?

- У.1.10. Пользуясь барометрической формулой, вычислить давление воздуха на высоте 1000 м при $-23,16$ и при $26,84^\circ$ С, если давление на уровне моря равно 1013 мбар.
- У.1.11. Вычислить массу азота и массу кислорода в 1 м³ воздуха на уровне моря и на высоте 5532 м. Температура воздуха и его давление на уровне моря равны соответственно 0° С и 1013 мбар. (Воспользоваться данными, приведенными в табл. 22.)
- У.1.12. Вычислить, на какой высоте парциальные давления азота и углекислого газа уменьшаются в два раза, если температура равна 0° С. Какие высоты получатся при 30° С?
- У.1.13. В поле земного притяжения производятся наблюдения за шарообразными частицами диаметром $2 \cdot 10^{-7}$ м, находящимися во взвешенном состоянии в воздухе при температуре 0° С и давлении 1 атм. Установлено, что концентрация частиц уменьшается вдвое на высоте 10 м. Чему равна масса взвешенной частицы? Вычислить их плотность в сравнении с плотностью воздуха.
- У.1.14. В поле земного притяжения находятся частицы пыли, имеющие массу $\mu = 8,50 \cdot 10^{-22}$ кг и объем $V = 5 \cdot 10^{-22}$ м³. Определить уменьшение их концентрации на высоте $z = 3$ м. Давление и температура воздуха

- равны соответственно 990 мбар и -20°C . На какой высоте концентрация уменьшается в два раза?
- У.1.15. Чему равно при 20°C осмотическое давление 1 г этилового спирта, растворенного в 0,7 л жидкости? Давление выразить в технических атмосферах ($M_r = 46$).
- У.1.16. Вычислить, чему должна равняться масса m сахара, растворенного в 2 л воды при 50°C , чтобы осмотическое давление составляло 3 ат. Относительная молекулярная масса сахара равна $M_r = 342,3$.
- У.1.17. В ультрацентрифуге находится эмульсия из воды и некоторого синтетического вещества, имеющего плотность $0,999\text{ г/см}^3$. Взвешенные частицы синтетического вещества можно приближенно считать шариками радиусом 1 мкм. Радиус центрифуги равен 12 см, частота вращения 200 с^{-1} . Температура равна 4°C . Вычислить отношение плотностей распределения в центре и на периферии. Чему равна относительная доля частиц в слое толщиной 1 см, расположенном на краю центрифуги и в цилиндре радиусом 5 мм на ее оси?
- У.1.18*. Решить предыдущую задачу при плотности взвешенных частиц, равной $1,001\text{ г/см}^3$.
- У.1.19*. Определить распределение вероятностей для кинетической энергии материальной точки с помощью распределения Максвелла — Больцмана. Чему равна вероятность найти молекулу с энергией в интервале от $4,00 \cdot 10^{-21}$ до $4,14 \cdot 10^{-21}$ Дж, если температура равна 300 К ?

§ 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Введение

Внутренней энергией называют запасенную телом тепловую энергию¹⁾. При ее увеличении либо возрастает температура системы, либо изменяется агрегатное состояние (например, происходит плавление или испарение). Для вычисления внутренней энергии воспользуемся законом распределения по энергии Гиббса (1.27) и выполним суммирование по всем энергетическим состояниям (см. задачу 2.1):

$$U = \int \epsilon dN. \quad (2.1)$$

Результат этого суммирования можно сформулировать следующим образом: каждая степень свободы вносит в энергию вклад, равный в среднем $kT/2$ (*закон классической статистической*

¹⁾ В термодинамике обычно ограничиваются утверждением, что внутренняя энергия есть всякая энергия, заключенная внутри тела в какой-либо форме. С микроскопической точки зрения это означает, что внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий отдельных частиц и энергии взаимодействия между ними. Если тепловой энергией называть, как это часто делают, среднюю кинетическую энергию, то она является лишь частью внутренней энергии. (По этому вопросу см., например, Р. В. Поль, Механика, акустика и учение о теплоте, „Наука“, М., 1971). — *Прим. перев.*

физики о равномерном распределении энергии по степеням свободы, или просто закон равнораспределения):

$$U = \frac{fNkT}{2} = nf \frac{RT}{2} = \frac{skT}{2}. \quad (2.2)$$

Величина f есть число степеней свободы одной материальной точки. Вся термодинамическая система в целом обладает $s = Nf$ степенями свободы. Если к термодинамической системе подводится извне количество теплоты δQ , то последнее расходуется на увеличение внутренней энергии dU и на совершение системой механической работы PdV против внешних сил. Этот опытный факт выражается первым законом термодинамики:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2.3)$$

(P — давление, V — объем).

Полное количество теплоты Q , подведенное к системе, в общем случае не удастся представить в виде однозначной функции состояния, зависящей от температуры T , давления P или объема V . В противоположность этому внутренняя энергия U определяется этими величинами однозначно. Изменение внутренней энергии можно поэтому записать в виде полного дифференциала dU , в то время как для обозначения подведенного количества теплоты используется знак δ .

Процесс называется *обратимым*, если его можно заставить протекать в обратном направлении путем простого изменения направления пути и при этом для восстановления исходного состояния всех участвующих в процессе тел не требуется подвода энергии.

Пример 14

Примерами обратимых процессов могут служить механические и электрические колебания в отсутствие потерь. Равным образом можно рассматривать как обратимый процесс расширения или сжатия газа, если давление последнего при этом находится в равновесии с внешней силой. Изменения одной из сил на бесконечно малую величину оказывается тогда достаточным, чтобы заставить процесс протекать в обратном направлении, так что исходное состояние может быть восстановлено.

Рассмотрим обратимый процесс внутри замкнутой системы, к которой подводится количество теплоты $(\delta Q)_{\text{обр}}$. Умножая эту

величину на интегрирующий множитель $1/T$, получаем дифференциал некоторой функции состояния

$$\boxed{\frac{1}{T}(\delta Q)_{\text{обр}} = dS} \quad (2.4)$$

Эту функцию называют *энтропией*. Она однозначно определяется значениями измеряемых параметров состояния макроскопической системы (давление, объем, температура, число частиц или число киломолей).

Для обратимых процессов, согласно первому закону термодинамики, выполняется соотношение

$$\boxed{dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{обр}} = \frac{dU + PdV}{T}} \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) является термодинамическим определением энтропии, которым следует пользоваться при вычислении этой функции состояния. Статистическое определение энтропии будет дано в § 3 настоящей главы.

Если к системе подводится количество теплоты δQ , то ее температура повышается на dT (предполагается, что система не находится в критической точке, отвечающей фазовому переходу). Отношение

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.6)$$

определяет *удельную теплоемкость* системы. Ее обычно относят к 1 кмоль и называют *молярной теплоемкостью*.

При вычислении удельной теплоемкости предполагается, что процессы являются обратимыми. Для молярной теплоемкости при постоянном объеме, называемой также изохорной теплоемкостью, получаем, подставляя (2.4) в (2.6),

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad (2.7)$$

Соответственно молярная теплоемкость при постоянном давлении (изобарная теплоемкость) определяется выражением

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (2.8)$$

С помощью соотношения (2.5) молярную теплоемкость C_p можно представить также в виде

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}(U + PV)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (2.9)$$

где

$$H = U + PV \quad (2.10)$$

есть функция состояния, называемая *энтальпией*. Все функции состояния при этом отнесены к 1 кмоль.

При применении закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, как и вообще при расчете физических функций состояния методами классической статистики, предполагается, что число степеней свободы остается неизменным вплоть до абсолютного нуля. В действительности же каждая степень свободы становится полностью эффективной лишь при достижении температуры, превышающей некоторое определенное значение (см. § 4 настоящей главы). Удельная теплоемкость является при этом измеряемой величиной, по которой можно определить число эффективных степеней свободы. Следует отметить, что для очень многих физических процессов число степеней свободы в начальном и конечном состояниях одинаково. В особенности это относится к случаям, когда изменения температуры не очень велики. Поэтому применение классической статистики для расчета изменений энергии обычно приводит к хорошему согласию между теорией и экспериментом, если температура не выходит за пределы определенных границ.

Если учесть, что при уменьшении температуры степени свободы макроскопической системы „замораживаются“, то для определения внутренней энергии следует пользоваться не законом равнораспределения, а соотношением

$$U = \int_0^T C_v(T) dT + U_0, \quad (2.11)$$

где U_0 — энергия при абсолютном нуле (ср. § 4).

Задачи

2.1*. Классический закон равнораспределения

На основании закона распределения Гиббса требуется определить внутреннюю энергию твердого тела. Вычислить эту энергию для 1 кг углерода при 1200 К и сравнить полученный результат с энергией сгорания (8093 ккал/кг). Относительная атомная масса $A_C = 12,01$.

Решение

Если обозначить через ϵ и dN соответственно энергию и число заполнения определенного энергетического состояния, то внутреннюю энергию U , усредненную по всем энергетическим состояниям, можно записать в виде

$$U = \int \epsilon dN. \quad (2.1.1)$$

Рассмотрим сначала отдельно взятую частицу. Согласно закону распределения энергии, вероятность того, что эта частица окажется в ячейке, которой соот-

ветствует энергия ε , равна

$$dw = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int e^{-\varepsilon/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}. \quad (2.1.2)$$

Интегрирование в (2.1.1) и (2.1.2) распространяется на все состояния рассматриваемой частицы. Подставляя (2.1.2) в (2.1.1), находим для средней энергии $\bar{\varepsilon}$ отдельной частицы

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int e^{-\varepsilon/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}. \quad (2.1.3)$$

В твердом теле отдельные атомы не могут существенно смещаться из положений равновесия. Когда такое расположение нарушается, возникают квазиупругие возвращающие силы. Таким образом, каждый структурный элемент твердого тела обладает потенциальной и кинетической энергией.

Кинетическая энергия одного атома, имеющего массу μ , равна

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{\mu}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}. \quad (2.1.4)$$

Для вычисления *потенциальной энергии* $\varepsilon_{\text{пот}}$ будем рассматривать каждую частицу как гармонический осциллятор, совершающий колебания под действием приложенных сил. Предположим, что частица смещена из своего положения равновесия на расстояние $r(x, y, z)$. Возвращающая сила \mathfrak{F} действует в направлении $-r$. Ее компоненты пропорциональны компонентам смещения, если только последние не слишком велики. Следовательно, для возвращающей силы можно написать

$$\mathfrak{F} = -D r, \quad (2.1.5)$$

где D — постоянная, зависящая от структуры твердого тела. Следовательно, потенциальная энергия сместившейся на величину $r(x, y, z)$ частицы равна

$$\varepsilon_{\text{пот}} = - \int \mathfrak{F} \cdot dr = D \left(\int_0^x x dx + \int_0^y y dy + \int_0^z z dz \right),$$

или

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \frac{D}{2} (x^2 + y^2 + z^2). \quad (2.1.6)$$

Если ввести обозначения

$$x = x_1, \quad y = x_2, \quad z = x_3, \quad p_x = x_4, \quad p_y = x_5, \quad p_z = x_6,$$

то энергию рассматриваемой частицы можно представить в виде квадратичной функции

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{v=1}^f a_v x_v^2, \quad (2.1.7)$$

которая включает в себя как потенциальную, так и кинетическую энергию. В твердом теле каждая частица обладает тремя степенями свободы, соответствующими потенциальной энергии, и тремя степенями свободы, соответствующими

щими кинетической энергии. Следовательно, необходимо положить $f = 6$. Внутренняя энергия системы $U = N\bar{\epsilon}$ на основании (2.1.3) равна

$$U = \frac{N \int \sum_{v=1}^f a_v x_v^2 \exp(-\sum a_v x_v^2 / kT) dx_1 dx_2 \dots dx_f}{\int \exp(-\sum a_v x_v^2 / kT) dx_1 dx_2 \dots dx_f} = N \frac{J_0}{J_u}. \quad (2.1.8)$$

Интеграл J_u , стоящий в знаменателе (2.1.8), можно разложить:

$$J_u = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2}{kT}\right) dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a_2 x_2^2}{kT}\right) dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a_f x_f^2}{kT}\right) dx_f. \quad (2.1.9)$$

Интеграл J_0 , стоящий в числителе, запишем в виде

$$J_0 = \int_{-\infty}^{\infty} a_1 x_1^2 \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2 + \dots + a_f x_f^2}{kT}\right) dx_1 \dots dx_f + \dots \\ \dots + \int_{-\infty}^{\infty} a_f x_f^2 \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2 + \dots + a_f x_f^2}{kT}\right) dx_1 \dots dx_f.$$

Дальнейшее разложение дает

$$J_0 = \int_{-\infty}^{\infty} a_1 x_1^2 \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2}{kT}\right) dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a_2 x_2^2}{kT}\right) dx_2 \dots \\ \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a_f x_f^2}{kT}\right) dx_f + \dots. \quad (2.1.10)$$

Деля J_0 на J_u , получаем

$$\frac{J_0}{J_u} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} a_1 x_1^2 \exp(-a_1 x_1^2 / kT) dx_1}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a_1 x_1^2 / kT) dx_1} + \dots + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} a_f x_f^2 \exp(-a_f x_f^2 / kT) dx_f}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a_f x_f^2 / kT) dx_f};$$

последнее выражение можно записать также в виде

$$\frac{J_0}{J_u} = \sum_{v=1}^f \frac{\int_{-\infty}^{\infty} a_v x_v^2 \exp(-a_v x_v^2 / kT) dx_v}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a_v x_v^2 / kT) dx_v}. \quad (2.1.11)$$

Если учесть, что подынтегральные выражения содержат только четные функции, то интегрирование по бесконечному в обе стороны интервалу можно заменить интегрированием от 0 до ∞ ; при этом в числителе и знаменателе выражения (2.1.11) появятся множители 2, которые в результате сокращаются.

Производя замену переменных

$$y_v = \frac{a_v}{kT} x_v^2, \quad (2.1.12)$$

получаем из (2.1.11)

$$\frac{J_0}{J_u} = \sum_{v=1}^f \frac{a_v (a_v/kT)^{-3/2} \Gamma(3/2)}{(a_v/kT)^{-1/2} \Gamma(1/2)} = f kT \frac{(2! / 2^2) \sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2} f kT. \quad (2.1.13)$$

Принимая во внимание (2.1.8), получаем для полной энергии системы формулу

$$\boxed{U = \frac{N f k T}{2}}, \quad (2.1.14)$$

которая выражает закон классической статистической физики о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Согласно (2.1.14), внутренняя энергия в расчете на 1 кмоль равна

$$U_m = \frac{N_A f k T}{2} = f \frac{R T}{2}. \quad (2.1.15)$$

Подставляя сюда $f=6$ и $T=1200$ К и выражая R в ккал/кмоль·К, находим внутреннюю энергию твердого тела, отнесенную к 1 кмоль

$$U_m = \frac{6 \cdot 1,986 \cdot 1200}{2} = 7150 \text{ ккал/кмоль.}$$

Если относительная атомная масса рассматриваемого элемента равна A_r , то для внутренней энергии в расчете на 1 кг имеем

$$U_{\text{кг}} = \frac{f R T}{2 A_r}. \quad (2.1.16)$$

Для углерода получаем

$$U_{\text{Скг}} = \frac{7153,2}{12,01} = 596 \text{ ккал/кг.}$$

В соответствии с этим энергия сгорания обыкновенного углерода, равная 8093 ккал/кг, даже при температурах около 1000°C все еще на порядок больше внутренней энергии.

2.2. Атомная теплоемкость металлов. Закон Дюлонга-Пти

Пользуясь классическим законом равномерного распределения, вычислить удельную теплоемкость твердого тела по его внутренней энергии. Каковы значения удельных теплоемкостей для железа, алюминия, бериллия? Относительные атомные массы этих веществ равны соответственно $A_{\text{Fe}}=55,85$, $A_{\text{Al}}=26,98$, $A_{\text{Be}}=9,01$. Сравнить теоретические результаты с экспериментальными значениями.

Решение

Удельная теплоемкость твердого тела получается из его внутренней энергии дифференцированием по температуре. Если опять относить все величины к 1 кмоль, то для удельной теплоемкости в соответствии с классическим законом равномерного распределения получаем выражение

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{fRT}{2} = \frac{fR}{2}. \quad (2.2.1)$$

Подставляя в (2.2.1) $f=6$, в соответствии с наличием трех степеней свободы, определяющих потенциальную энергию, и трех степеней свободы, определяющих кинетическую энергию, и выражая численное значение R в ккал/кмоль·К, находим молярную теплоемкость твердого тела

$$C = \frac{6 \cdot 1,986}{2} = 5,958 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К} \quad (2.2.2)$$

(закон Дюлонга-Пти для атомной теплоемкости).

Удельную теплоемкость c , отнесенную к 1 кг, получаем из (2.2.2) путем деления на относительную атомную массу элемента A_r :

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{5,958}{A_r} \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}. \quad (2.2.3)$$

Для чистого железа, алюминия и бериллия находим

$$c_{\text{Fe}} = \frac{5,958}{55,85} = 0,107 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}$$

(экспериментальное значение 0,108 ккал/кг·К),

$$c_{\text{Al}} = \frac{5,958}{26,98} = 0,221 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}$$

(экспериментальное значение 0,214 ккал/кг·К),

$$c_{\text{Be}} = \frac{5,958}{9,01} = 0,661 \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}$$

(экспериментальное значение 0,244 ккал/кг·К).

Отсюда видно, что в то время как для тяжелого и среднего элементов Fe и Al теоретические и экспериментальные величины отличаются лишь незначительно, для бериллия, относящегося к числу самых легких элементов, экспериментальное значение существенно меньше теоретического.

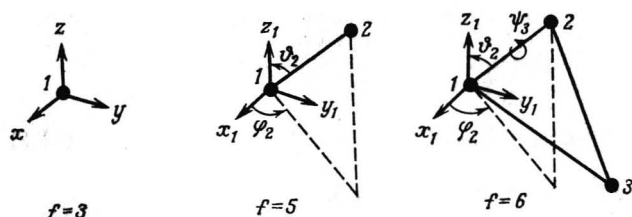
Приведенные экспериментальные величины являются средними значениями для интервала температур от 0 до 100°С. При понижении температуры удельная теплоемкость также уменьшается. Это показывает, что при понижении температуры происходит „замораживание степеней свободы“ (ср. гл. 4, § 5).

2.3. Удельная теплоемкость идеальных газов при постоянном объеме

Исходя из классического закона равномерного распределения, вычислить молярную теплоемкость идеального газа при постоянном объеме и сравнить результат теоретического расчета с экспериментальными значениями.

Решение

Определим сначала число степеней свободы газа (фиг. 16). Атомы одноатомных газов, к которым относятся инертные газы и пары металлов, могут перемещаться в пространстве во всех трех направлениях. Каждая из трех компонент скорости отдельного атома выходит в энергию макроскопической системы квадратично. В то же время отсутствуют какие-либо ограничения, обусловленные наличием потенциалов. В соответствии с этим число степеней свободы одноатомной молекулы равно $f=3$.



Фиг. 16. Степени свободы жестких молекул.

В случае *двухатомных жестких молекул*¹⁾ в дополнение к трем степеням свободы поступательного движения появляются две вращательные степени свободы. Второй атом может вращаться вокруг первого атома молекулы, описывая сферу, радиус которой равен расстоянию между атомами. Таким образом на его вектор скорости накладывается ограничение, поэтому на второй атом приходится лишь две степени свободы. Всего, следовательно, жесткий ротатор имеет $f=5$ степеней свободы.

Если, кроме того, оба атома могут совершать *колебания* друг относительно друга, то в дополнение к уже имеющимся степеням свободы следует добавить еще две, одна из которых соответствует кинетической, а другая — потенциальной энергии. Таким образом, полное число степеней свободы в этом случае будет равно $f=7$. Для строгого теоретического рассмотрения возникновения колебательных степеней свободы необходимо привлечь квантовомеханические соображения (см. гл. 4).

Жесткая трехатомная молекула обладает помимо трех поступательных и двух вращательных степеней свободы еще одной вращательной степенью свободы, обусловленной наличием третьего атома, который может вращаться вокруг двух других по круговой траектории. К этим $f=6$ степеням свободы жестких трехатомных и многоатомных молекул могут присоединяться добавочные степени свободы, связанные с колебательными движениями.

В общем случае движение n -атомной молекулы ($n \geq 3$) полностью описывается заданием $3n$ координат. При этом три степени свободы приходятся на поступательное движение и еще три — на вращение молекулы. Остается, следовательно, $3n-6$ степеней свободы, которые соответствуют колебательным движениям атомов. Согласно классической теории, вклад этих колебательных степеней свободы следует учитывать дважды: один раз — для кинетической энергии и один раз — для потенциальной. В соответствии с этим трехатомной молекуле следует приписать 12 степеней свободы, а именно: 3 поступательные степени свободы, 3 вращательные и два раза по 3 колебательные степени свободы.

¹⁾ Такую молекулу называют иногда ротатором или гантелью. — Прим. перев.

Молярная изохорная теплоемкость определяется выражением

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_v, \quad (2.3.1)$$

где δQ — подведенное в обратимом процессе количество теплоты, отнесенное к 1 кмоль. Согласно первому закону термодинамики, имеем

$$\delta Q = dU + P dV. \quad (2.3.2)$$

На основании классического закона равнораспределения внутреннюю энергию 1 кмоль можно записать в виде

$$U_m = f \frac{N_A k T}{2} = \frac{f R T}{2}. \quad (2.3.3)$$

При постоянном объеме необходимо положить $dV = 0$. Тогда для молярной изохорной теплоемкости получаем выражение

$$C_v = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = \frac{f R}{2}, \quad (2.3.4)$$

т. е.

$$C_v = \frac{f}{2} 1,986 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.3.5)$$

Для одноатомных газов $f = 3$. В соответствии с этим теплоемкость одноатомных газов равна

$$C_v^{(1)} = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 1,986 = 2,98 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.3.6)$$

Это значение хорошо подтверждается для всех одноатомных газов (ср. табл. П. X приложения). В случае двухатомных молекул, подставляя в соответствии с моделью жесткого ротатора $f = 5$, получаем из (2.3.5)

$$C_v^{(2)} = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 1,986 = 4,97 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.3.7)$$

Это значение подтверждается результатами экспериментов, если температура не слишком высока. Если же произвести расчет, используя модель осциллирующей молекулы с $f = 7$ степенями свободы, то из (2.3.5) получаем

$$C_v^{(2)} = \frac{7}{2} \cdot 1,986 = 6,95 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.3.8)$$

Согласно табл. П. X, к такому значению приводят измерения при очень высоких температурах. Это означает, что колебательные степени свободы становятся эффективными лишь при достижении достаточно высоких температур, следовательно, они „вымерзают“, когда температуры падают ниже определенного предела.

При дальнейшем понижении температуры теплоемкость двухатомных газов, согласно табл. П. X, уменьшается, стремясь к теоретическому значению для одноатомных газов. Следовательно, вращательные степени свободы также эффективны лишь при температурах, превышающих некоторое определенное значение.

В соответствии с законом Нернста о стремлении удельной теплоемкости к нулю, при абсолютном нуле температуры в конечном итоге замораживаются также и степени свободы, соответствующие поступательному движению.

Для модели жесткой трехатомной молекулы с $f=6$ степенями свободы молярная теплоемкость, согласно (2.3.5), равна

$$C_v^{(3)} = \frac{6}{2} R = \frac{6}{2} \cdot 1,986 = 5,96 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}, \quad (2.3.9)$$

тогда как при учете колебательных движений получаем

$$C_v^{(3)} = \frac{12}{2} R = \frac{12}{2} \cdot 1,986 = 11,92 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.3.10)$$

Как видно из табл. П.Х, это значение также подтверждается при высоких температурах.

2.4*. Удельная теплоемкость идеальных газов при постоянном давлении

Для одно- и двухатомных идеальных газов определить молярную изобарную теплоемкость и вывести формулу, связывающую ее с изохорной теплоемкостью. Чему равен показатель адиабаты $\kappa = C_p/C_v$ для идеальных газов?

Решение

Обозначим через Q полную энергию рассматриваемого газа. Тогда изохорная теплоемкость определяется как

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4.1)$$

Подставляя вместо приращения количества теплоты ∂Q приращение энтропии

$$dS = \frac{\partial Q}{T}, \quad (2.4.2)$$

получаем для молярной изохорной теплоемкости

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4.3)$$

Точно так же для изобарной теплоемкости имеем

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (2.4.4)$$

Преобразуем формулу (2.4.4) к виду

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial (S, P)}{\partial (T, P)}. \quad (2.4.5)$$

Стоящее здесь выражение вида

$$\frac{\partial (u, v)}{\partial (x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (2.4.6)$$

называется *функциональным определителем Якоби* или просто *якобианом*. Его применяют, например, при интегрировании, когда вместо переменных u и v вводятся новые переменные x и y . При этом старые переменные u и v , так же

как и новые переменные x и y , будут независимыми друг от друга, если детерминант не равен нулю. Если после перехода к переменным x и y совершается еще один переход к переменным s и t , то справедливо так называемое цепное правило

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} = \frac{\partial(u, v)/\partial(x, y)}{\partial(s, t)/\partial(x, y)}. \quad (2.4.7)$$

Формула (2.4.5) соответствует случаю, когда вместо независимых переменных S и P вводятся величины T и P . При этом имеем

$$\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (2.4.8)$$

что и было заранее записано в (2.4.5).

Применяя формулу (2.4.7), находим

$$C_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)/\partial(T, V)}{\partial(T, P)/\partial(T, V)};$$

из формулы (2.4.6) следует

$$C_P = T \frac{(\partial S/\partial T)_V (\partial P/\partial V)_T - (\partial S/\partial V)_T (\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}. \quad (2.4.9)$$

Подставляя (2.4.3) в (2.4.9), получаем

$$C_P = C_V - T \frac{(\partial S/\partial V)_T (\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}. \quad (2.4.10)$$

Для определения величины $(\partial S/\partial V)_T$ рассмотрим дифференциал функции состояния

$$\boxed{F = U - TS},$$

которая называется свободной энергией¹⁾ (см. § 3 и задачу 3.1 настоящей главы). Для ее дифференциала имеем

$$dF = d(U - TS) = dU - T dS - S dT. \quad (2.4.11)$$

Согласно первому закону термодинамики, при обратимых процессах выполняется равенство

$$\delta Q = T dS = dU + P dV. \quad (2.4.12)$$

Благодаря этому можно записать (2.4.11) в виде

$$dF = -P dV - S dT, \quad (2.4.13)$$

откуда следует, что имеют место соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (2.4.14)$$

¹⁾ Эту величину называют также энергией Гельмгольца, что и делает автор. Мы будем использовать преимущественно приведенный в тексте термин как более распространенный. — Прим. ред.

Подставим второе из этих соотношений в (2.4.10). Учитывая при этом, что на основании первого соотношения можно записать

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \right]_T = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (2.4.15)$$

получаем из (2.4.10)

$$C_p = C_v - \frac{T (\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}. \quad (2.4.16)$$

Производные от давления определим с помощью уравнения состояния идеального газа $PV = RT$. Подставляя последнее в (2.4.16), приходим к соотношению, связывающему молярные теплоемкости идеального газа

$$C_p = C_v + R = C_v + 1,986 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.4.17)$$

В соответствии с этим и с учетом результатов, полученных выше в задаче 2.3, получаем для теплоемкости идеального газа при постоянном давлении

$$C_p^{(1)} = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R. \quad (2.4.18)$$

Подставляя численное значение R , находим

$$C_p^{(1)} = \frac{5}{2} \cdot 1,986 = 4,965 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}$$

(ср. табл. П.Х и П.ХI).

Для двухатомных молекул в области средних температур имеем

$$C_p^{(2)} = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R = 6,951 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}, \quad (2.4.19)$$

а в области высоких температур

$$C_p^{(2)} = \frac{9}{2} R = 8,937 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}. \quad (2.4.20)$$

Показатель адиабаты

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.4.21)$$

для идеальных газов, согласно (2.4.17), равен

$$\kappa = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}. \quad (2.4.22)$$

Таким образом, имеем для одноатомных идеальных газов

$$\kappa^{(1)} = \frac{5/2 R}{3/2 R} = 1,66 \dots, \quad (2.4.23)$$

для двухатомных газов в области средних температур

$$\kappa^{(2)} = \frac{7/2 R}{5/2 R} = 1,4 \quad (2.4.24)$$

и в области очень высоких температур

$$\kappa^{(2)} = \frac{9/2R}{7/2R} = 1,28 \dots \quad (2.4.25)$$

(ср. табл. П.Х).

2.5. Адиабатические процессы

При расширении 6 л гелия, имевшего температуру 350 К, давление падает от 40 до 1 ат. Расширение происходит адиабатически, т. е. газ не отдает и не получает тепла. Вычислить объем и температуру в конечном состоянии и сравнить их с результатами, которые получаются при изотермическом расширении.

Решение

Поскольку газ не отдает и не получает тепла, то $\partial Q = TdS = 0$. При адиабатических процессах энтропия S остается постоянной. Поэтому на основании (2.4.7) имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)/\partial(V, T)}{\partial(P, S)/\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}. \quad (2.5.1)$$

Это можно записать также в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (2.5.2)$$

Согласно (2.4.3) и (2.4.4), имеем

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (2.5.3)$$

Подставляя эти выражения в (2.5.2), получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (2.5.4)$$

Тем самым мы свели адиабатическое расширение к изотермическому расширению. Изотермические процессы описываются уравнением состояния идеального газа $PV = RT$, которое в данном случае можно записать в виде

$$PV = P_0V_0, \quad (2.5.5)$$

где P_0 и V_0 — давление и объем в исходном состоянии. Из (2.5.5) имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{P_0V_0}{P^2} = -\frac{V}{P}. \quad (2.5.6)$$

Подставляя сюда (2.5.4), находим связь между давлением и объемом при адиабатических процессах

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \frac{V}{P}, \quad (2.5.7)$$

или, после разделения переменных и интегрирования,

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\kappa \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}. \quad (2.5.8)$$

Отсюда получаем

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\kappa \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^\kappa, \quad (2.5.9)$$

или

$$\boxed{PV^\kappa = P_0V_0^\kappa}. \quad (2.5.10)$$

Для гелия имеем

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,66 \dots$$

Следовательно, искомый объем равен

$$V = \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\kappa} V_0, \quad (2.5.11)$$

т. е.

$$V = \left(\frac{40}{1} \right)^{0,6} \cdot 6 = 9,15 \cdot 6 = 54,9 \text{ л.}$$

С другой стороны, при изотермическом расширении объем равен

$$V = \frac{P_0V_0}{P} = 40 \cdot 6 = 240 \text{ л.}$$

Используя данные относительно исходного состояния, находим число киломолей

$$\frac{P_0V_0}{RT_0} = n. \quad (2.5.12)$$

Тогда для температуры в конечном состоянии получаем выражение

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{PV}{P_0V_0} T_0. \quad (2.5.13)$$

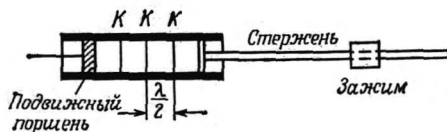
В рассматриваемом случае имеем

$$T = \frac{1 \cdot 54,9}{40 \cdot 6} 350 = 80 \text{ К.}$$

При адиабатическом расширении газ, таким образом, охлаждается до -193°C .

2.6. Скорость звука в идеальных газах

При распространении звуковых волн в воздухе периодические изменения давления воздуха происходят столь быстро, что за период одного колебания практически не происходит передачи энергии. Вследствие этого можно считать, что в первом приближении распространение звука без затухания не



Фиг. 17. Трубка Кундта.

При резонансе (настройка осуществляется с помощью подвижного поршня) частицы пыли собираются в узлах К.

связано с изменением энтропии. Исходя из такой точки зрения, выразить показатель адиабаты $\kappa = C_p/C_v$ для воздуха через скорость звука. Какова величина κ , если измерение расстояния между узлами пылевых фигур в трубке Кундта (фиг. 17) дает значение $l = 6,8 \text{ см}$? При этом частота и температура

равны соответственно 2500 Гц и 12°C. Относительную молекулярную массу воздуха принять равной $M_r = 29,0$.

Решение

Поскольку изменение давления звука происходит при постоянной энтропии, периодическое разрежение и уплотнение воздуха можно рассматривать как адиабатический процесс. Для последнего в соответствии с (2.5.7) имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\kappa} \frac{V}{P}. \quad (2.6.1)$$

Скорость звука в твердом теле определяется формулой

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2.6.2)$$

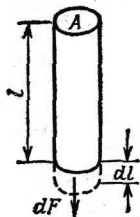
где ρ — плотность, а E — модуль упругости. Последний определяется уравнением

$$\frac{dl}{l} = \frac{1}{E} \frac{dF}{A}, \quad (2.6.3)$$

где dF — сила, действующая на стержень с поперечным сечением A и длиной l , а dl — вызванное этой силой удлинение стержня (фиг. 18). В случае газа следует записать

$$\frac{dV}{V} = \frac{dl}{l}, \quad dP = -\frac{dF}{A}. \quad (2.6.4)$$

Знак минус во втором уравнении обусловлен тем, что давление соответствует отрицательной растягивающей силе, т. е. $F < 0$. Найдем из (2.6.3) обратный



Фиг. 18. Удлинение твердого тела под действием приложенной силы (закон Гука).

модуль упругости и подставим в полученное равенство соотношения (2.6.4). В результате получаем

$$\frac{1}{E} = \frac{dl}{l} \frac{A}{dF} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}. \quad (2.6.5)$$

Изменения объема и давления в поле звуковой волны происходят адиабатически. Поэтому имеем

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{V}{E} = -\frac{1}{\kappa} \frac{V}{P},$$

т. е. модуль упругости газообразных сред соответствует величине

$$E = \kappa P. \quad (2.6.6)$$

Подставляя (2.6.6) в (2.6.2), находим скорость звука в газе

$$c = \sqrt{\frac{\kappa P}{\rho}}. \quad (2.6.7)$$

Плотность газа ρ можно выразить через относительную молекулярную массу и молярный объем:

$$\rho = \frac{M_r}{V_m} = \frac{M_r P}{RT}. \quad (2.6.8)$$

Подставляя (2.6.8) в (2.6.7), получаем для скорости звука выражение

$$c = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M_r}}. \quad (2.6.9)$$

Разрешая это уравнение относительно показателя адиабаты κ , имеем

$$\kappa = \frac{M_r c^2}{RT}. \quad (2.6.10)$$

Расстояние между двумя соседними узлами пылевой фигуры в трубке Кундта равно половине длины звуковой волны $\lambda/2$. Учитывая это и используя заданное значение частоты $f = 2500$ Гц, находим скорость звука

$$c = \lambda f = 2lf = 2 \cdot 0,068 \cdot 2500 \text{ м/с} = 340 \text{ м/с}.$$

Подставляя в (2.6.10) это значение и остальные числовые величины, получаем окончательно

$$\kappa = \frac{29 \cdot 340^2}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 285} = 1,41.$$

Упражнения

- У.2.1. На основании закона равнораспределения вычислить внутреннюю энергию 1 л гелия, 1 л водорода и 1 л углекислого газа при давлении 1 ат. Энергию выразить в джоулях.
- У.2.2. Какой внутренней энергией обладает в соответствии с законом равнораспределения 1 г урана при 300 К? Сравнить эту энергию с энергией покоя E_0 .
- У.2.3*. Определить среднее значение энергии $\bar{\epsilon}$, средний квадрат $\bar{\epsilon}^2$ и среднюю дисперсию $(\epsilon - \bar{\epsilon})^2$ для распределения Гиббса. Какие значения получаются при 300 К?
- У.2.4. Вычислить удельную теплоемкость 1 кг твердого свинца, кобальта, меди, никеля, серебра, урана, вольфрама, олова и сравнить полученные результаты с экспериментальными значениями.
- У.2.5. Чему равна в соответствии с классическим законом равнораспределения удельная теплоемкость, отнесенная к 1 кг, для KCl, NaNO₃, KNO₃, Na₂CO₃, CaO, SiO₂ и CuO? Сравнить результаты с экспериментальными данными.
- У.2.6. Пользуясь законом равнораспределения, вычислить C_p , C_v и κ для газа, состоящего из трехатомных молекул в случаях: а) когда колебания заморожены, б) когда эффективны все степени свободы.
- У.2.7. Пользуясь законом равнораспределения, вычислить таким же образом C_p , C_v , κ для случая четырехатомных молекул.
- У.2.8. Чему равна по классической теории удельная теплоемкость 1 кг кислорода при высоких температурах? ($M_{O_2} = 32,0$.)
- У.2.9*. При расширении 10 л гелия, имеющего температуру 1000 К, давление падает с 10 до 2,5 ат. В предположении, что процесс протекает адиабатически, вычислить объем и температуру и сравнить полученные результаты с соответствующими величинами при изотермическом расширении.

- У.2.10. Воздух при давлении 15 ат адиабатически расширяется. До какого значения должно снизиться давление, чтобы произошло охлаждение от 320 до 160 К?
- У.2.11. В результате расширения 4 л воздуха, имевшего давление 8 ат и температуру 350 К, давление становится равным 2 ат. Процесс протекает не полностью адиабатически, т. е. описывается не показателем адиабаты κ , а показателем политропы n . Вычислить этот показатель, если после расширения температура оказалась равной 250 К.
- У.2.12*. Вывести для политропного процесса с показателем n общее соотношение между температурой T и объемом V , а также между температурой T и давлением P . Какая температура и какое давление получатся при политропном сжатии 1 кмоль идеального газа, находящегося при нормальных условиях (1,033 ат, 273,16 К), если его объем становится равным половине первоначального? Показатель политропы $n = 1,25$.
- У.2.13. Вычислить скорость звука в воздухе при -50°C и $+50^\circ\text{C}$. Для κ в обоих случаях принять величину, равную теоретическому значению для жесткой молекулы, а относительную молекулярную массу воздуха M_L положить равной 29,0. Какая скорость звука получится, согласно классической статистике, для водорода при 300 К?

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Введение

Соотношение неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta q \Delta p \geq h \quad (3.1)$$

устанавливает принципиальную связь между неточностью Δq значения координаты и неточностью Δp значения сопряженного с ней импульса¹⁾. При этом величина

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \quad (3.2)$$

есть *квант действия Планка*. Учитывая соотношение неопределенностей Гейзенберга, полагают, что объем $\Delta \Gamma$ элементарной ячейки s -мерного фазового пространства равен

$$\Delta \Gamma = \Delta q_1 \dots \Delta q_r \Delta p_1 \dots \Delta p_r = h^r, \quad r = \frac{s}{2}. \quad (3.3)$$

Пример 15

Колебание одномерного осциллятора описывается координатой $q=x$ и импульсом $p=\mu\dot{x}$. Отсюда следует, что объем элементарной ячейки равен

¹⁾ Точнее, (3.1) содержит величину $\hbar/2 = h/4\pi$, но минимальная ячейка фазового пространства при переходе к квазиклассике определяется величиной h .
— Прим. ред.

$\Delta\Gamma = \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 = h^3$. В случае трехмерных колебаний материальной точки с координатами $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$ и импульсами $p_1 = \mu\dot{x}$, $p_2 = \mu\dot{y}$, $p_3 = \mu\dot{z}$ объем фазовой ячейки составляет $\Delta\Gamma = \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 = h^3$.

Если в основу статистических расчетов в s -мерном фазовом пространстве положить в соответствии с (3.3) элементарные ячейки объемом $h^{s/2}$, то можно найти связь между энтропией как термодинамической функцией состояния и термодинамической вероятностью W , выражаемую формулой Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (3.4)$$

где

$$k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (3.4a)$$

— постоянная Больцмана.

Формулу Больцмана можно рассматривать как статистическое определение энтропии. Из нее следует, что энтропия является экстенсивной величиной, т. е. энтропия всей системы равна

сумме энтропий составляющих ее подсистем, $S = S_1 + S_2$. В про-

отивоположность этому термодинамическая вероятность W сложной системы равна произведению термодинамических вероятностей ее подсистем в соответствии с основными законами теории вероятности: $W = W_1 W_2$.

Пример 16

Рассматривается резервуар, который состоит из двух изолированных друг от друга газовых баллонов. Термодинамическая вероятность W_1 первой подсистемы определяется k_1 характеристическими параметрами N_{11}, \dots, N_{1k_1} , термодинамическая вероятность W_2 второй подсистемы определяется соответственно k_2 величинами N_{21}, \dots, N_{2k_2} . Следовательно, для полной характеристики всей системы необходимо $k_1 + k_2$ параметров. Термодинамическая вероятность некоторого определенного распределения, согласно закону умножения вероятностей, определяется соотношением

$$W(N_{11}, \dots, N_{1k_1}, N_{21}, \dots, N_{2k_2}) = W(N_{11}, \dots, N_{1k_1}) W(N_{21}, \dots, N_{2k_2}).$$

Отсюда для энтропии системы в целом на основании формулы Больцмана (3.4) получаем

$$S = k \ln W = k \ln W_1 W_2 = k (\ln W_1 + \ln W_2) = S_1 + S_2.$$

Энтропия, следовательно, является экстенсивной величиной в противоположность термодинамической вероятности.

Согласно закону распределения Гиббса, числа заполнения отдельных энергетических состояний определяются выражением (1.27)

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}.$$

Стоящую в знаменателе этого выражения сумму обычно обозначают

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varphi/kT} \quad (3.5)$$

и называют *статистической суммой* термодинамической системы. Соотношение (3.5) является определением параметра φ . Умножая этот параметр на число частиц N , получаем функцию состояния

$$N\varphi = -NkT \ln Z = -NkT \ln \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (3.6)$$

Пользуясь методами статистической физики, можно вычислить энтропию S . Для этого найдем натуральный логарифм термодинамической вероятности в равновесном состоянии. Применяя формулу Стирлинга, имеем

$$\ln W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = N(\ln N - 1) - \sum_i N_i(\ln N_i - 1). \quad (3.7)$$

Принимая во внимание, что $N = \sum_i N_i$, получаем из (3.7) с учетом распределения Гиббса (1.27)

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln (N e^{(\varphi - \varepsilon_i)/kT}) = \sum_i N_i \ln e^{(\varphi - \varepsilon_i)/kT}. \quad (3.8)$$

Используя закон сохранения энергии $\sum_i N_i \varepsilon_i = U$ и определение (3.6), находим

$$\ln W = \frac{\sum_i N_i (\varepsilon_i - \varphi)}{kT} = \frac{U - N\varphi}{kT}. \quad (3.9)$$

Подставляя сюда на основании (3.4) вместо $k \ln W$ энтропию S , имеем

$$N\varphi = U - TS = F, \quad (3.10)$$

где F — свободная энергия, введенная ранее [см. (2.4.11)]. Вместо того чтобы в соответствии с формулой (3.5) производить суммирование по всем макроскопическим состояниям, гораздо целесообразнее вычислять статистическую сумму, пользуясь представлением об элементарных ячейках фазового пространства. При этом следует иметь в виду, что вклад от каждого из возможных макросостояний входит в (3.5) только один раз. Следовательно, состояния, получающиеся из уже учтенных состояний путем простой перестановки одинаковых частиц, не должны

учитываться повторно. Для системы из N частиц число таких перестановок равно $N!$ Поэтому, чтобы исключить многократный учет физически равноправных состояний, необходимо после суммирования по всем элементарным ячейкам фазового пространства разделить результат на $N!$ Если, кроме того, из общего числа макроскопических состояний τ состояний физически равноправны в силу *свойств симметрии*, то результат необходимо разделить также и на τ .

Поскольку каждая ячейка фазового пространства характеризует все частицы системы, при суммировании по фазовому пространству стоящая в показателе степени в формуле (3.5) величина ε_i есть не что иное, как внутренняя энергия системы для каждой из суммируемых фазовых ячеек. Заменяя суммирование по всем физически различным состояниям интегрированием по всем переменным фазового пространства, получаем вместо (3.5) фазовый интеграл

$$Z = \frac{1}{\tau N!} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U(q, p)/kT} \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h^r} \quad (3.11)$$

Точка в фазовом пространстве изображает при этом состояние макроскопического тела, состоящего из одной частицы с $s = 2r$ степенями свободы. Пользуясь соотношением (3.6), можно представить *свободную энергию* в виде

$$F = -kT \ln Z \quad (3.12)$$

Зная свободную энергию, нетрудно определить остальные функции состояния. Согласно первому закону термодинамики, для равновесного состояния имеем [см. (2.5)]

$$TdS = dU + PdV.$$

Подставляя эту величину в дифференциал свободной энергии

$$dF = d(U - TS), \quad (3.13)$$

получаем

$$dF = -PdV - SdT. \quad (3.14)$$

Это означает, что энергию Гельмгольца следует рассматривать как функцию объема и температуры, $F = F(V, T)$ ¹⁾. Вычисляя

¹⁾ По этой причине ее называют также изохорно-изотермическим потенциалом.— *Прим. перев.*

частные производные по независимым параметрам системы, находим из (3.14)

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (3.15)$$

Внутреннюю энергию U определяем с помощью соотношения

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (3.16)$$

Используя эти величины, можно вычислить энтальпию

$$H = U + PV. \quad (3.17)$$

На основании первого закона термодинамики ее дифференциал можно записать в виде

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP, \quad (3.17a)$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V. \quad (3.18)$$

Энтальпия играет важную роль при расчетах, относящихся к сменяющимся рабочим веществам. Для изобарных процессов $dP = 0$. На основании первого закона термодинамики отсюда следует, что $(\partial Q)_P = dH$, т. е. при постоянном давлении все подводимое количество теплоты полностью расходуется на увеличение энтальпии системы.

Энергия Гиббса¹⁾ определяется выражением

$$G = H - TS. \quad (3.19)$$

Применяя первый закон термодинамики, можно записать дифференциал этой функции в виде

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT. \quad (3.19a)$$

Следовательно, энергия Гиббса является функцией давления и температуры $G = G(P, T)$. Отсюда имеем

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (3.20)$$

¹⁾ Эту величину называют также свободной энтальпией или термодинамическим потенциалом Гиббса. Мы будем пользоваться преимущественно термином „энергия Гиббса“. — Прим. ред.

а также

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad (3.21)$$

Кроме полученных уже формул, связывающих различные параметры состояния, при термодинамических расчетах важную роль играют следующие соотношения, которые аналогично формулам (3.14)—(3.20) получаются с помощью первого закона термодинамики:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (3.22)$$

а также

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P; \quad (3.23)$$

далее

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.25)$$

Зная энтропию, можно определить, является ли процесс *обратимым*, и указать направление необратимых процессов.

Все процессы всегда протекают таким образом, что термодинамическая вероятность W стремится к своему максимальному значению. При обратимых процессах в замкнутой системе термодинамическая вероятность W распределения, а следовательно, и энтропия S остаются постоянными. Если же процесс является необратимым, то энтропия системы возрастает. Энтропия замкнутой системы не может убывать:

$$\boxed{\sum \Delta S \geq 0}. \quad (3.26)$$

Соотношение (3.26) выражает *второй закон термодинамики*. Существует несколько эквивалентных формулировок второго закона.

1. Теплота не может сама по себе переходить от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

2. Невозможно построить периодически действующую машину, которая только совершала бы механическую работу за счет охлаждения термостата, не вызывая никаких других изменений в системе.

3. Процесс преобразования механической работы в тепло посредством трения не может быть полностью обратимым.

Если рассмотреть *незамкнутую систему*, к которой подводится извне количество теплоты δQ , то на основании (3.26) можно получить следующую формулировку второго закона термодинамики. Если в некотором процессе энтропия рассматриваемой системы возрастает не только за счет подводимого к ней количества теплоты δQ , то процесс является *необратимым*. Таким образом, для любых процессов в некоторой системе справедливо соотношение

$$\boxed{TdS - \delta Q \geq 0} \quad (3.27)$$

Здесь верхний знак относится к необратимым, а нижний — к обратимым процессам.

Из (3.26) и (3.27) при учете первого закона термодинамики [см. формулу (2.3)] вытекают следующие соотношения:

$$\boxed{\begin{array}{ll} TdS - PdV \geq dU & \text{(а)} \quad -SdT - PdV \geq dF & \text{(б)} \\ TdS + VdP \geq dH & \text{(в)} \quad -SdT + VdP \geq dG & \text{(г)} \end{array}} \quad (3.28)$$

В классической статистике квантовые процессы не учитываются. Поэтому определение функций состояния с помощью классической статистической суммы Z сопряжено с ошибкой, в полной аналогии с вычислением внутренней энергии на основании закона равнораспределения. При изучении термодинамических процессов интерес представляют, однако, не столько сами функции состояния, сколько их изменения. При этом, как правило, квантовые поправки выпадают, в особенности если температура достаточно далека от абсолютного нуля, а ее изменения не очень велики.

Квантовые процессы обуславливают изменение молярной теплоемкости с температурой. Если учесть эту зависимость, то для вычисления изменения энтропии 1 кмоль идеального газа получаются формулы

$$\Delta S = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}, \quad (3.29)$$

$$\Delta S = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (3.30)$$

(ср. упражнение 3.11).

Задачи

3.1. Функции состояния одноатомных газов.

Физический смысл функций состояния U, F, H

В цилиндр объемом $V=5$ л выпускается гелий и его температура доводится до 400 К. Масса введенного гелия $m=1$ г.

а) Вычислить статистическую сумму Z и определить с ее помощью свободную энергию F , внутреннюю энергию U , энтропию S , а также энтальпию H и энергию Гиббса G .

б) Какое количество энергии будет отнято у системы, если при обратимом изотермическом процессе объем газа удвоится?

в) Какую энергию получит газ, если при постоянном давлении он протекает через систему труб и при этом его температура возрастает от $T=400$ К до $T_1=500$ К?

г) Какую энергию необходимо сообщить газу, чтобы при постоянном объеме повысить его температуру от $T=400$ К до $T_1=500$ К?

Для всех указанных случаев вычислить изменение энтропии S и внутренней энергии U .

Решение

а) Статистическая сумма по определению равна

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (3.1.1)$$

Введем для пространственных и импульсных координат частицы, находящейся в состоянии i , соответственно обозначения

$$x_{1i}, y_{1i}, z_{1i}, \dots, x_{Ni}, y_{Ni}, z_{Ni}$$

и

$$p_{x_{1i}}, p_{y_{1i}}, p_{z_{1i}}, \dots, p_{x_{Ni}}, p_{y_{Ni}}, p_{z_{Ni}}.$$

Тогда кинетическую энергию N частиц можно записать в виде

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2\mu} \left(p_{x_{1i}}^2 + p_{y_{1i}}^2 + p_{z_{1i}}^2 + \dots + p_{x_{Ni}}^2 + p_{y_{Ni}}^2 + p_{z_{Ni}}^2 \right), \quad (3.1.2)$$

где μ — масса одной частицы. В случае одноатомного газа частицы могут совершать только поступательные движения. Поэтому получаемые для этого случая функции состояния будем обозначать индексом „пост“.

Чтобы перейти к интегрированию, умножим каждое из слагаемых выражения (3.1.1) на объем $\Delta\Gamma_i = \Delta q_i \Delta p_i$ соответствующей фазовой ячейки i и одновременно разделим на величину h^{3N} , которая в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга представляет объем элементарной ячейки в $6N$ -мерном фазовом пространстве¹⁾. Таким образом, каждое слагаемое умножается на величину

$$\frac{\Delta\Gamma_i}{h^{3N}} = \frac{\Delta p_i \Delta q_i}{h^{3N}}, \quad (3.1.3)$$

¹⁾ Иными словами, умножим каждое из слагаемых выражения (3.1.1) на плотность состояний. — *Прим. перев.*

где

$$\Delta p_i = \Delta p_{x_{1i}} \Delta p_{y_{1i}} \Delta p_{z_{1i}} \dots \Delta p_{x_{Ni}} \Delta p_{y_{Ni}} \Delta p_{z_{Ni}}, \quad (3.1.4)$$

$$\Delta q_i = \Delta x_{1i} \Delta y_{1i} \Delta z_{1i} \dots \Delta x_{Ni} \Delta y_{Ni} \Delta z_{Ni}. \quad (3.1.5)$$

Пользуясь тем, что число частиц очень велико, перейдем к бесконечно малым размерам фазовых ячеек и запишем вместо (3.1.1) статистический интеграл

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma'} \exp \left(-\frac{p_i^2 + \dots + p_N^2}{2\mu kT} \right) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma'} \exp \left(-\frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2 + \dots + p_{x_N}^2 + p_{y_N}^2 + p_{z_N}^2}{2\mu kT} \right) dp_{x_1} \dots dz_N, \\ dp_{x_1} \dots dz_N &= dp_{x_1} \dots dp_{z_N} dx_1 \dots dz_N. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Интегрирование здесь распространяется лишь на все физически различные состояния фазового пространства Γ . Это обстоятельство отмечено штрихом при величине Γ . Таким образом, Γ' обозначает пространство Γ за вычетом всех физически эквивалентных состояний.

Поскольку подынтегральное выражение не содержит пространственных переменных, интегрирование по последним можно произвести непосредственно. Это дает множитель V^N , где V — объем газа.

При интегрировании по импульсному пространству перестановки не должны учитываться. Равным образом состояния, отличающиеся друг от друга лишь перестановкой двух одинаковых частиц, должны учитываться только один раз. На основании приближенной формулы (1.8) имеем

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N}.$$

Поэтому, поделив подынтегральную функцию на $N!$, статистический интеграл можно представить в виде

$$Z = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{p_{x_1}^2 + \dots + p_{z_N}^2}{2\mu kT} \right) dp_{x_1} \dots dp_{z_N}. \quad (3.1.7)$$

Разложение интеграла на $3N$ не зависящих друг от друга сомножителей дает

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p^2}{2\mu kT} \right) dp \right]^{3N} = (2\pi\mu kT)^{3N/2}.$$

С учетом этого можно записать статистический интеграл одноатомного газа в виде

$$Z = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} (2\pi\mu kT)^{3N/2}. \quad (3.1.8)$$

Отсюда для свободной энергии $F = F_{\text{пост}}$ имеем

$$F_{\text{пост}} = -kT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{V (2\pi\mu kT)^{3/2}}{Nh^3} + 1 \right]. \quad (3.1.9)$$

Число частиц N равно

$$N = \frac{N_{At} m}{M_r} = \frac{6,02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{-3}}{4,003} = 1,50 \cdot 10^{23}.$$

Подставляя это значение в (3.1.9) и вычисляя массу μ атома гелия с помощью соотношения $\mu = M_r/N_A$, получаем

$$F_{\text{пост}} = -1,50 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \times \\ \times \left(\ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{23}} + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 4,003 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6,02 \cdot 10^{26} (6,62 \cdot 10^{-34})^2} + 1 \right) \text{ Дж} = \\ = -11,52 \text{ кДж}.$$

Для энтропии $S = S_{\text{пост}}$ на основании (3.15) находим из (3.1.9)

$$S_{\text{пост}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = kN \left[\ln \frac{V}{N} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right]. \quad (3.1.10)$$

Для вычисления внутренней энергии воспользуемся соотношением

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V. \quad (3.1.11)$$

Подставляя сюда $F_{\text{пост}}$ из (3.1.9), получаем

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (3.1.12)$$

что находится в полном соответствии с классическим законом равнораспределения: При заданных числовых величинах имеем

$$U = \frac{3}{2} \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 = 1242 \text{ Дж}. \quad (3.1.12a)$$

Теперь можно определить энтропию

$$S_{\text{пост}} = \frac{U - F}{T} = \frac{1242 + 11520}{400} = 31,9 \text{ Дж/К}. \quad (3.1.10a)$$

Такой же результат получается и при подстановке числовых значений в формулу (3.1.10). Давление P находим с помощью соотношения

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = n \frac{N_A kT}{V} = \frac{nRT}{V}, \quad (3.1.13)$$

где $n = N/N_A = m/M_r$ — число киломолей. В рассматриваемом случае имеем

$$P = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4,003} \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-3}} \text{ Н/м}^2 = 1,69 \text{ ат}.$$

Энтальпия H и энергия Гиббса G определяются выражениями

$$H = U + PV, \quad G = H - TS = U + PV - TS. \quad (3.1.14)$$

При заданных числовых значениях получаем

$$H = (1242 + 1,69 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) = 2070 \text{ Дж},$$

$$G = (2070 - 400 \cdot 3,57) = 642 \text{ Дж}.$$

б) Если при постоянной температуре объем удваивается, то изменение свободной энергии, согласно (3.1.9), равно

$$F_{\text{пост}}(2V, T) - F_{\text{пост}}(V, T) = -NkT \ln 2. \quad (3.1.15)$$

С помощью (3.1.10) находим изменение энтропии:

$$S_{\text{пост}}(2V, T) - S_{\text{пост}}(V, T) = Nk \ln 2. \quad (3.1.16)$$

В то же время внутренняя энергия идеального газа, согласно (3.1.11), остается неизменной:

$$U_{\text{пост}}(2V, T) - U_{\text{пост}}(V, T) = 0. \quad (3.1.17)$$

В соответствии с определением (3.10) дифференциал свободной энергии равен

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT. \quad (3.1.18)$$

Согласно первому закону термодинамики (2.3), для обратимых процессов имеем

$$dU = (\delta Q)_{\text{обр}} - PdV = TdS - PdV. \quad (3.1.19)$$

Подставляя это в (3.1.18), получаем

$$dF = -PdV - SdT. \quad (3.1.20)$$

Отсюда для изотермических процессов ($T = \text{const}$) находим

$$\boxed{(dF)_T = -PdV}. \quad (3.1.21)$$

При обратимом изотермическом процессе совершаемая против внешних сил работа равна уменьшению свободной энергии. Последняя, следовательно, представляет полную работу, которую может совершить система при постоянной температуре. Подставляя в (3.1.15) и (3.1.16) заданные числовые значения, находим работу, совершенную при изотермическом процессе

$$\Delta F = F(2V, T) - F(V, T) = -1,50 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \cdot 0,6931 = -574 \text{ Дж},$$

$$\Delta S = S(2V, T) - S(V, T) = 1,44 \text{ Дж/К}.$$

Таким образом, при изотермическом расширении газа, в результате которого его объем увеличивается вдвое, система совершает работу 574 Дж = 58,5 кгс·м. Ее внутренняя энергия, согласно (3.1.17), остается при этом постоянной, тогда как энтропия возрастает.

в) При вычислении энергии, необходимой для увеличения температуры при постоянном давлении, с помощью определения (3.17) найдем дифференциал энтальпии

$$dH = d(U + PV).$$

Подставляя сюда в соответствии с первым законом термодинамики дифференциал dU , получаем

$$dH = TdS + VdP = (\delta Q)_{\text{обр}} + VdP. \quad (3.1.22)$$

Если давление остается постоянным, то

$$\boxed{(\delta Q)_P = dH}. \quad (3.1.23)$$

Следовательно, при обратимом изобарном процессе приращение энтальпии равно подводимому извне количеству теплоты. Энтальпия, таким образом, представляет запас тепловой энергии системы, который она может отдать при обратимом изобарном процессе.

Согласно (3.1.12) и (3.1.14), имеем

$$H_{\text{пост}} = U_{\text{пост}} + PV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT. \quad (3.1.24)$$

Следовательно,

$$\Delta H = \frac{5}{2} Nk\Delta T. \quad (3.1.25)$$

Подставляя числовые величины, находим

$$\Delta H = H(P, T_1) - H(P, T) = \frac{5}{2} \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 100 = 517 \text{ Дж.}$$

Таким образом, для того чтобы при постоянном давлении повысить температуру от 400 до 500 К, к системе необходимо подвести 517 Дж тепловой энергии. При этом внутренняя энергия, согласно (3.1.12), изменяется на величину

$$\Delta U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T) = 310 \text{ Дж.}$$

Для вычисления изменения энтропии примем во внимание, что

$$V = n \frac{RT}{P}, \quad V_1 = n \frac{RT_1}{P}.$$

Тогда из (3.1.10) получим

$$\Delta S_{\text{пост}} = kN \ln \frac{V_1 T_1^{3/2}}{V T^{3/2}} = \frac{5}{2} kN \ln \frac{T_1}{T}. \quad (3.1.26)$$

При заданных числовых значениях это дает

$$\Delta S_{\text{пост}} = \frac{5}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \ln \frac{500}{400} = 1,15 \text{ Дж/К.} \quad (3.1.26a)$$

г) Если при постоянном объеме температура возрастает от T до T_1 , то, согласно (3.1.10), приращение энтропии равно

$$\Delta S_{\text{пост}} = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_1}{T}. \quad (3.1.27)$$

При этом в соответствии с (3.1.12) внутренняя энергия изменяется на величину

$$\Delta U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T). \quad (3.1.28)$$

Отсюда видно, что изменение внутренней энергии выражается такой же формулой, как и в п. „в“. В то же время приращение энтропии при изохорном увеличении температуры составляет лишь 60% ее приращения при увеличении температуры в изобарном процессе. Из сравнения формул (3.1.27), (3.1.26) и (3.1.26a) следует, что

$$\Delta S_{\text{пост}} = 0,6 \cdot 1,15 = 0,69 \text{ Дж/К.} \quad (3.1.27a)$$

Согласно первому закону термодинамики, при изохорных процессах

$$\boxed{(\delta Q)_V = dU}. \quad (3.1.29)$$

Следовательно, количество энергии, которое необходимо подвести при изохорном процессе, равно приращению внутренней энергии. Поэтому, используя

формулу (3.1.28), получаем

$$(\Delta Q)_V = \Delta U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} Nk(T_1 - T) = 310 \text{ Дж.} \quad (3.1.28a)$$

Замечания к вычислению энтропии, свободной энергии и энергии Гиббса в классической статистике. Использованные в § 2 и 3 формулы и полученные численные результаты справедливы в рамках классической статистики. Согласно последней, энтропия может быть определена только с точностью до аддитивной постоянной S_0 . В силу соотношений

$$F = U - TS \quad \text{и} \quad G = U - TS + PV$$

это приводит к тому, что свободная энергия F и энергия Гиббса G в классической статистике также могут быть определены лишь с точностью до линейно зависящей от температуры величины $S_0 T$. Эта неопределенная величина выпадает при расчетах, относящихся к изотермическим процессам, как, например, в п. „в“. При рассмотрении таких процессов можно использовать свободную энергию и энергию Гиббса, не принимая во внимание наличие аддитивной постоянной S_0 .

Однако в численных термодинамических расчетах величины F и G играют менее важную роль, чем внутренняя энергия U и энтальпия H . Выдающееся значение свободной энергии и энергии Гиббса связано с тем, что они представляют собой термодинамические потенциалы. Последнее означает, что все остальные термодинамические величины, характеризующие систему, т. е. U , H , C_p , C_v , S могут быть получены посредством дифференцирования функций F и G . После дифференцирования неопределенной остается самое большее одна постоянная, которая также выпадает при рассмотрении изменений состояния.

Точное определение аддитивной постоянной в выражении для энтропии с помощью теоремы Нернста возможно лишь в квантовой статистике при учете таких факторов, как изменение числа степеней свободы и электронных и ядерных спинов, что приводит к появлению дополнительного множителя в статистической сумме (см. гл. 4, § 4 и 5).

В общем случае квантовые эффекты становятся существенными при низких температурах и в переходных процессах. При рассмотрении химических процессов, фазовых превращений и процессов в растворах они, как правило, выпадают, так что в этих случаях можно пользоваться формулой (3.11) (полуклассическое приближение).

При всех расчетах такого рода необходимо лишь помнить, что раз выбранное начальное значение энтропии должно оставаться неизменным. Именно в таком предположении справедливы выполненные в § 2 и 3 вычисления.

3.2*. Вращение двухатомных молекул, состоящих из различных атомов

Вычислить статистическую сумму для HCl и определить внутреннюю энергию и энтропию S для 2 л хлористого водорода при 300K и давлении 40 ат. Радиус вращения принять равным $r = 1,3 \cdot 10^{-10}$ м. Массы атомов μ_{H} и μ_{Cl} найти по относительным атомным массам $A_{\text{H}} = 1,01$, $A_{\text{Cl}} = 35,46$.

Решение

В случае двухатомной молекулы к кинетической энергии, вычисляемой по той же формуле, что и для одноатомных газов, добавляется еще вращательная энергия. Будем описывать вращательное движение в сферической

системе координат (см. фиг. 12). Декартовы координаты связаны со сферическими следующим образом:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta. \quad (3.2.1)$$

Отсюда для компонент скорости при постоянном r получаем

$$\begin{aligned} \dot{x} &= r (\cos \theta \cos \varphi \dot{\theta} - \sin \theta \sin \varphi \dot{\varphi}), \\ \dot{y} &= r (\cos \theta \sin \varphi \dot{\theta} + \sin \theta \cos \varphi \dot{\varphi}), \\ \dot{z} &= -r \sin \theta \dot{\theta}. \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Следовательно, вращательная энергия одной частицы равна

$$\frac{\mu r}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{\mu r}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2), \quad (3.2.3)$$

где

$$\mu r = \frac{\mu_{\text{H}} \mu_{\text{Cl}}}{\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Cl}}} \quad (3.2.4)$$

— приведенная масса молекулы хлористого водорода.

Момент инерции определяется равенством $J = \mu r^2$. Учитывая, что компоненты момента количества движения \mathfrak{M}_i определяются формулами

$$\mathfrak{M}_\theta = J \dot{\theta}, \quad (3.2.5)$$

$$\mathfrak{M}_\varphi = J \sin \theta \dot{\varphi}, \quad (3.2.6)$$

можно представить вращательную энергию частицы в виде $(\mathfrak{M}_\theta^2 + \mathfrak{M}_\varphi^2)/2J$. Тогда для энергии N частиц в состоянии i можно написать

$$\varepsilon_{i \text{ вращ}} = \frac{1}{2J} (\mathfrak{M}_{\theta 1i}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\theta Ni}^2 + \mathfrak{M}_{\varphi 1i}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\varphi Ni}^2). \quad (3.2.7)$$

Вследствие этого в статистическом интеграле появится дополнительный множитель

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{1}{h^{2N}} \int \exp \left(- \frac{(\mathfrak{M}_{\theta 1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\varphi N}^2)}{2JkT} \right) d\Gamma, \quad (3.2.8)$$

где

$$d\Gamma = d\mathfrak{M}_{\theta 1} \dots d\mathfrak{M}_{\varphi N} d\varphi_1 \dots d\varphi_N \sin \theta_1 d\theta_1 \dots \sin \theta_N d\theta_N. \quad (3.2.9)$$

Интегрирование по угловым переменным дает

$$\int_0^\pi \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N \sin \theta_1 d\theta_1 \dots \sin \theta_N d\theta_N = (4\pi)^N, \quad (3.2.10)$$

и интеграл по импульсному пространству равен

$$\left[\int \exp \left(- \frac{\mathfrak{M}^2}{2JkT} \right) d\mathfrak{M} \right]^{2N} = (\sqrt{2\pi JkT})^{2N}. \quad (3.2.11)$$

Подставляя (3.2.9)—(3.2.11) в (3.2.8), получаем для дополнительного множителя в статистическом интеграле выражение

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{(8\pi^2 JkT)^N}{h^{2N}}. \quad (3.2.12)$$

Следовательно, вращательная часть свободной энергии для молекулы, состоящей из двух различных атомов, равна

$$F_{\text{вращ}} = -kT \ln Z_{\text{вращ}} = -NkT \ln \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}. \quad (3.2.13)$$

Для вращательной энтропии получаем

$$S_{\text{вращ}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \left(1 + \ln \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}\right), \quad (3.2.14)$$

а вклад вращения во внутреннюю энергию равен

$$U_{\text{вращ}} = F_{\text{вращ}} + TS_{\text{вращ}} = NkT, \quad (3.2.15)$$

что согласуется с законом равнораспределения. Все выведенные здесь вращательные части функций состояния зависят только от температуры в отличие от поступательных частей, которые зависят также от объема, а следовательно, и от давления.

Подставляя заданные числовые значения, имеем

$$N = N_A \frac{PV}{RT} = N_A \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}^{-1}.$$

Используя формулу (3.2.13) и учитывая, что $N_A k = R$, получаем

$$U_{\text{вращ}} = 7,84 \text{ кДж}, \quad S_{\text{вращ}} = 0,105 \text{ кДж/К}.$$

Поступательные части в случае двухатомного газа вычисляются по формулам, аналогичным формулам (3.1.10) и (3.1.12) для одноатомного газа. Они имеют следующую величину:

$$U_{\text{пост}} = 11,76 \text{ кДж}, \quad S_{\text{пост}} = 0,388 \text{ кДж/К}.$$

Таким образом, в случае хлористого водорода находим для внутренней энергии

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ}} = 19,6 \text{ кДж}$$

и для энтропии

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} = 0,493 \text{ кДж/К}.$$

Эти значения следует рассматривать как первые приближения, поскольку не учитывалось изменение удельных теплоемкостей.

3.3*. Вращение двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов

Вычислить вклад вращения в свободную энергию, внутреннюю энергию и энтропию для 1 кмоль O_2 . Как изменятся вращательные части величин F , U и S при увеличении температуры от 0 до 50°C ?

Решение

Как и в случае двухатомных молекул, состоящих из различных атомов, дополнительный множитель в статистическом интеграле [см. (3.2.8)] оказывается равным

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{1}{h^{2N}} \int \exp\left(-\frac{\mathfrak{M}_{\theta 1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\varphi N}^2}{2JkT}\right) d\Gamma. \quad (3.3.1)$$

Молекула кислорода симметрична. Перестановка атомов не приводит к возникновению нового [физического] состояния. Поэтому каждый множитель в статистической сумме (3.3.1) необходимо разделить на 2. Тогда, согласно

(3.2.12), получаем

$$Z_{\text{вращ}} = \left(\frac{8\pi^2 J k T}{2h^2} \right)^N. \quad (3.3.2)$$

Таким образом, и в этом случае вращательные части в отличие от поступательных будут зависеть только от температуры. Используя (3.3.2), находим вращательную часть свободной энергии:

$$F_{\text{вращ}} = -kT \ln Z_{\text{вращ}} = -NkT \ln \frac{4\pi^2 J k T}{h^2}. \quad (3.3.3)$$

Вращательная энтропия равна

$$S_{\text{вращ}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \left(1 + \ln \frac{4\pi^2 J k T}{h^2} \right). \quad (3.3.4)$$

Для вращательной части внутренней энергии, как и в случае молекул с разными атомами, находим

$$U_{\text{вращ}} = F_{\text{вращ}} + TS_{\text{вращ}} = NkT. \quad (3.3.5)$$

Если повысить температуру от T до $T + \Delta T$, то, согласно (3.3.3), приращение вращательной части свободной энергии будет равно

$$\Delta F_{\text{вращ}} = -Nk \left[\Delta T \ln \frac{4\pi^2 J k (T + \Delta T)}{h^2} + T \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \right], \quad (3.3.6)$$

Из (3.3.4) и (3.3.5) находим

$$\Delta S_{\text{вращ}} = Nk \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right). \quad (3.3.7)$$

Подставляя заданные числовые значения в $N = N_A$, получаем с учетом $N_A k = R$

$$\Delta F_{\text{вращ}} = -2,19 \cdot 10^3 \text{ кДж}, \quad \Delta S_{\text{вращ}} = 1,40 \text{ кДж}, \quad \Delta U_{\text{вращ}} = 416 \text{ кДж}.$$

3.4*. Вращение многоатомных молекул

Для многоатомной молекулы определить вращательную свободную энергию и вращательную энтропию. Чему равны эти величины для 1 кмоль H_2S при 300 К? Главные моменты инерции молекулы H_2S , согласно спектроскопическим измерениям, составляют соответственно $J_\xi = 2,7 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $J_\eta = 3,1 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $J_\zeta = 5,9 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Решение

Молекула с тремя и более атомами обладает тремя вращательными степенями свободы. Выберем в качестве осей ξ , η , ζ главные оси инерции вращающейся молекулы. Вращательная энергия одной частицы равна

$$e_{\text{вращ}} = \frac{\mathfrak{M}_\xi^2}{2J_\xi} + \frac{\mathfrak{M}_\eta^2}{2J_\eta} + \frac{\mathfrak{M}_\zeta^2}{2J_\zeta}, \quad (3.4.1)$$

где J_ξ , J_η , J_ζ — главные моменты инерции, \mathfrak{M}_ξ , \mathfrak{M}_η , \mathfrak{M}_ζ — соответствующие им компоненты вращательного момента количества движения. Поэтому в ста-

статистической сумме трехатомного газа за счет вращения появится дополнительный множитель

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{1}{h^{3N}} \int \exp \left[- \left(\frac{\mathfrak{M}_{\xi_1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\xi_N}^2}{2J_{\xi}kT} + \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots + \frac{\mathfrak{M}_{\zeta_1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\zeta_N}^2}{2J_{\zeta}kT} \right) \right] d\Gamma_{\text{вращ}}, \quad (3.4.2)$$

где

$$d\Gamma_{\text{вращ}} = d\mathfrak{M}_{\xi_1} \dots d\mathfrak{M}_{\xi_N} \sin \varphi_{\xi_1} d\varphi_{\xi_1} d\varphi_{\eta_1} d\varphi_{\zeta_1} \dots \sin \varphi_{\xi_N} d\varphi_{\xi_N} d\varphi_{\eta_N} d\varphi_{\zeta_N}. \quad (3.4.3)$$

Интегрирование по φ_{ξ} и φ_{η} дает телесный угол 4π :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \varphi_{\xi} d\varphi_{\xi} d\varphi_{\eta} = 4\pi.$$

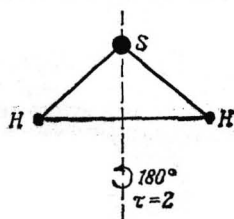
Для третьей степени свободы имеем

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_{\zeta} = 2\pi.$$

В результате при интегрировании по угловым переменным всех частиц получаем

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \dots \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \varphi_{\xi_1} d\varphi_{\xi_1} d\varphi_{\eta_1} d\varphi_{\zeta_1} \dots \sin \varphi_{\xi_N} d\varphi_{\xi_N} d\varphi_{\eta_N} d\varphi_{\zeta_N} = (8\pi^2)^N. \quad (3.4.4)$$

Любая молекула обладает *осями симметрии*. При вращении вокруг одной из этих осей молекула переводится сама в себя. Такого рода вращения можно также рассматривать, как перестановку одинаковых атомов. Полностью несимметричная молекула переходит сама в себя при повороте на 360° . Поэтому число осей вращения для такой молекулы принимают равным единице. Для равнобедренной молекулы H_2S (фиг. 19) к этому добавляется еще



Фиг. 19. Симметрия равнобедренной молекулы H_2S .

ось симметрии треугольника, так что всего имеются две оси симметрии. Пусть τ обозначает число осей симметрии какой-либо молекулы. Тогда с учетом формулы (3.4.4) вращательный член статистической суммы можно представить в виде

$$Z_{\text{вращ}} = \left(\frac{8\pi^2}{h^3\tau} \right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{\mathfrak{M}_{\xi_1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\xi_N}^2}{2J_{\xi}kT} + \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots + \frac{\mathfrak{M}_{\zeta_1}^2 + \dots + \mathfrak{M}_{\zeta_N}^2}{2J_{\zeta}kT} \right) \right] d\mathfrak{M}_{\xi_1} \dots d\mathfrak{M}_{\zeta_N}. \quad (3.4.5)$$

Интегрирование по какой-либо компоненте момента количества движения одной частицы дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{M}^2}{2JkT}\right) d\mathcal{M} = \sqrt{2\pi JkT}. \quad (3.4.6)$$

Поэтому из (3.4.5) следует, что вращательный член статистической суммы имеет вид

$$Z_{\text{вращ}} = \left(\frac{8\pi^2}{h^3\tau}\right)^N (2\pi kT)^{3N/2} (J_{\xi} J_{\eta} J_{\zeta})^{N/2}. \quad (3.4.7)$$

Отсюда для свободной энергии получаем

$$F_{\text{вращ}} = -kT \ln Z_{\text{вращ}} = -NkT \left(\frac{3}{2} \ln 8\pi^2 + \ln \frac{\sqrt{\pi J_{\xi} J_{\eta} J_{\zeta} k^3 T^3}}{h^3\tau} \right). \quad (3.4.8)$$

Полагая в соответствии с законом равнораспределения внутреннюю энергию равной

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (3.4.9)$$

находим, что вращательная энтропия многоатомных молекул определяется выражением

$$S_{\text{вращ}} = \frac{U_{\text{вращ}} - F_{\text{вращ}}}{T} = \frac{3}{2} Nk \left(1 + \ln 8\pi^2 + \frac{2}{3} \ln \frac{\sqrt{\pi J_{\xi} J_{\eta} J_{\zeta} k^3 T^3}}{h^3\tau} \right). \quad (3.4.10)$$

Подставляя численные значения, получаем для 1 кмоль

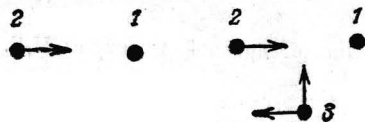
$$F_{\text{вращ}} = -2,75 \cdot 10^3 \text{ кДж}, \quad S_{\text{вращ}} = 1,92 \text{ кДж/К}.$$

3.5. Внутримолекулярные колебания

Вычислить изменение колебательных вкладов в свободную энергию, внутреннюю энергию и энтропию для 1 кмоль водорода H_2 при нагревании от 1500 до 2000 К. Угловую частоту колебаний положить равной $\omega_0 = 8,3 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Решение

Рассмотрим два атома в молекуле, совершающие колебания относительно друг друга (фиг. 20). Пусть q и p обозначают соответственно приведенное



$$\mu_{\text{кол}} = 2$$

$$\mu_{\text{кол}} = 6$$

Фиг. 20. Колебательные степени свободы двух- и трехатомных молекул.

отклонение и приведенный импульс. Тогда энергия колебательного состояния q, p , согласно классической теории колебаний, равна

$$e_{\text{кол}} = \frac{p^2}{2\mu_r} + \frac{\mu_r \omega_0^2 q^2}{2}, \quad (3.5.1)$$

где ω_0 — собственная частота (угловая частота) колебательной системы. В статистическом интеграле вследствие этого появится множитель

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_{\text{кол}}/kT} dq dp = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi\mu_r kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_r \omega_0^2}} = \frac{kT}{\hbar \omega_0}. \quad (3.5.2)$$

Здесь

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Если имеется N молекул, в каждой из которых возбуждено $f_{\text{кол}}$ колебаний с собственными частотами $\omega_1, \dots, \omega_{f_{\text{кол}}}$, то в статистическом интеграле для колебательных состояний получаем сомножитель

$$Z_{\text{кол}} = \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{\text{кол}}} N \frac{1}{\omega_1^N \omega_2^N \dots \omega_{f_{\text{кол}}}^N}. \quad (3.5.3)$$

Отсюда для колебательного вклада в свободную энергию имеем

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln Z_{\text{кол}} = -NkT \ln \left[\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{\text{кол}}} \frac{1}{\omega_1 \dots \omega_{f_{\text{кол}}}} \right]. \quad (3.5.4)$$

Колебательная энтропия равна

$$S_{\text{кол}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = Nk \left[f_{\text{кол}} + \ln \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f_{\text{кол}}} \frac{1}{\omega_1 \dots \omega_{f_{\text{кол}}}} \right]. \quad (3.5.5)$$

Тогда для внутренней энергии получаем

$$U_{\text{кол}} = F_{\text{кол}} + TS_{\text{кол}} = f_{\text{кол}} NkT, \quad (3.5.6)$$

что находится в полном согласии с законом равнораспределения, если при применении последнего учесть каждую колебательную степень свободы дважды в соответствии с разбиением энергии на потенциальную и кинетическую части.

В рассматриваемом случае по табл. П.Х (см. приложение) находим, что для водорода $C_v = 2,89R$ при 1500 К и $C_v = 3,12R$ при 2000 К. Предполагая, что все 5 степеней свободы, отвечающих поступательному и вращательному движениям, полностью возбуждены, получаем среднее число колебательных степеней свободы на одну частицу $f_{\text{кол}}(1500) = 0,39$ и $f_{\text{кол}}(2000) = 0,62$. Как уже было сказано, при применении закона равнораспределения эти колебательные степени свободы следует учитывать дважды.

Используя (3.5.4)–(3.5.6), находим искомые изменения функций состояния при $T_2 = 2000$ К, $T_1 = 1500$ К, $f_1 = 0,39$ и $f_2 = 0,62$:

$$\Delta F_{\text{кол}} = -NkT_2 f_2 \ln \frac{kT_2}{\hbar \omega_0} + NkT_1 f_1 \ln \frac{kT_1}{\hbar \omega_0}, \quad (3.5.7)$$

$$\Delta S_{\text{кол}} = Nk (f_2 - f_1) + Nk \left(f_2 \ln \frac{kT_2}{\hbar \omega_0} - f_1 \ln \frac{kT_1}{\hbar \omega_0} \right), \quad (3.5.8)$$

$$\Delta U_{\text{кол}} = Nk (f_2 T_2 - f_1 T_1). \quad (3.5.9)$$

Подставляя численные значения, находим для 1 кмоль

$$\Delta F_{\text{кол}} = 1180 \text{ ккал/кмоль}, \quad \Delta S_{\text{кол}} = 0,16 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta U_0 = 1310 \text{ ккал/кмоль}.$$

То обстоятельство, что колебания с частотами ω_f не полностью возбуждены, следует учитывать с помощью соотношения

$$\ln \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^f \frac{1}{\omega_1 \dots \omega_f} = f \ln \frac{kT}{\hbar \omega_0}. \quad (3.5.10)$$

3.6. Приращение энтропии в переходных процессах (необратимые процессы)

Пусть 1 кмоль гелия при давлении 2 ат и температуре 300 К и 2 кмоль кислорода при давлении 3 ат и температуре 200 К отделены друг от друга перегородкой; вся система теплоизолирована. Вычислить давление и температуру газовой смеси после удаления перегородки и установления равновесия. Определить изменение энтропии в процессе установления равновесия.

Решение

Для обоих газов справедливы уравнения состояния

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1, \quad P_2 V_2 = n_2 R T_2. \quad (3.6.1)$$

Для газовой смеси после выравнивания температуры и давления справедливо уравнение

$$PV = nRT, \quad (3.6.2)$$

где

$$n = n_1 + n_2, \quad V = V_1 + V_2. \quad (3.6.3)$$

Процесс смешивания можно мысленно разбить на два процесса: процесс изотермического расширения и следующий за ним процесс выравнивания температуры. Когда каждый из двух газов расширится при своей постоянной температуре до объема V , равновесие между ними еще отсутствует. Оно устанавливается лишь после выравнивания температуры в результате столкновений между молекулами. Это выравнивание температур происходит уже при постоянном объеме. Согласно правилу Рихмана о равенстве количеств теплоты, которыми обменялись подсистемы, имеем

$$n_1 C_{v1} (T_1 - T) = n_2 C_{v2} (T - T_2). \quad (3.6.4)$$

Из (3.6.4) получаем

$$T = \frac{n_1 C_{v1} T_1 + n_2 C_{v2} T_2}{n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2}}. \quad (3.6.5)$$

Подставляя (3.6.5) в (3.6.2), находим суммарное давление P . Определяя в соответствии с законом равнораспределения теплоемкость в отсутствие колебаний молекул, получаем в рассматриваемом случае

$$T = \frac{1 \cdot 3 \cdot 300 + 2 \cdot 5 \cdot 200}{1 \cdot 3 + 2 \cdot 5} = 223 \text{ К.}$$

Для вычисления давления P необходимо сначала определить объем с помощью соотношения

$$V = V_1 + V_2 = R \left(\frac{n_1 T_1}{P_1} + \frac{n_2 T_2}{P_2} \right). \quad (3.6.6)$$

Имеем

$$V = 8,314 \cdot 10^3 \left(\frac{1 \cdot 300}{2 \cdot 9,81 \cdot 10^4} + \frac{2 \cdot 200}{3 \cdot 9,81 \cdot 10^4} \right) = 24,0 \text{ м}^3.$$

Отсюда, согласно (3.6.2), давление газовой смеси равно

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 223}{24,0} \text{ Н/м}^2 = 2,36 \text{ ат.}$$

В случае одноатомного гелия возможно только поступательное движение. Тогда для энтропии получаем [см. (3.1.10)]

$$S_{\text{пост}} = kN \left[\ln \frac{V}{N} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right].$$

Заменяя здесь в соответствии с уравнением состояния идеального газа V на nRT/P , а также N на nN_A , находим

$$S_{\text{пост}} = nR \left[\ln \frac{kT}{P} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right]. \quad (3.6.7)$$

Кроме того, двухатомный газообразный кислород обладает вращательной энтропией [см. (3.3.4)]

$$S_{\text{вращ}} = Nk \left(1 + \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} \right) = nR \left(1 + \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} \right).$$

Следовательно, при температуре T и давлении P значения энтропии n_1 кмоль гелия и n_2 кмоль кислорода составляют соответственно

$$S_{\text{He}} = n_1 R \left[\ln \frac{kT}{P} \frac{(2\pi\mu_{\text{He}} kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (3.6.8)$$

и

$$S_{\text{O}_2} = n_2 R \left[\ln \frac{kT}{P} \frac{(2\pi\mu_{\text{O}_2} kT)^{3/2} 4\pi^2 JkT}{h^5} + \frac{7}{2} \right]. \quad (3.6.9)$$

Отсюда находим приращение энтропии в результате процесса смешивания газов

$$\Delta S = \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{O}_2} = R \left[n_1 \ln \left(\frac{T}{T_1} \right)^{5/2} \frac{P_1}{P} + n_2 \ln \left(\frac{T}{T_2} \right)^{7/2} \frac{P_2}{P} \right]. \quad (3.6.10)$$

Подставляя численные значения, имеем

$$\Delta S = 8,317 \cdot 10^3 \left[\ln \left(\frac{223}{300} \right)^{5/2} \frac{2}{2,36} + 2 \ln \left(\frac{223}{200} \right)^{7/2} \frac{3}{2,36} \right] = 2,80 \text{ кДж/К.}$$

Таким образом, при смешивании газов энтропия возросла. Поскольку при этом тепловая энергия извне не подводилась, процесс является необратимым.

3.7. Изменения функций состояния в цикле Карно

Для целей сравнения тепловых двигателей рассматриваются идеальные обратимые круговые процессы. Найти мощность и к. п. д. идеального двигателя внутреннего сгорания. Объем камеры сжатия V_c равен 500 см³, объем цилиндра $V_z = 8000$ см³. Измерение температуры в камере сгорания дает величину $T_1 = 1800$ К, температура выхлопных газов $T_2 = 650$ К. Предполагается, что рабочим веществом служит воздух с незначительным добавлением газообразных продуктов сгорания ($\kappa = C_p/C_v = 1,4$). Максимальное давление продуктов сгорания составляет $P_c = 80$ ат, число оборотов $n = 1200$ мин⁻¹.

Решение

Будем рассматривать процесс как обратимый круговой процесс (фиг. 21), состоящий из двух изотерм (0—1 и 2—3) и двух адиабат (1—2 и 3—0).

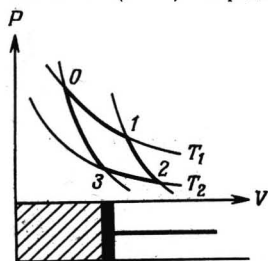
При изотермических процессах, согласно первому закону термодинамики, имеем

$$(P dV)_T = (T dS - dU)_T = -(dF)_T, \quad (3.7.1)$$

т. е. механическая работа равна изменению свободной энергии. С другой стороны, для адиабатических процессов

$$(P dV)_S = -dU. \quad (3.7.2)$$

Следовательно, для адиабатических процессов необходимо вычислять изменение внутренней энергии. При изотермическом расширении 0—1 объем сжатого газа при неизменной температуре T_1 возрастает от $V_0 = V_c$ до V_1 . Для вычисления работы, совершенной в первом рабочем такте, необходимо в соответствии с (3.7.1) определить изменение свободной энергии F . Последняя



Фиг. 21. Циклический процесс.

складывается из поступательной (3.1.9), вращательной (3.3.3) и колебательной (3.5.4) частей. Вращательная и колебательная части зависят только от температуры, которая остается постоянной. Нам необходимо, следовательно, учесть лишь изменение поступательной части. Отсюда из (3.7.1) и (3.1.9) находим работу, совершенную в первом рабочем такте:

$$A_{01} = \int_{V_0}^{V_1} P dV = -\Delta F = -[F(T_1, V_1) - F(T_1, V_0)] = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (3.7.3)$$

Во время последующего адиабатического расширения объем увеличивается от V_1 до $V_2 = V_z$, а температура возрастает до T_2 . Для вычисления объема V_1 воспользуемся уравнением адиабаты в переменных T и V (см. упражнение 2.12) и получим

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}. \quad (3.7.4)$$

Разрешая относительно V_1 и подставляя числовые значения, имеем

$$V_1 = V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/(\kappa-1)} = 8000 \left(\frac{650}{1800} \right)^{2,5} \text{ см}^3 = 626,7 \text{ см}^3.$$

Совершаемую системой во время второго такта работу находим, используя формулу (3.7.2) и учитывая закон равномерного распределения:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \frac{fNk}{2} (T_2 - T_1), \quad (3.7.5)$$

где f — число степеней свободы одной молекулы.

Во время третьего такта происходит сжатие, так что объем при постоянной температуре T_2 уменьшается от V_2 до V_3 . По аналогии с (3.7.3) получаем для совершаемой системой работы

$$A_{23} = NkT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} < 0. \quad (3.7.6)$$

Цикл завершается процессом адиабатического сжатия 3—0, во время которого объем уменьшается от V_3 до $V_0 = V_\sigma$, а температура возрастает от T_2 до T_1 . При этом система, согласно (3.7.5), совершает работу

$$A_{30} = -\frac{fNk}{2} (T_1 - T_2) = -A_{12}. \quad (3.7.7)$$

Отсюда следует, что адиабатические части работы (3.7.5) и (3.7.7) взаимно сокращаются. Для входящего в (3.7.6) объема V_3 получаем в соответствии с (3.7.4) соотношение

$$\frac{V_3}{V_0} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\kappa-1)} = \frac{V_2}{V_1}, \text{ или } \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_0}{V_1}. \quad (3.7.8)$$

Таким образом, полная работа, совершенная во время цикла, равна

$$A = \oint P dV = A_{01} + A_{12} + A_{23} + A_{30} = Nk (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (3.7.9)$$

Величину $Nk = nR$ находим по величине максимального давления рабочего вещества P_c , принимая при этом объем V_0 равным V_c и температуру равной T_1 . Используя уравнение состояния идеального газа, получаем после подстановки численных величин:

$$Nk = nR = \frac{P_c V_c}{T_1} = \frac{80 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 500 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}}{1800 \text{ кмоль} \cdot \text{К}} = 2,18 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}.$$

Следовательно, работа, совершенная во время одного рабочего такта, равна

$$A = Nk (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0} = 2,18 \cdot 1150 \ln \frac{626,7}{500} \text{ Дж} = 566,4 \text{ Дж} = 57,8 \text{ кгс} \cdot \text{м}.$$

Число оборотов n равно 1200 мин^{-1} . Вычисляя работу, совершенную мотором за 1 с в таком идеализированном случае, получаем мощность

$$\dot{A} = 20 \cdot 566,4 \text{ Дж/с} = 11,38 \text{ кВт}.$$

Во время изотермического расширения 0—1 необходимо подвести эквивалентное совершенной работе количество тепловой энергии

$$Q = Q_{01} = A_{01} = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (3.7.10)$$

Выделяющееся в процессе изотермического сжатия 2—3 количество тепловой энергии

$$Q_{23} = NkT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} \quad (3.7.11)$$

теряется системой. С помощью (3.7.9) и (3.7.10) находим *к. п. д.* идеального двигателя внутреннего сгорания

$$\boxed{\eta = \frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(1800 - 650)}{1800} = 0,639.} \quad (3.7.12)$$

Вследствие необратимых процессов и значительных отклонений от использованных нами идеализированных представлений практический к. п. д. двигателя внутреннего сгорания составляет приблизительно 0,35.

3.8. Тепловой насос

Для снабжения большого комплекса тепловой энергией конструируется тепловой насос мощностью 1000 кВт. При этом требуется поддерживать температуру 100° С при наружной температуре 0° С. Вычислить необходимую для этого механическую мощность. Чему равен к. п. д. теплового насоса?

Решение

Рассмотрим тепловой насос, используя такую же идеализированную схему обратимого цикла Карно, с помощью которой был рассмотрен двигатель внутреннего сгорания. В случае теплового насоса система проходит цикл Карно в положительном в математическом смысле направлении (фиг. 21), т. е. обратном направлении по сравнению со случаем теплового двигателя, рассмотренного в задаче 3.7.

Во время изотермического сжатия 1—0 при более высокой температуре T_1 система получает механическую работу и отдает равное количество тепловой энергии

$$Q_{10} = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}, \quad (3.8.1)$$

которая поступает потребителю. Во время изотермического расширения 3—2 у окружающей среды, находящейся при более низкой температуре T_2 , отнимается количество теплоты, эквивалентное совершаемой над этой средой механической работе

$$A_{32} = NkT_2 \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (3.8.2)$$

Вклады адиабатических процессов взаимно уничтожаются. Следовательно, полная механическая работа A , которую необходимо совершить, определяется площадью криволинейного четырехугольника, изображенного на фиг. 21. В результате имеем

$$A = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (3.8.3)$$

По определению к. п. д. η теплового насоса называют отношение полученной тепловой энергии к совершенной механической работе

$$\eta = \frac{Q_{10}}{A} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (3.8.4)$$

Подставляя численные значения, находим

$$\eta = \frac{373}{(373 - 273)} = 3,73.$$

Таким образом, для работы теплового насоса мощностью 1000 кВт требуется механическая мощность, равная всего лишь

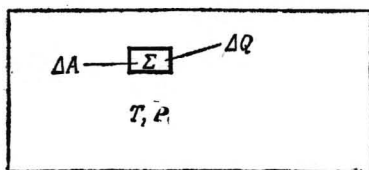
$$A = \frac{Q_{10}}{\eta} = \frac{1000}{3,73} \text{ кВт} = 268 \text{ кВт}.$$

- У.3.15*. Определить *к.п.д.* холодильной машины, выразив его через количество отводимой тепловой энергии и совершенной при этом механической работы. Чему равна последняя, если при наружной температуре 50°C охлаждаемое вещество должно иметь температуру -20°C ? Какую механическую энергию необходимо затратить, если для компенсации неполной теплоизоляции холодильной камеры необходимо обеспечить отвод 1 ккал/мин? Расчет провести для обратимого цикла Карно.
- У.3.16*. Два цилиндра содержат по 0,1 кмоль азота. Емкость одного равна $V_1 = 50$ л, емкость другого $V_2 = 100$ л. Оба находятся при температуре 300 К. Определить максимальную работу, которую можно получить, соединив цилиндры друг с другом. Внутримолекулярные колебания не учитывать; $f = 5$.
- У.3.17*. Необратимый процесс, например химическая реакция, протекает при постоянном объеме и постоянной температуре. Исследовать поведение свободной энергии.
- У.3.18*. Исследовать поведение энергии Гиббса в необратимом процессе для изобарно-изотермической системы.

§ 4. ФЛУКТУАЦИИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Введение

В макроскопическом теле, находящемся в состоянии равновесия, термодинамические величины флуктуируют около своих средних значений. Для изучения этих отклонений выделяют внутри тела какую-либо его малую часть, или подсистему (фиг. 22), и определяют флуктуации относящихся к этой под-



Фиг. 22. Подсистема Σ в макроскопическом теле.

системе термодинамических величин. Система в целом предполагается столь большой, что ее температуру и давление можно считать постоянными. Это означает, что рассматриваются процессы, протекающие в *изобарно-изотермической* системе, т. е. такие, при которых энергия Гиббса стремится к минимуму (см. упражнение 3.18).

Во время флуктуации энтропия S_g системы как целого изменяется на величину ΔS_g . Над подсистемой при этом совершается работа $\Delta A = T \Delta S_g$. Во время флуктуации подсистема *не находится в равновесии* со своим окружением. Вследствие этого энергия Гиббса подсистемы уже больше не является функцией лишь температуры и давления [см. (3.19a)], она из-

меняется на величину

$$\Delta G = -T\Delta S_g. \quad (4.1)$$

С другой стороны, флуктуации в подсистеме, подобно механическим колебаниям, могут рассматриваться как *обратимые процессы*. Тогда, подставляя вместо давления и температуры их средние значения, определяемые для всей системы, получаем

$$\Delta G = \Delta U - TdS + P\Delta V. \quad (4.2)$$

Статистический вес (термодинамическая вероятность) ΔW флуктуации, согласно уравнению Больцмана (3.4), связан с изменением энтропии соотношением

$$\Delta S_g = k \ln \Delta W. \quad (4.3)$$

Это уравнение можно решить относительно ΔW . Подставляя в результат вместо величины ΔS_g ее выражение, получаемое с помощью (4.1) и (4.2), имеем

$$\Delta W = e^{\Delta S_g/k} = e^{(T\Delta S - \Delta U - P\Delta V)/kT}. \quad (4.4)$$

Здесь ΔS , ΔU и ΔV представляют флуктуации энтропии, внутренней энергии и объема, относящиеся к выделенной подсистеме.

Флуктуации отдельных термодинамических величин зависят друг от друга. Согласно первому закону термодинамики, в показателе экспоненты выражения (4.4) члены первого порядка обращаются в нуль. Рассматривая флуктуацию внутренней энергии как функцию флуктуаций ΔS и ΔV , разложим ее в ряд по этим величинам. Выражая коэффициенты разложения через флуктуации температуры и объема¹⁾, получаем из (4.4) (см. задачу 4.1)

$$W = e^{(\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S)/2kT}. \quad (4.5)$$

В этом соотношении флуктуации двух термодинамических величин можно рассматривать как независимые переменные²⁾. Выбирая в качестве таковых, например, ΔP и ΔS , получаем выражения для двух других флуктуаций:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S \quad (4.6)$$

и

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S. \quad (4.7)$$

¹⁾ Формально введение флуктуаций температуры и объема осуществляется с помощью соотношений $\Delta(\partial U/\partial S)_V = \Delta T$ и $\Delta(\partial U/\partial V)_S = \Delta P$. — Прим. перев.

²⁾ Вообще говоря, утверждение о статистической независимости флуктуаций пар величин P , S и V , T требует специального доказательства (см. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., 1964, § 114). — Прим. перев.

Если же в качестве независимых переменных выбрать ΔV и ΔT , то величины ΔP и ΔS определяются соотношениями

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T, \quad (4.8)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T. \quad (4.9)$$

Подставляя выражения (4.6)—(4.9) в (4.5), получаем для статистических весов $W(\Delta P, \Delta S)$ или $W(\Delta V, \Delta T)$ двумерные гауссовы, или нормальные, распределения. Корреляционные моменты (ковариации) $\overline{\Delta P \Delta S}$ и $\overline{\Delta V \Delta T}$ обращаются в нуль в силу сделанного предположения о независимости флуктуаций (см. гл. 1, § 4). Сравнивая получающиеся функции распределения с общим видом нормального распределения [см. (2.8) гл. 1], получаем для средних квадратов флуктуаций следующие выражения:

$$\overline{\Delta P^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad \overline{\Delta S^2} = kT \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = knC_p, \quad (4.10)$$

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{-kT}{(\partial P / \partial V)_T}, \quad \overline{\Delta T^2} = \frac{kT}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{kT^2}{nC_v}, \quad (4.11)$$

где $n = PV/RT$ есть число киломолей в рассматриваемой подсистеме.

Задачи

4.1. Флуктуации энтропии и давления

Исследовать флуктуации энтропии и давления в 1 мм³ паров ртути, если среднее значение температуры равно 2000 К, а среднее значение давления 0,01 мбар.

Решение

Согласно (4.1) и (4.2), приращение энергии Гиббса подсистемы и изменение энтропии системы как целого связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = -T\Delta S_g, \quad (4.1.1)$$

где ΔU , ΔS , ΔV — флуктуации величин, относящихся к рассматриваемой подсистеме, а T и P — средние равновесные значения температуры и давления для системы в целом. Отсюда для статистического веса получаем выражение

$$\Delta W = \exp \left(\frac{\Delta S_g}{k} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta U - T\Delta S - P\Delta V}{kT} \right). \quad (4.1.2)$$

Поэтому в (4.1.12) смешанные члены с $\Delta S \Delta P$ сокращаются. В формуле (2.5.3) для удельной теплоемкости при постоянном давлении все величины отнесены к 1 кмоль. Если принять во внимание, что соотношение (4.1.12) относится к числу киломолей n , которое еще подлежит определению, то вместо (2.5.3) следует написать

$$nC_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{(\partial T / \partial S)_P}, \quad (4.1.15)$$

где C_p — молярная теплоемкость, т. е. теплоемкость, отнесенная к 1 кмоль. Подставляя (4.1.12) в (4.1.10) и учитывая (4.1.15), получаем

$$\Delta W = \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P^2 - \frac{1}{2knC_p} \Delta S^2 \right]. \quad (4.1.16)$$

Как указывалось в гл. 1 [формула (2.8)], плотность вероятности

$$\Delta W(x) = \exp \left(-\frac{x^2}{2\beta^2} \right)$$

отвечает нормальному закону распределения с дисперсией

$$\overline{x^2} = \beta^2. \quad (4.1.17)$$

Из сравнения (4.1.16) и (4.1.17) следует, что средний квадрат флуктуации энтропии равен

$$\overline{\Delta S^2} = knC_p. \quad (4.1.18)$$

Путем сравнения с распределением Гаусса при учете уравнения адиабаты $PV^\kappa = P_0 V_0^\kappa$ и уравнения состояния идеального газа получаем для среднего квадрата флуктуации давления

$$\overline{\Delta P^2} = k\kappa \frac{PT}{V} = \kappa \frac{P^2}{N}, \quad (4.1.19)$$

где N — среднее число частиц в рассматриваемом объеме 1 мм³. Переходя к численным значениям, находим

$$N = nN_A = 3,61 \cdot 10^{10}, \quad n = 6,01 \cdot 10^{-17}.$$

Подставим в (4.1.18) эту величину, а также удельную теплоемкость, определенную с помощью закона равнораспределения:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta S^2} &= knC_p = kn \frac{5R}{2} = \\ &= 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 6,01 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж}^2/\text{К}^2 = 1,72 \cdot 10^{-35} \text{ Дж}^2/\text{К}^2. \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

Отсюда находим среднеквадратичное отклонение энтропии

$$\sqrt{\overline{\Delta S^2}} = 4,15 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}/\text{К}.$$

Подставляя в (4.1.19) $\kappa = 5/3$, имеем

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 3,61 \cdot 10^{10}} \text{ мбар}^2 = 46,2 \cdot 10^{-16} \text{ мбар}^2$$

и

$$\sqrt{\overline{\Delta P^2}} = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ мбар}.$$

Таким образом, отклонения от средних значений весьма незначительны, несмотря на невысокую плотность паров и малую величину объема (1 мм³), для которого эти отклонения определяются.

4.2. Относительные флуктуации температуры и объема

Определить относительную флуктуацию температуры при средней температуре 300 К и давлении 10⁻³ мбар в объеме 1 мкм³. Какова при указанных условиях относительная флуктуация объема для числа частиц, содержащегося в среднем в объеме, равном 1 мкм³?

Решение

Статистический вес флуктуации определяется выражением

$$\Delta W = e^{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S) / 2kT}. \quad (4.2.1)$$

Флуктуацию энтропии ΔS и флуктуацию давления ΔP запишем в виде

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V, \quad \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V. \quad (4.2.2)$$

Из дифференциала свободной энергии с учетом первого закона термодинамики получаем

$$dF = dU - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT, \quad (4.2.3)$$

откуда

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (4.2.4)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (4.2.5)$$

Далее, на основании (2.5.3) имеем

$$nC_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V;$$

при этом необходимо учитывать, что энтропия S относится только к рассматриваемому веществу.

Подставляя два последних выражения в первую из формул (4.2.2), находим

$$\Delta S = \frac{nC_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V. \quad (4.2.6)$$

Следовательно,

$$\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 - \frac{nC_v}{T} \Delta T^2. \quad (4.2.7)$$

Тогда статистический вес флуктуации ΔV , ΔT , согласно (4.2.1), равен

$$W = \exp \left[\frac{(\partial P / \partial V)_T \Delta V^2 - (nC_v / T) \Delta T^2}{2kT} \right]. \quad (4.2.8)$$

Из сравнения с плотностью вероятности нормального распределения

$$W(x) = \exp \left(- \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \quad (4.2.9)$$

рассматривать число частиц в незамкнутом объеме, то можно представить (4.3.2) в виде

$$\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2 = \left(V \Delta \frac{1}{N}\right)^2 = V^2 \frac{\overline{\Delta N^2}}{N^4} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Пользуясь уравнением состояния идеального газа и учитывая соотношения $N_A k = R$, $n N_A = N$, получаем

$$\overline{\Delta N^2} = -\frac{N^2 kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{N^2 kT}{n RT} = N. \quad (4.3.3)$$

Следовательно, искомая флуктуация равна

$$\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N}, \quad (4.3.4)$$

откуда для средней относительной флуктуации имеем

$$\sqrt{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta N^2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.3.5)$$

Таким образом, флуктуация числа частиц равна корню квадратному из числа частиц, а относительная флуктуация числа частиц равна величине, обратной корню из этого числа.

В рассматриваемом случае находим $N = 2,69 \cdot 10^7$. При этом флуктуация, согласно (4.3.4), равна

$$\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N} = 5180.$$

Относительную флуктуацию находим из (4.3.5):

$$\sqrt{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 0,19 \cdot 10^{-3} = 0,19\text{‰}.$$

4.4. Корреляция флуктуаций

Найти коэффициент корреляции флуктуаций температуры и объема и коэффициент корреляции флуктуаций температуры и давления для гелия при нормальных условиях.

Решение

В соответствии с определением, данным в гл. 1, § 4, искомые коэффициенты корреляции равны

$$r_{\Delta T, \Delta V} = \frac{\overline{\Delta T \Delta V}}{\sqrt{\overline{\Delta T^2} \overline{\Delta V^2}}}, \quad r_{\Delta T, \Delta P} = \frac{\overline{\Delta T \Delta P}}{\sqrt{\overline{\Delta T^2} \overline{\Delta P^2}}}. \quad (4.4.1)$$

Среднее значение $\overline{\Delta T \Delta V}$ запишем в виде

$$\overline{\Delta T \Delta V} = \int \Delta T \Delta V W(\Delta T, \Delta V) d\Delta T d\Delta V. \quad (4.4.2)$$

Подставляя сюда термодинамическую вероятность, согласно (4.2.8), получаем

$$\overline{\Delta T \Delta V} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T \Delta V \exp \left[\frac{(\partial P / \partial V)_T \Delta V^2 - (nC_v / T) \Delta T^2}{2kT} \right] d\Delta T d\Delta V. \quad (4.4.3)$$

Этот интеграл можно разложить на два сомножителя, каждый из которых можно проинтегрировать независимо от другого:

$$\overline{\Delta T \Delta V} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta V \exp \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 \right] d\Delta V \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T \exp \left(-\frac{nC_v}{T} \Delta T^2 \right) d\Delta T. \quad (4.4.4)$$

Первый интеграл дает среднее значение флуктуации объема, второй — среднее значение флуктуации температуры. Оба эти средние значения должны обращаться в нуль. Следовательно,

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (4.4.5)$$

Что касается средних квадратов флуктуаций $\overline{\Delta T^2}$ и $\overline{\Delta V^2}$, то они в соответствии с (4.2.10) отличны от нуля. Поэтому искомый коэффициент корреляции равен

$$r_{\Delta T, \Delta V} = 0. \quad (4.4.6)$$

Таким образом, флуктуации температуры и объема не коррелированы. Для вычисления коэффициента корреляции $r_{\Delta T, \Delta P}$ воспользуемся соотношением

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \quad (4.4.7)$$

и получим

$$\overline{\Delta P \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \overline{\Delta V \Delta T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \overline{\Delta T^2}. \quad (4.4.8)$$

Первое слагаемое обращается в нуль вследствие вытекающей из (4.4.5) некоррелированности флуктуаций объема и температуры. Средние квадраты флуктуаций температуры и давления определяются формулами (4.2.10) и (4.2.19)

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{kT^2}{nC_v}, \quad \overline{\Delta P^2} = \kappa \frac{kPT}{V}.$$

С учетом этого находим из (4.4.8)

$$\overline{\Delta P \Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{kT^2}{nC_v} = k \frac{R}{C_v} \frac{T^2}{V}, \quad (4.4.9)$$

откуда следует, что коэффициент корреляции флуктуаций давления и температуры равен

$$r_{\Delta T, \Delta P} = \sqrt{\frac{R}{C_p}}. \quad (4.4.10)$$

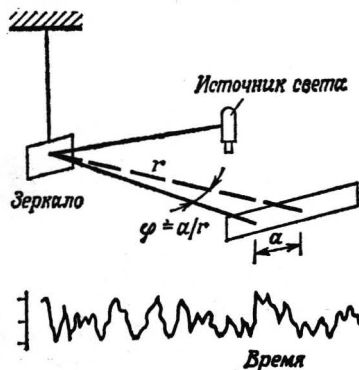
Следовательно, корреляция этих флуктуаций зависит от удельной теплоемкости, т. е. от числа степеней свободы рассматриваемого газа. Для одноатомных газов, согласно закону равнораспределения, имеем $C_p = 5R/2$, откуда для коэффициента корреляции флуктуаций давления и температуры получаем

$$r_{\Delta T, \Delta P} = \sqrt{\frac{2}{5}} = 0,63. \quad (4.4.11)$$

Таким образом, указанные флуктуации связаны весьма сильной корреляционной зависимостью.

4.5. Термодинамические флуктуации вращающегося зеркала

Наблюдаются флуктуационные колебания подвешенного зеркала, имеющего момент инерции $J = 3,7 \cdot 10^{-14}$ кг·м². Температура равна 300 К, измерение периода собственных колебаний дает величину $\tau = 392,7$ с. По кривой записи временной зависимости угла отклонения определено среднеквадратичное отклонение $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 1,20^\circ$. Исходя из этого, вычислить постоянную Больцмана k и число Авогадро N_A .



Фиг. 23. Флуктуации угла поворота вращающегося зеркала около нулевого положения.

Решение

Для отклонения зеркала на угол φ необходим крутящий момент

$$M = -D\varphi, \quad (4.5.1)$$

где D — жесткость на кручение. Записывая уравнение движения для крутящего момента

$$M = J\ddot{\varphi} \quad (4.5.2)$$

и подставляя его в (4.5.1), приходим к дифференциальному уравнению

$$J\ddot{\varphi} + D\varphi = 0. \quad (4.5.3)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{i\omega t}. \quad (4.5.4)$$

Частота собственных колебаний равна

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{J}}, \quad (4.5.5)$$

откуда для жесткости на кручение получаем выражение

$$D = \frac{4\pi^2}{\tau^2} J \quad (4.5.6)$$

(фиг. 23).

Определим теперь энергию, необходимую для отклонения зеркала на угол φ . С помощью формулы

$$M = -\frac{\partial E_{\text{пот}}}{\partial \varphi} \quad (4.5.7)$$

находим потенциальную энергию крутильных колебаний:

$$E_{\text{пот}} = - \int_0^{\varphi} M d\varphi = \int_0^{\varphi} D\varphi d\varphi = \frac{D\varphi^2}{2} = \frac{2\pi^2}{\tau^2} J\varphi^2. \quad (4.5.8)$$

Отсюда на основании закона распределения Гиббса определяем статистический вес флуктуационного отклонения:

$$\Delta W(\varphi) = \exp\left(-\frac{2\pi J\varphi^2}{\tau^2 kT}\right). \quad (4.5.9)$$

Из сравнения с распределением Гаусса получаем

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\tau^3 kT}{4\pi^2 J} = \frac{kT}{D}. \quad (4.5.10)$$

В соответствии с этим постоянную Больцмана k можно найти путем измерения величин $\overline{\varphi^2}$, D и T :

$$k = \frac{D\overline{\varphi^2}}{T} = \frac{4\pi^2 J\overline{\varphi^2}}{\tau^2 T}. \quad (4.5.11)$$

Подставляя в эту формулу измеренные значения, получаем

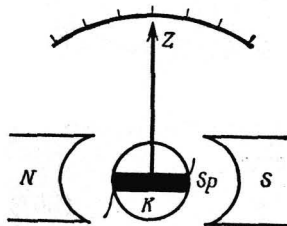
$$k = \frac{4 \cdot 3,14^2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-14}}{392,7^2 \cdot 300} \left(\frac{1,20 \cdot 3,14}{180}\right)^2 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (4.5.12)$$

С помощью этой величины находим число Авогадро

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{8,314 \cdot 10^3}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}. \quad (4.5.13)$$

4.6. Чувствительность гальванометра

Полное отклонение зеркального гальванометра (фиг. 24) с внутренним сопротивлением $R=100$ кОм в аperiodическом режиме достигается за время $t=10$ с. Часть электрической энергии, подводимой к гальванометру за



Фиг. 24. Схема гальванометра (Sp — катушка, Z — стрелка).

время его успокоения, запасается в виде потенциальной энергии возвращающей пружины. Пусть эта часть составляет 20%. Предполагается, что минимальный измеримый ток $I_{\text{мин}}$ по меньшей мере в 5 раз превышает величину отклонений стрелки, обусловленных термическими флуктуациями. Вычислить при этих предположениях минимальный ток, который может быть надежно измерен. Температура равна 300 К.

Решение

Измерительный прибор получает за время своего успокоения энергию

$$E = tUI = tRI^2, \quad (4.6.1)$$

При отклонении стрелки возникает вращательный момент, пропорциональный квадрату угла отклонения. Поскольку последний линейно зависит от силы тока I , потенциальная энергия, запасенная пружиной, равно как и полная подводимая энергия E , квадратично зависит от силы тока. Исходя из соотношения между полной энергией E и работой против натяжения пружины $E_{\text{пот}}$, имеем

$$E_{\text{пот}} = pE = ptRI^2. \quad (4.6.2)$$

Средняя энергия тепловых флуктуаций равна

$$\bar{E}_{\text{тепл}} = \frac{kT}{2}. \quad (4.6.3)$$

Эти флуктуации приводят к выбросам на шкале измерительного прибора, которые соответствуют силе тока ΔI . Для последней, пользуясь (4.6.2) и (4.6.3), получаем

$$ptR\overline{\Delta I^2} = \overline{E_{\text{тепл}}} = \frac{kT}{2}. \quad (4.6.4)$$

Чтобы протекающий ток превышал среднее значение термических флуктуаций в n раз, согласно (4.6.4), должно выполняться равенство

$$I = n\sqrt{\overline{\Delta I^2}} = n\sqrt{\frac{kT}{2ptR}}. \quad (4.6.5)$$

Подставляя заданные численные значения, находим

$$I = 5\sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot 0,20 \cdot 10 \cdot 100 \cdot 10^3}} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ А.}$$

Таким образом, из-за тепловых флуктуаций электрические токи, меньшие $5 \cdot 10^{-13}$ А, не могут быть надежно измерены с помощью данного зеркального гальванометра.

Упражнения

- У.4.1. Рассматривается водород при температуре 600 К и давлении 10^{-2} мбар. Найти средние флуктуации температуры, давления и энтропии, отнесенные к объему 1 мкм^3 .
- У.4.2. Чему равна средняя флуктуация энергии Гиббса для 1 мм^3 гелия при давлении 10^{-4} мбар и температуре 300 К?
- У.4.3. Вычислить среднее число частиц в 1 мкм^3 для идеального газа при температуре 500 К и давлении 1 мбар. Чему равна флуктуация числа частиц для этого объема?
- У.4.4. При каком давлении идеального одноатомного газа с температурой 300 К средняя флуктуация давления в объеме $\Delta V = 1 \text{ мм}^3$ будет составлять 1% среднего значения?
- У.4.5. В 1 м^3 воды растворено 0,1 мг некоторого вещества с относительной молекулярной массой $M_r = 600$. Из раствора берутся пробы объемом 1 мм^3 каждая. Чему равна относительная флуктуация содержания вещества в пробе? Определить относительную долю проб с содержанием вещества более 0,01% среднего количества. Найти относительную флуктуацию давления раствора при 300 К.

- У.4.6. 0,001 мг ртути испаряется в объеме 1 л. Чему равна средняя флуктуация парциального давления ртути при температуре 300 К, отнесенная к объему 1 мм³? Чему равна относительная флуктуация? Относительная атомная масса ртути равна 200,6.
- У.4.7*. Определить коэффициент корреляции флуктуаций энтропии и давления.
- У.4.8*. Вычислить коэффициент корреляции флуктуаций энтропии и температуры для He, H₂, CO₂ при средних и высоких температурах.
- У.4.9. Определить коэффициент корреляции флуктуаций энтропии и объема для He, H₂, CO₂ при средних и высоких температурах.
- У.4.10. Вычислить отнесенную к объему 1 мм³ флуктуацию внутренней энергии для гелия при температуре 1000 К и давлении 10⁻³ мбар.
- У.4.11. Чему равна средняя величина $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ флуктуационного отклонения математического маятника, находящегося в поле земного тяготения ($g=9,81$ м/с²). Длина маятника 2 см, масса 20 мг, температура 300 К.
- У.4.12. Чему равен коэффициент жесткости пружины D , если величина среднеквадратичного флуктуационного отклонения x составляет 1 мм? Температура равна 500 К.
- У.4.13. Определить предел чувствительности гальванометра с внутренним сопротивлением $R=10$ кОм, полное отклонение которого достигается за $t=5$ с в аperiodическом режиме. 87,5% подводимой электрической энергии превращаются за время успокоения в тепло. Температуру принять равной 300 К. Предполагается, что тепловые флуктуации подчиняются нормальному закону распределения и что вероятность ошибки при измерении не превышает 0,27%.
- У.4.14*. Чему равны флуктуации компонент скорости в декартовой системе координат для водорода при 300 К?

§ 5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Введение

Молекулы идеального газа рассматриваются как не имеющие конечных размеров материальные точки. В соответствии с этой моделью столкновений между молекулами не происходит, однако молекулы могут сталкиваться со стенками сосуда. Такое представление позволяет рассчитать давление идеального газа.

Материальные точки не взаимодействуют между собой. Иными словами, между ними не действуют ни силы притяжения, ни силы отталкивания. В общем случае скорость частиц можно положить равной некоторому среднему значению.

Задачи

5.1. Статистическая модель давления газа

Чтобы получить выражение для давления, рассмотрим модель газа, основанную на следующих предположениях о распределении частиц газа по скоростям: молекулы движутся только в направлениях, параллельных осям x , y и z ортогональной системы координат; параллельно каждой из осей движется $1/3$ всех молекул, причем половина из них в положительном относительно соответствующей оси направлении и половина в отрицательном;

абсолютная величина скорости одинакова для всех молекул и равна v . Исходя из такой модели газа, определить давление, создаваемое 2 кмоль водорода в объеме $V = 100 \text{ м}^3$, если скорость частиц равна 2 км/с.

Решение

В соответствии с предположением о направлениях движения каждая частица сталкивается со стенкой, двигаясь по нормали к ней. При столкновении направление движения молекулы меняется на обратное. Вследствие этого ее импульс изменяется на величину

$$\Delta p = -2p = -2\mu v, \quad (5.1.1)$$

где μ — масса молекулы. В соответствии с третьим законом Ньютона при отражении частицы стенке передается импульс, который равен этому изменению по величине, но противоположен по направлению.

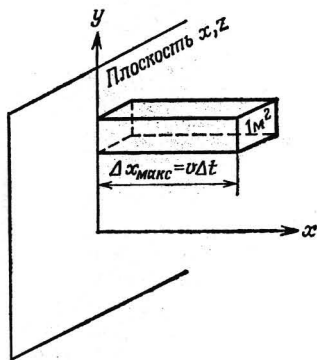
Чтобы найти давление P , рассмотрим на стенке площадку размером 1 м^2 . Если за промежуток времени Δt с площадкой сталкиваются Δv молекул, то, согласно второму закону Ньютона, действующая на нее сила равна

$$\mathfrak{F} = \frac{p_g}{\Delta t} = \frac{\Delta v \cdot 2\mu v}{\Delta t}, \quad (5.1.2)$$

где p_g — полный импульс, переданный стенке за время Δt . Следовательно, давление равно

$$\frac{|\mathfrak{F}|}{1} = P = \frac{\Delta v}{\Delta t} 2\mu v. \quad (5.1.3)$$

Пусть N_0 обозначает число молекул в 1 м^3 газа. Из них по направлению к данной стенке сосуда движутся $N_0/6$ частиц. В течение достаточно короткого



Фиг. 25. К расчету давления (задача 2.5.1).

отрезка времени Δt с рассматриваемой площадкой столкнутся все молекулы, которые движутся по направлению к ней и находятся от нее на расстоянии, не превышающем

$$\Delta x \leq \Delta x_{\text{макс}} = v\Delta t \quad (5.1.4)$$

(фиг. 25). Число Δv этих частиц равно

$$\Delta v = \frac{N_0}{6} \Delta x_{\text{макс}} = \frac{N_0 v \Delta t}{6}. \quad (5.1.5)$$

В объеме V содержится n киломолей H_2 . Следовательно, число частиц в 1 м^3 равно

$$N_0 = \frac{nN_A}{V}. \quad (5.1.6)$$

Подставляя (5.1.5) и (5.1.6) в (5.1.3), получаем для давления газа

$$P = \frac{nN_A \mu v^2}{3V} = \frac{nM_r v^2}{3V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \quad (5.1.7)$$

где M_r — относительная молекулярная масса. Подставляя численные значения, находим

$$P = \frac{2 \cdot 2,016 \cdot (2 \cdot 10^3)^2}{3 \cdot 100} \text{ Н/м}^2 = \frac{2 \cdot 2,016 \cdot (2 \cdot 10^3)^2}{3 \cdot 100 \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 0,548 \text{ ат.}$$

5.2. Определение множителя Лагранжа β

Согласно каноническому распределению Гиббса, числа заполнения ячеек определяются формулой (1.27)

$$N_i = N \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}.$$

Исходя из статистической модели идеального газа, доказать, что множитель Лагранжа имеет следующую величину:

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

и вычислить постоянную Больцмана с помощью числа Лошмидта и газовой постоянной.

Решение

В соответствии со статистической моделью идеального газа его давление выражается формулой (5.1.7)

$$P = \frac{nN_A \mu v^2}{3V}.$$

Разрешая это уравнение относительно квадрата скорости частицы и применяя уравнение состояния идеального газа, получаем

$$v^2 = \frac{3PV}{nN_A \mu} = \frac{3RT}{N_A \mu}. \quad (5.2.1)$$

Отсюда находим кинетическую энергию n кмолей одноатомного газа:

$$E_{\text{кин}} = nN_A \frac{\mu v^2}{2} = \frac{3}{2} nRT. \quad (5.2.2)$$

Согласно закону равнораспределения [см. (2.2)],

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2\beta} fN.$$

Полагая $f=3$ и $N=nN_A$, получаем внутреннюю энергию идеального одноатомного газа

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} \frac{nN_A}{\beta}, \quad (5.2.3)$$

Приравнивая (5.2.2) и (5.2.3), имеем

$$\frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \frac{nN_A}{\beta}, \text{ или } \beta = \frac{N_A}{RT}.$$

Примем вместо этого

$$\beta = \frac{1}{kT};$$

тогда для постоянной Больцмана k находим

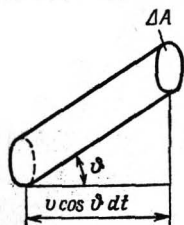
$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (5.2.4)$$

5.3*. Статистическая модель идеального газа при учете распределения Больцмана

Водород находится в сосуде при температуре 300 К и давлении 2 ат. Принимая во внимание распределение Больцмана по скоростям, вывести формулу для давления газа и вычислить число столкновений в 1 с, испытываемых участком стенки сосуда площадью 10 см². Чему равно среднее время между двумя столкновениями?

Решение

Будем предполагать, что между не имеющими размеров молекулами идеального газа не происходит столкновений. В то же время учтем распределение скоростей по абсолютной величине и по направлениям. Рассмотрим на стенке сосуда площадку размером ΔA и определим число попадающих на



Фиг. 26. К расчету давления (задача 2.5.3).

эту площадку за время dt частиц, имеющих скорость от v до $v+dv$, и угол падения от ϑ до $\vartheta+d\vartheta$. Эти частицы заключены в цилиндре, объем которого равен

$$dV = \Delta A v \cos \vartheta dt \quad (5.3.1)$$

(фиг. 26). Из числа содержащихся в 1 м³ частиц под углом к стенке, лежащем в пределах от ϑ до $\vartheta+d\vartheta$, движутся

$$dN_0 = C \sin \vartheta d\vartheta \quad (5.3.2)$$

частиц, имеющих произвольный азимутальный угол φ . (Фактически при фиксированном угле ϑ молекулы летят из пространства между двумя конусами.— *Ред.*). Величину C определим из условия

$$\int dN_0 = N_0 \text{ или } C \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta = N_0, \quad (5.3.3)$$

откуда

$$dN_0 = \frac{N_0 \sin \vartheta d\vartheta}{\pi} = \frac{N_0}{2} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (5.3.4)$$

Если теперь учесть распределение скоростей Максвелла—Больцмана, то для числа dv частиц, сталкивающихся с площадкой ΔA и имеющих при этом скорость и угол падения, заключенные в интервалах соответственно от v до $v+dv$ и от ϑ до $\vartheta+d\vartheta$, согласно (5.3.1) и (5.3.4) получаем

$$dv = dV dN_0 f(v) dv = \frac{N_0}{2} \Delta A f(v) v \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dv dt, \quad (5.3.5)$$

где $f(v)$ — функция распределения.

При каждом соударении стенке передается импульс

$$p_g = 2\mu v \cos \vartheta. \quad (5.3.6)$$

Отсюда находим силу, действующую на площадку ΔA :

$$dF = p_g \frac{dv}{dt} = N_0 \mu \Delta A \cos^2 \vartheta \sin \vartheta v^2 f(v) dv d\vartheta. \quad (5.3.7)$$

Полную силу, приложенную к площадке ΔA , получим посредством интегрирования по всем углам падения ϑ и по всем скоростям v . В результате после деления на ΔA находим давление:

$$P = N_0 \mu \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta f(v) v^2 d\vartheta dv. \quad (5.3.8)$$

Интегрирование по углу ϑ в (5.3.8) дает

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3}, \quad (5.3.9)$$

а интегрируя по скоростям, получаем

$$\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \overline{v^2}. \quad (5.3.10)$$

Таким образом, статистическая модель, учитывающая больцмановское распределение по скоростям, приводит к следующему выражению для давления:

$$P = \frac{N_0 \mu \overline{v^2}}{3} = N_0 kT = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (5.3.11)$$

Подставляя сюда вместо числа частиц в 1 м³ выражение $N_0 = nN_A/V$ и используя соотношение $N_A k = R$, получаем

$$P = \frac{N_0 \mu \overline{v^2}}{3} = \frac{nRT}{V}. \quad (5.3.12)$$

Для вычисления среднего числа столкновений необходимо проинтегрировать выражение (5.3.5). Тогда для числа столкновений, происходящих за 1 с, имеем

$$\bar{\nu} = \frac{N_0}{2} \Delta A \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta f(v) v d\vartheta dv. \quad (5.3.13)$$

Необходимые нам интегралы имеют следующие значения:

$$\int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2}, \quad (5.3.14)$$

$$\int_0^{\infty} v f(v) dv = \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}. \quad (5.3.15)$$

Таким образом, для числа столкновений в единицу времени имеем

$$\bar{\nu} = \frac{N_0}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \Delta A = \frac{nN_A}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}} \Delta A, \quad (5.3.16)$$

где M_r — относительная молекулярная масса, n — число кмоль в объеме V . Используя уравнение состояния идеального газа, можно записать выражение (5.3.16) для числа столкновений в виде

$$\bar{\nu} = \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}} \Delta A = P \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M_r kT}} \Delta A. \quad (5.3.17)$$

Подставляя численные значения, найдем число столкновений с участком площадью $\Delta A = 10 \text{ см}^2$:

$$\bar{\nu} = 2,9,81 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{6,02 \cdot 10^{26}}{2,3,14 \cdot 2,016 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \cdot 10^{-3} = 2,1 \cdot 10^{25} \text{ с}^{-1}.$$

Отсюда определяем среднее время между двумя столкновениями с площадью ΔA :

$$\frac{1}{\bar{\nu}} = 4,8 \cdot 10^{-26} \text{ с}.$$

Упражнения

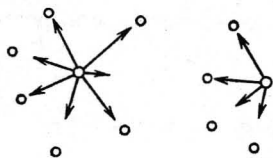
- У.5.1. Вычислить число столкновений молекул H_2 с участком поверхности сосуда, имеющим площадь 1 м^2 , если давление $P = 1$ ат и температура $T = 300 \text{ К}$.
- У.5.2. В баллоне диаметром 4 м находится 1 кмоль гелия при температуре 300 К . Вычислить частоту столкновений каждой молекулы со стенкой.
- У.5.3. Для газа, находящегося при нормальных условиях, найти число молекул, сталкивающихся с единицей поверхности под углом, лежащим между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$.

§ 1. ГАЗ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Введение

Статистическая модель реальных газов учитывает силы *притяжения* и *отталкивания* между молекулами и *собственный объем* молекулы. Согласно Ван-дер-Ваальсу, молекулы в первом приближении рассматриваются как твердые недеформируемые шары, между которыми действуют силы притяжения.

Если молекулы газа в среднем находятся на большом расстоянии друг от друга, то взаимодействие между ними можно не учитывать. В этом случае только стенки резервуара удерживают газ от расширения. Напротив, при малом молярном объеме V_m начинает сказываться взаимное притяжение молекул, которое проявляется в основном вблизи границ. Внутри газа действующие на частицу силы притяжения различных молекул взаимно уравниваются, тогда как на границе частица испытывает притяжение только с одной стороны (фиг. 27а). Тем самым усиливается действие внешнего давления,



Фиг. 27а. Силы притяжения, действующие на молекулу в объеме и на границе реального газа.

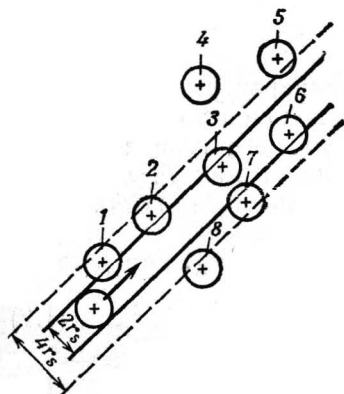
которое также препятствует расширению газа. Таким образом, взаимное притяжение молекул приводит к возникновению дополнительного давления P_z (*внутреннее*, или *когезионное*, давление).

Согласно статистической модели, давление вызывается ударами молекул. Сила притяжения, действующая на отдельную молекулу у стенки сосуда с газом, пропорциональна числу молекул и соответственно обратно пропорциональна молярному объему V_m . С другой стороны, внутреннее давление P_z пропорционально числу сталкивающихся молекул, т. е. опять-таки обратно пропорционально молярному объему. Поэтому выражение для дополнительного давления можно представить в виде

$$P_z = \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.1)$$

Согласно Ван-дер-Ваальсу, величина a в первом приближении считается постоянной, не зависящей от температуры.

Чтобы учесть собственный объем молекул, в уравнении состояния из объема V_m нужно вычесть некоторую величину b . При столкновении двух твердых шаров (фиг. 276) их центры находятся друг от друга на расстоянии, равном диаметру шаров $2r_S$. Поэтому можно положить, что эффективный диаметр одного из сталкивающихся шаров равен $4r_S$, а другого равен



Фиг. 276. Эффективное сечение при столкновении одинаковых молекул.

С данной молекулой столкнутся все те молекулы (1, 2, 3, 6, 7), центры которых (+) окажутся внутри сферы взаимодействия с диаметром, равным $4r_S$.

нулю. Тогда эффективный объем столкновения для первой частицы оказывается равным $\frac{4}{3}\pi(2r_S)^3$, т. е. в 8 раз больше собственного объема, в то время как для второй частицы объем столкновения равен нулю. В среднем *эффективный объем столкновения* равен четверенному собственному объему, т. е. в расчете на 1 кмоль имеем

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi r_S^3. \quad (1.2)$$

Подставив поправочные члены (1.1) и (1.2) в уравнение состояния, получим для 1 кмоль реального газа *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (1.3)$$

Если газ содержит n кмоль вещества, то измеренный объем газа V и его молярный объем V_m связаны соотношением

$$V_m = \frac{1}{n} V. \quad (1.4)$$

Учитывая (1.4), из (1.3) получаем

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT. \quad (1.5)$$

Пример 17

Сосуд содержит 0,3 кмоль реального газа. Тогда уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left(P + \frac{0,09a}{V^2}\right)(V - 0,3b) = 0,3RT.$$

Разрешив уравнение Ван-дер-Ваальса (1.3) относительно давления, получим

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.6)$$

При достаточно больших значениях температуры T и молярного объема V_m в уравнении (1.6) существен только первый член. В этом случае, как и для идеального газа, изотермы являются гиперболами. Если же значения как T , так и V_m малы, то, согласно (1.3), реальный газ существенно отличается от идеального. Чтобы установить, в чем заключается это различие, продифференцируем равенство (1.6) по V_m . Это дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}, \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}. \quad (1.8)$$

Первая производная (1.7) равна нулю при

$$RTV_m^3 = 2a(V_m - b)^2. \quad (1.9)$$

Для приближенного решения этого уравнения будем считать поправочные члены a и b малыми и пренебрежем членом $2ab^2$. Тогда уравнение (1.9) переходит в квадратное уравнение относительно V_m , которое имеет следующие корни:

$$V_{\min} = \frac{a}{RT} - \sqrt{\frac{a^2}{R^2T^2} - \frac{4ab}{RT}}, \quad V_{\max} = \frac{a}{RT} + \sqrt{\frac{a^2}{R^2T^2} - \frac{4ab}{RT}}. \quad (1.10)$$

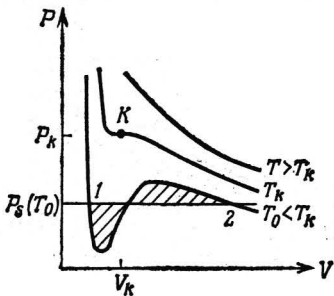
При очень больших V_m в выражении (1.7) существенно только первое слагаемое. Поэтому при уменьшении объема давление растет и при $V = V_{\max}$ проходит через максимум, в котором

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T < 0. \quad (1.11)$$

При дальнейшем уменьшении объема давление должно падать вплоть до минимума при $V = V_{\min}$, где

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T > 0. \quad (1.12)$$

В действительности область изотермы $V_{\text{мин}} < V_m < V_{\text{макс}}$, где $(\partial P / \partial V_m)_T > 0$, соответствует *неустойчивому состоянию*, которое не реализуется, так как уже до этого (точка 2 на фиг. 28) происходит конденсация газа. В результате образуются две фазы: жидкая и газообразная. В *двухфазной области* при уменьшении объема и неизменной температуре давление остается постоянным до тех пор, пока весь газ не перейдет в жидкость (точка 1 на фиг. 28). Величина этого равновесного давления



Фиг. 28. Изотермы реального газа.
K — критическая точка.

будет определена в § 3 настоящей главы. При дальнейшем уменьшении объема после полной конденсации газа давление, как видно из фиг. 28, резко возрастает.

При увеличении T оба корня (1.10) уравнения (1.9) сближаются. Из (1.10) имеем

$$V_{\text{макс}} - V_{\text{мин}} = \frac{2}{RT} \sqrt{a^2 - 4abRT}. \quad (1.13)$$

Критическая изотерма характеризуется тем, что максимум и минимум сливаются в точке, называемой *критической*. Согласно (1.11) и (1.12), в критической точке

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad (1.14)$$

и одновременно

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T \geq 0 \text{ (минимум),} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T \leq 0 \text{ (максимум),}$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0. \quad (1.15)$$

Таким образом, *критическая изотерма* имеет *точку перегиба с горизонтальной касательной*. Комбинируя равенства (1.14), (1.15) и (1.7), получаем два уравнения для определения кри-

тических величин P_k , V_k и T_k :

$$-\frac{RT_k}{(V_k-b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad (1.16)$$

$$\frac{2RT_k}{(V_k-b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \quad (1.17)$$

Кроме того, из уравнения Ван-дер-Ваальса имеем

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k-b} - \frac{a}{V_k^2}. \quad (1.18)$$

Три условия (1.16)—(1.18) могут выполняться одновременно только в том случае, если кроме постоянных Ван-дер-Ваальса a и b считать неизвестной и величину газовой постоянной R . Тогда получим

$$a = 3P_k V_k^2, \quad b = \frac{V_k}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_k V_k}{T_k}. \quad (1.19)$$

Поэтому для каждого реального газа нужно вычислять *индивидуальную газовую постоянную* R , которая отличается от *универсальной газовой постоянной* $N_A k$ идеального газа. Расчет показывает, что эти индивидуальные газовые постоянные оказываются меньше универсальной газовой постоянной, т. е. $R < N_A k$. Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в 1 кмоль, то отсюда следует, что в критическом состоянии часть молекул сильно сжатого газа связана в комплексы. Поэтому индивидуальную газовую постоянную, найденную по формуле (1.19), используют только вблизи критического состояния, тогда как для состояний, достаточно удаленных от критического, где комплексы уже распались, нужно пользоваться универсальной газовой постоянной.

Вообще при применении уравнения Ван-дер-Ваальса следует иметь в виду, что вандерваальсовы поправочные члены дают хорошее приближение в ограниченной области измеряемых параметров. При изменении параметров состояния газа, вообще говоря, изменяются и поправочные величины.

Задачи

1.1. Вычисление постоянных Ван-дер-Ваальса

Критическая температура T_k , выше которой реальный газ не может сконденсироваться ни при каком, сколь угодно высоком давлении, составляет для водорода 33,2 К. Измеренное критическое давление P_k , при котором для $T = T_k$ начинается конденсация, равно 13,2 ат. Молярный объем V_k для водо-

рода в критическом состоянии равен $0,065 \text{ м}^3$. Вычислить постоянные Ван-дер-Ваальса a и b и индивидуальную газовую постоянную R для водорода в критическом состоянии. Каково давление реального газа при температуре 300 К , если молярный объем равен 1 м^3 ? Чему равно давление при температуре 35 К и молярном объеме $0,1 \text{ м}^3$? Сравнить полученные данные с соответствующими величинами для идеального газа.

Решение

Согласно формулам (1.19), постоянные Ван-дер-Ваальса связаны с критическими величинами следующими соотношениями:

$$a = 3P_k V_k^2, \quad b = \frac{V_k}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_k V_k}{T_k}. \quad (1.1.1)$$

Подставив заданные значения, получим

$$a = 3 \cdot 13,2 \cdot 0,065^2 = 0,167 \text{ ат} \cdot \text{м}^6 / \text{кмоль}^2, \quad (1.1.2)$$

$$b = \frac{1}{3} \cdot 0,065 = 0,022 \text{ м}^3 / \text{кмоль}, \quad (1.1.3)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{13,2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 0,065}{33,2} = 6,763 \cdot 10^3 < N_A k = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К}). \quad (1.1.4)$$

Чтобы найти давление при заданных значениях температуры и объема, разделим уравнение Ван-дер-Ваальса относительно P :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.1.5)$$

Для $T = 300 \text{ К}$ и $V_m = 1 \text{ м}^3$, т. е. для состояния, достаточно далекого от критического, получим из (1.1.5), считая $R = N_A k = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$:

$$P = \left(\frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1 - 0,022} - \frac{1}{9,81 \cdot 10^4} - \frac{0,167}{1} \right) = 25,8 \text{ ат}.$$

Для давления идеального газа имеем

$$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1 \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 25,4 \text{ ат},$$

т. е. различие между этими результатами невелико.

Вычислим давление вблизи критического состояния для $T = 35 \text{ К}$, $V_m = 0,1 \text{ м}^3$, считая $R = 6,763 \cdot 10^3 \text{ Дж} / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$:

$$P = \left(\frac{6,763 \cdot 10^3 \cdot 35}{0,1 - 0,022} - \frac{1}{9,81 \cdot 10^4} - \frac{0,167}{0,1^2} \right) = 14,2 \text{ ат}.$$

Давление идеального газа в этом случае составляет

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 35}{0,1 \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 29,7 \text{ ат},$$

т. е. существенно отличается от давления реального газа.

1.2. Критические параметры реального газа

Для водяного пара в окрестности критического состояния вандерваальсовы поправочные члены имеют следующие значения:

$$a = 2,03 \text{ ат} \cdot \text{м}^6 / \text{кмоль}^2, \quad b = 0,0183 \text{ м}^3 / \text{кмоль}. \quad (1.2.1)$$

Значение индивидуальной газовой постоянной, приведенное в табл. П.ХII (см. приложения), равно

$$R = 0,602 N_A k = 5,008 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}. \quad (1.2.2)$$

Вычислить критические параметры водяного пара и сравнить указанные выше значения a и b вблизи критического состояния с приведенными в табл. П.ХII.

Решение

Разрешив уравнения (1.16)—(1.18) относительно P_k , V_k , T_k , получим

$$P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad (1.2.3)$$

$$V_k = 3b, \quad (1.2.4)$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (1.2.5)$$

Подставив численные значения, находим

$$P_k = \frac{2,03}{27 \cdot (0,0183)^2} = 225 \text{ ат},$$

$$V_k = 3 \cdot 0,0183 = 0,055 \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

$$T_k = \frac{8 \cdot 2,03 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{27 \cdot 5,008 \cdot 10^3 \cdot 0,0183} = 643 \text{ К}.$$

Найденные величины хорошо согласуются с измеренными критическими параметрами. С другой стороны, согласно табл. П.ХII, постоянные Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения:

$$a = 5,65 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2, \quad b = 0,031 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (1.2.6)$$

Эти значения дают лучшее согласие с экспериментальными данными для комнатной температуры, причем нужно брать $R = N_A k = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$. Различие постоянных Ван-дер-Ваальса (1.2.1) и (1.2.6) иллюстрирует приближенный характер уравнения Ван-дер-Ваальса и ограниченность области, в которой величины a и b можно считать постоянными. В широком диапазоне изменения параметров уравнение Ван-дер-Ваальса может дать хорошее согласие с экспериментом только в том случае, если величины a , b и R не считать постоянными.

1.3. Внутреннее давление и эффективное сечение

Вычислить с помощью постоянных Ван-дер-Ваальса диаметр $2r_S$ эффективного сечения столкновения для молекул азота. Чему равно внутреннее давление в азоте при $T = 400 \text{ К}$, $P = 2 \text{ ат}$? Критические величины для этого газа: $P_k = 34,8 \text{ ат}$, $T_k = -147 \text{ }^\circ\text{С}$, $V_k = 0,090 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Решение

Постоянная b в уравнении Ван-дер-Ваальса равна учетверенному собственному объему [см. (1.2)]:

$$b = \frac{16}{3} \pi N_A r_S^3.$$

С другой стороны, согласно (1.19),

$$b = \frac{V_k}{3}.$$

Следовательно,

$$V_k = 16\pi N_A r_S^3, \quad (1.3.1)$$

и для искомого диаметра имеем

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{V_k}{2\pi N_A}}. \quad (1.3.2)$$

Подставив численные значения, получим

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{0,090}{2 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}} = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Внутреннее давление, возникающее из-за притяжения между молекулами, описывается формулой

$$P_Z = \frac{a}{V_m^2}.$$

Постоянная Ван-дер-Ваальса a есть [см. (1.19)]

$$a = 3P_k V_k^2.$$

Тогда получим

$$P_Z = \frac{3P_k V_k^2}{V_m^2}. \quad (1.3.3)$$

Молярный объем при температуре T и давлении P определяется уравнением состояния. Для приближенного определения V_m воспользуемся уравнением состояния идеального газа:

$$V_m = \frac{RT}{P}. \quad (1.3.4)$$

Комбинируя равенства (1.3.3) и (1.3.4), получаем

$$P_Z = \frac{3P_k V_k^2}{R^2 T^2} P^2 \quad (1.3.5)$$

и для заданных значений находим

$$P_Z = \frac{3 \cdot 34,8 \cdot 0,090^2}{(8,317 \cdot 10^3)^2 \cdot 400^2} (2 \cdot 9,81 \cdot 10^4)^2 = 0,0029 \text{ ат.}$$

Таким образом, по сравнению с внешним давлением в 2 ат внутреннее давление в данном случае имеет величину лишь порядка поправочного члена.

1.4. Коэффициент расширения α , коэффициент давления β , сжимаемость κ

Вычислить изобарный коэффициент расширения α , изохорный коэффициент давления β и изотермическую сжимаемость κ водорода при температуре 800 К и давлении 10 ат. Сравнить полученные результаты с аналогичными для идеального газа. Использовать следующие величины из табл. П. XII: $a = 5,65 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,031 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Решение

Названные величины определяются следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{V} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V(P, T + \Delta T) - V(P, T)}{\Delta T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.4.1)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{P(V, T + \Delta T) - P(V, T)}{\Delta T} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (1.4.2)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \frac{V(T, P + \Delta P) - V(T, P)}{\Delta P} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.4.3)$$

Представим уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$f = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) - RT = 0. \quad (1.4.4)$$

Тогда

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \frac{(\partial f / \partial T)_P}{(\partial f / \partial V)_P} = \frac{1}{V} \frac{R}{(P + a/V^2) - 2a(V - b)/V^3}. \quad (1.4.5)$$

При достаточно малых поправочных величинах уравнение Ван-дер-Ваальса приводится к виду $PV = RT + bP - a/V$, откуда

$$\alpha \approx \frac{R}{RT + bP - 2a/V} \approx \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{PV^2} \right). \quad (1.4.5a)$$

Аналогично из формул (1.4.3) и (1.4.4) имеем

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{V} \frac{V - b}{(P + a/V^2) - 2a(V - b)/V^3} = \\ &= \frac{1}{RTV/(V - b)^2 - 2a/V^2} \approx \frac{1}{P} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{PV^2} \right). \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

Для изохорного коэффициента давления β из формул (1.4.1) и (1.4.3) получим

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P} \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa P} = \frac{R}{P(V - b)} \approx \frac{1}{T} \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right). \quad (1.4.7)$$

Поскольку объем V в формулах (1.4.5)–(1.4.7) входит только в поправочные члены, его можно найти из уравнения состояния идеального газа:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 800}{10,9,81 \cdot 10^4} = 6,78 \text{ м}^3.$$

Подставив в формулы (1.4.5a), (1.4.6) и (1.4.7) численные значения параметров, получим для реального газа

$$\alpha = \frac{1}{800} \left(1 - \frac{0,031}{6,78} + \frac{2 \cdot 5,65}{10 \cdot 6,78^2} \right) = 0,001275 \text{ К}^{-1},$$

$$\beta = \frac{1}{800} \left(1 + \frac{5,65}{10 \cdot 6,78^2} \right) = 0,001265 \text{ К}^{-1},$$

$$\kappa = \frac{1}{100} \left(1 - \frac{0,031}{6,78} + \frac{5,65}{10 \cdot 6,78^2} \right) = 0,01008 \text{ ат}^{-1}.$$

По сравнению со значением для идеального газа α отличается на 2,0%, β — на 1,2%, κ — на 0,8%.

1.5*. Приведенное уравнение состояния

Кислород, водяной пар и водород находятся в критическом состоянии. Вычислить для этих газов приращение давления, если температура повышается на 10 К при постоянном объеме. Критические величины для этих газов приведены в табл. П.ХІІ.

Решение

Подставим в уравнение Ван-дер-Ваальса (1.3) величины a , b и R , выраженные, согласно (1.19), через критические постоянные P_k , V_k и T_k . Тогда имеем

$$\left(P + \frac{3P_k V_k^2}{V^2}\right) \left(V - \frac{V_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{P_k V_k}{T_k} T. \quad (1.5.1)$$

Переходя к безразмерным параметрам состояния

$$\boxed{P_r = \frac{P}{P_k}, \quad V_r = \frac{V}{V_k}, \quad T_r = \frac{T}{T_k}}, \quad (1.5.2)$$

получаем приведенное уравнение состояния

$$\boxed{\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8T_r}. \quad (1.5.3)$$

Разрешив его относительно P_r , находим

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (1.5.4)$$

В критическом состоянии P_r , T_r и V_r равны единице. Если приведенная температура T_r увеличивается на величину Δ при постоянном объеме, то для P_r имеем из формулы (1.5.4)

$$P_r = \frac{8(1+\Delta)}{3-1} - \frac{3}{1} = 1 + 4\Delta. \quad (1.5.5)$$

Результаты дальнейших расчетов сведены в табл. 23.

Таблица 23

Расчет по приведенному уравнению состояния

| | T_k , К | P_k , ат | $\Delta=10\text{К}/T$ | $P_r=1+4\Delta$ | P , ат |
|----------------------|-----------|------------|-----------------------|-----------------|----------|
| H_2 | 33,2 | 13,2 | 0,301 | 2,204 | 29,1 |
| O_2 | 154,3 | 51,4 | 0,0649 | 1,260 | 64,8 |
| H_2O | 647,3 | 225 | 0,0154 | 1,062 | 238,9 |

Поскольку уравнения для реального газа носят приближенный характер, при исследованиях в более широком диапазоне изменения P и T приведенное уравнение состояния целесообразно применять к газам с физически подобными свойствами.

нение состояния в виде степенного ряда

$$PV = nRT \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right), \quad (2.1)$$

или соответственно

$$PV = n(RT + B'P + C'P^2 + \dots). \quad (2.2)$$

Между коэффициентами уравнений (2.1) и (2.2) существует следующая связь:

$$B' = B, \quad C' = \frac{C - B^2}{RT}. \quad (2.2a)$$

Уравнения (2.1) и (2.2) носят название *вириальной формы уравнения состояния*, а коэффициенты $B, C, \dots, B', C', \dots$ называются вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами*. В большинстве случаев в уравнении состояния оказывается достаточным ограничиться разложением до члена второго порядка. Уравнение Ван-дер-Ваальса можно считать частным случаем вириального уравнения состояния. Если учесть только поправку первого порядка, то получим соотношение

$$B = b - \frac{a}{RT}. \quad (2.3)$$

Для вычисления параметров состояния реального газа в простейшем случае, как и для идеального газа, нужно исходить из статистического интеграла. Однако в отличие от идеального газа ε_i , т. е. энергия N частиц газа в i -й фазовой ячейке, зависит теперь не только от скорости частиц, но и от взаимодействия между ними. Поэтому следует записать

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2\mu} (p_{x_{1i}}^2 + \dots + p_{z_{Ni}}^2) + \varepsilon_W(x_{1i}, \dots, z_{Ni}), \quad (2.4)$$

где энергия взаимодействия ε_W зависит от координат.

Для статистического интеграла, учитывая (2.4), имеем [см. формулу (3.5) гл. 2]

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma'} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{x_1}^2 + \dots + p_{z_N}^2}{2\mu kT}\right) \times \\ &\times dp_{x_1} \dots dp_{z_N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Используя формулу Стирлинга

$$N! = \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N} \approx \frac{N^N}{e^N}$$

и интегральное соотношение [см. формулу (1.1.9) гл. 2]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) dp = \sqrt{2\pi\mu kT},$$

получим для статистического интеграла

$$Z = \frac{e^N}{h^{3N} N^N} (V\sqrt{2\pi\mu kT})^{3N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N. \quad (2.6)$$

Умножив числитель и знаменатель на V^N , можно записать выражение (2.6) в виде:

$$Z = Z_{ид} \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N, \quad (2.7)$$

причем через

$$Z_{ид} = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} (2\pi\mu kT)^{3N/2}$$

[см. формулу (3.1.8) гл. 2] обозначен статистический интеграл идеального одноатомного газа.

В дальнейшем индексом „ид“ всегда будут отмечаться величины, относящиеся к идеальному газу.

Для идеального газа интеграл в формуле (2.7) равен V^N . Для реального газа со слабым взаимодействием между молекулами можно положить

$$\frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N = 1 - \delta, \quad (2.8)$$

где δ — малая поправка.

Учитывая (2.8), для свободной энергии реального газа получим

$$F = -kT \ln Z = F_{ид} - kT \ln(1 - \delta)$$

Для давления имеем

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{ид} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln(1 - \delta). \quad (2.9)$$

Оборвем уравнение состояния (2.1) на члене со вторым вириальным коэффициентом и сравним его с (2.9), тогда получим

$$\frac{\partial \ln(1 - \delta)}{\partial V} = \frac{n^2 N_A B}{V^2}. \quad (2.10)$$

Учитывая, что для малых значений $|\delta| \ll 1$ справедливо соотношение

$$\ln(1 - \delta) = -\delta,$$

и интегрируя уравнение (2.10), находим

$$\delta = \frac{n^2 N_A B}{V}. \quad (2.11)$$

Тогда статистический интеграл для реального газа со слабым взаимодействием между частицами можно представить в виде:

$$Z = Z_{ид} \left(1 - \frac{n^2 N_A B}{V} \right). \quad (2.12)$$

Отсюда для свободной энергии реального газа находим

$$F = F_{ид} + \frac{n^2 R B T}{V}. \quad (2.13)$$

Для второго вириального коэффициента из формул (2.8) и (2.11) имеем

$$B = \frac{V\delta}{n^2 N_A} = \frac{V}{n^2 N_A} \left(1 - \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N \right), \quad (2.14)$$

или иначе

$$B = \frac{1}{V^N - 1 n^2 N_A} \int \dots \int \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_W}{kT}\right) \right) dx_1 \dots dz_N. \quad (2.15)$$

Вообще говоря, *взаимодействие* между двумя молекулами пренебрежимо мало. Только при столкновении частицы на короткое время сближаются настолько, что вносят заметный вклад в статистический интеграл.

Пусть рассматриваемое количество газа настолько мало, что за короткий промежуток времени не более двух частиц могут подойти достаточно близко друг к другу. Поскольку энергия и энтропия — величины аддитивные, это предположение не ограничивает общности приведенных рассуждений. Таким образом, выведенные формулы для физических параметров состояния реального газа справедливы для сколь угодно больших количеств газа. Действительно, требование, что величина n должна быть достаточно малой, в дальнейшем можно опустить, т. е. произвести суммирование по всем малым объемам.

Возможное число пар взаимодействующих молекул среди N молекул газа составляет $N(N-1)/2$. Если обозначить сталкивающиеся частицы индексами 1 и 2, то из формулы (2.15) получим

$$B = \frac{N(N-1)}{2V^{N-1}n^2N_A} \int \dots \int \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}\right) \right] dx_1 \dots dz_2 dx_3 \dots dz_N. \quad (2.16)$$

Энергия взаимодействия ε_{12} между первой и второй частицей зависит только от относительных координат

$$x^- = x_1 - x_2, \quad y^- = y_1 - y_2, \quad z^- = z_1 - z_2. \quad (2.17)$$

Если, кроме того, ввести координаты

$$x^+ = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad y^+ = \frac{y_1 + y_2}{2}, \quad z^+ = \frac{z_1 + z_2}{2}, \quad (2.18)$$

то для интеграла в (2.16) имеем

$$\begin{aligned} & \int \dots \int \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}\right) \right) dx_1 \dots dz_2 dx_3 \dots dz_N = \\ & = V^{N-2} \int \dots \int \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}\right) \right] \frac{\partial(x_1, \dots, z_2)}{\partial(x^-, \dots, z^+)} dx^- \dots dz^+. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Учитывая соотношения, вытекающие из формул (2.17) и (2.18)

$$x_1 = \frac{2x^+ + x^-}{2}, \quad x_2 = \frac{2x^+ - x^-}{2}, \quad \dots, \quad (2.20)$$

получим для детерминанта преобразования в (2.19)

$$\frac{\partial(x_1, \dots, z_2)}{\partial(x^-, \dots, z^+)} = \begin{vmatrix} 0,5 & 0 & 0 & -0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5 & 0 & 0 & -0,5 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.21)$$

Принимая во внимание, что

$$\iiint dx^+ dy^+ dz^+ = V,$$

и учитывая, что при $N \gg 1$

$$N(N-1) \approx N^2 = n^2 N_A^2,$$

находим из формулы (2.16) в сочетании с (2.19) и (2.21) связь между вторым вириальным коэффициентом B и энергией взаимодействия ε_{12} :

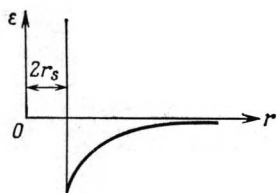
$$B = \frac{N_A}{2} \iiint \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}\right) \right) dx^- dy^- dz^-. \quad (2.22)$$

Если теперь перейти от относительных координат x^- , y^- , z^- к сферическим r , θ , φ , то для случая изотропных сил взаимодействия выражение (2.22) можно записать также в виде

$$B = 2\pi N_A \int \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr. \quad (2.23)$$

Здесь введено обозначение $\varepsilon_{12} = \varepsilon(r)$, где r — расстояние между центрами тяжести обеих частиц.

При теоретическом вычислении второго вириального коэффициента B по формуле (2.23) нужно предполагать, что потенциал $\varepsilon(r)$ межмолекулярных сил известен. С другой стороны, измеряя вириальный коэффициент B , можно получить сведения о свойствах этих сил.



Фиг. 29. Распределение потенциала в модели жестких упругих молекул.

При $r < 2r_s$ потенциал ε имеет бесконечно большую величину.

В простейшей модели молекулы рассматриваются как жесткие упругие сферы. Соответствующий потенциал изображен на фиг. 29. В этом случае сближению центров тяжести молекул на расстояние $r < 2r_s$ (r_s — эффективный радиус молекулы) препятствуют бесконечно большие силы отталкивания, т. е.

$$\varepsilon(r) = \infty \quad \text{при} \quad r < 2r_s. \quad (2.24)$$

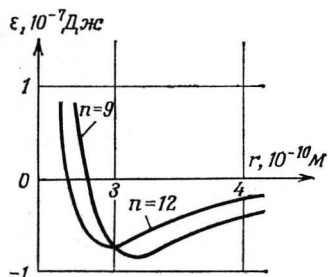
Наоборот, при большем расстоянии между центрами тяжести молекул возникают силы притяжения, которые убывают при увеличении r . В этой области потенциал имеет вид

$$\varepsilon(r) = -\frac{\beta}{r^m} \quad \text{при} \quad r \geq 2r_s. \quad (2.25)$$

Наилучшее согласие с экспериментом получается при $m = 6$. Потенциал Леннард-Джонса (фиг. 30)

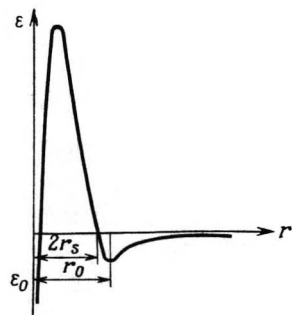
$$\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m} \quad (2.26)$$

состоит из двух членов, описывающих отталкивание и притяжение. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом, как и в модели жестких упругих сфер, получается при $m=6$,



Фиг. 30. Распределение потенциала в модели Леннарда-Джонса. (По работе [19].)

тогда как в члене, описывающем отталкивание, показатель n должен быть больше 9. Чаще всего принимается $n=12$.



Фиг. 31. Потенциал Букингема. (По работе [19].)

Для второго вириального коэффициента при использовании модели Леннарда-Джонса после трудоемких вычислений получаем по формуле (2.22)

$$B = \frac{2\pi}{3} N_A \left(\frac{\alpha y}{\beta} \right)^{3/(n-m)} \left[\Gamma \left(\frac{n-3}{n} \right) - \frac{3}{n} \sum_{r=1}^{\infty} \Gamma \left(\frac{rm-3}{n} \right) \frac{y^r}{r!} \right], \quad (2.27)$$

где

$$y = \frac{\beta}{kT} \left(\frac{kT}{\alpha} \right)^{m/n}. \quad (2.27a)$$

Еще большей точности удастся достичь при использовании потенциала Букингема, который можно представить в виде (фиг. 31):

$$\boxed{\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_0}{1 - \frac{m}{c}} \left\{ \frac{m}{c} \exp \left[c \left(1 - \frac{r}{r_0} \right) \right] - \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right\}}. \quad (2.28)$$

Задачи

2.1. Вириальная форма уравнения Ван-дер-Ваальса

Согласно табл. П. XII, вандерваальсовы поправочные члены для азота составляют: $a = 1,39$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,039$ м³/кмоль. Найти отсюда вириальные коэффициенты B и C . Вычислить *температуру Бойля* T_B , т. е. температуру, для которой

$$\frac{\partial PV}{\partial P} = 0,$$

или соответственно

$$B(T) = 0.$$

Какова величина вириального коэффициента B для $T = T_B \pm 50, \pm 100, \pm 150, \pm 250^\circ\text{C}$?

Решение

Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (1.5) имеем

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (2.1.1)$$

Запишем это уравнение в виде

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nb}{V} + \frac{n^2 b^2}{2V^2} + \dots - \frac{na}{RTV}\right). \quad (2.1.2)$$

Сравнивая уравнение (2.1.2) с вириальной формой уравнения состояния (2.1)

$$P = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2 C}{V^2} + \dots\right), \quad (2.1.3)$$

получаем для вириальных коэффициентов B и C :

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad (2.1.4)$$

$$C = \frac{b^2}{2}. \quad (2.1.5)$$

Если же использовать другую вириальную форму уравнения состояния

$$PV = n(RT + B'P + C'P^2 + \dots), \quad (2.1.6)$$

то решая его методом последовательных приближений относительно P ,

$$P = \frac{nRT}{V} + \frac{nB'}{V} \left(\frac{nRT}{V} + \dots\right) + \dots,$$

получим члены высшего порядка по n

$$P = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB'}{V} + n^2 \frac{B'^2 + C'RT}{V^2} + \dots\right).$$

Сравнивая с формулой (2.1.3), отсюда имеем

$$B' = B, \quad (2.1.7)$$

$$C = B'^2 + C'RT. \quad (2.1.8)$$

Температуру Бойля найдем из формулы (2.1.4)

$$T_B = \frac{a}{bR}. \quad (2.1.9)$$

Подставляя численные значения параметров, находим температуру Бойля для азота

$$T_B = \frac{1,39 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{0,039 \cdot 8,314 \cdot 10^3} = 420 \text{ К.}$$

Как видно из табл. 25, расхождение между измеренными и вычисленными значениями B довольно велико.

Таблица 25

Второй вириальный коэффициент
 $B(T)$ для N_2

| $T, \text{ К}$ | $B, \text{ м}^3/\text{кмоль}$ (измер.) | $B, \text{ м}^3/\text{кмоль}$ [вычисл. по (2.1.4)] |
|----------------|---|---|
| 170 | -0,052 | -0,057 |
| 270 | -0,010 | -0,022 |
| 320 | -0,0004 | -0,012 |
| 323 | 0 | -0,012 |
| 370 | 0,006 | -0,005 |
| 420 | 0,011 | 0 |
| 470 | 0,015 | 0,004 |
| 520 | 0,018 | 0,007 |
| 570 | 0,021 | 0,010 |
| 670 | 0,024 | 0,015 |

Численное значение второго вириального коэффициента для $T = T_B - 100 \text{ К} = 320 \text{ К}$, согласно формуле (2.1.4), равно

$$B = \left(0,039 - \frac{1,39 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 320} \right) = -0,012 \text{ м}^3/\text{кмоль.}$$

Остальные значения $B(T)$ указаны в табл. 25.

Далее, по формуле (2.1.5) получаем

$$C = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кмоль}^2.$$

2.2. Термодинамические потенциалы газа Ван-дер-Ваальса

Сосуд объемом $V = 5$ л содержит 1 г гелия при 400 К. Вычислить свободную энергию F , внутреннюю энергию U и энтропию S . Как изменятся эти величины при нагревании газа до 500 К, если объем остается постоянным? Гелий считать газом Ван-дер-Ваальса с постоянными $a = 0,035 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,024 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, $R = N_A k$ (см. задачу 3.1 гл. 2).

Решение

Свободная энергия реального газа, согласно формуле (2.13), равна

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{n^2 R B T}{V}. \quad (2.2.1)$$

Подставив сюда выражение (2.3) для второго вириального коэффициента газа Ван-дер-Ваальса, получим

$$F = F_{ид} + \frac{n^2}{V} (RbT - a). \quad (2.2.1a)$$

Для энтропии имеем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{ид} - n^2 \frac{R}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} (BT) \right]_V, \quad (2.2.2)$$

т. е. для газа Ван-дер-Ваальса

$$S = S_{ид} - \frac{n^2 Rb}{V}. \quad (2.2.2a)$$

Внутренняя энергия равна

$$U = F + TS = U_{ид} - \frac{n^2 RT^2}{V} \frac{\partial B}{\partial T}, \quad (2.2.3)$$

т. е. для газа Ван-дер-Ваальса

$$U = U_{ид} - \frac{n^2 a}{V}. \quad (2.2.3a)$$

Формула (2.2.3) отражает тот факт, что при увеличении объема производится работа против сил притяжения между частицами газа. При этом внутренняя энергия газа увеличивается.

Из (2.2.1a) находим изменение свободной энергии при изохорном повышении температуры

$$\Delta F = \Delta F_{ид} + \frac{n^2 Rb}{V} \Delta T. \quad (2.2.4)$$

Таким образом, изменение свободной энергии при изохорном процессе зависит еще и от вандерваальсова поправочного члена b . С другой стороны, для изменения энтропии и внутренней энергии из формул (2.2.2a) и (2.2.3a) имеем

$$\Delta S = \Delta S_{ид}, \quad \Delta U = \Delta U_{ид}. \quad (2.2.5)$$

Согласно задаче 3.1 гл. 2, число киломолей в данном случае составляет

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{10^{-3}}{4,003} = 0,25 \cdot 10^{-3},$$

а для параметров состояния идеального газа при 400 К имеем

$$F_{ид} = -11,52 \text{ кДж}, \quad S_{ид} = 31,9 \text{ Дж/К}, \quad U_{ид} = 1242 \text{ Дж}.$$

Изменения при изохорном нагреве до 500 К, согласно задаче 3.1 гл. 2, составляют для идеального газа

$$\Delta F_{ид} = -394 \text{ Дж}, \quad \Delta S_{ид} = 0,90 \text{ Дж/К}, \quad \Delta U_{ид} = 310 \text{ Дж}.$$

Поправку к свободной энергии газа Ван-дер-Ваальса получим из (2.2.1a):

$$F - F_{ид} = \frac{(0,25 \cdot 10^{-3})^2}{5 \cdot 10^{-3}} (8,314 \cdot 10^3 \cdot 0,024 \cdot 400 - 0,035 \cdot 9,81 \cdot 10^4) = 0,96 \text{ Дж}.$$

Для поправки к энтропии и к внутренней энергии имеем соответственно

$$S - S_{ид} = - \frac{(0,25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 0,024}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,0025 \text{ Дж/К},$$

$$U - U_{ид} = - \frac{(0,25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,035 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{5 \cdot 10^{-3}} = -0,05 \text{ Дж}.$$

Следовательно, поправка к внутренней энергии также имеет незначительную величину.

Для изменения свободной энергии при изохорном нагреве от 400 до 500 К, используя формулу (2.2.4), получаем

$$\Delta F - \Delta F_{\text{ид}} = \frac{(0,25 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 0,024 \cdot 100}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ Дж.}$$

Тогда можно написать

$$\Delta F = \Delta F_{\text{ид}} = -394 \text{ Дж.}$$

Ошибка за счет пренебрежения поправочными членами a и b в данном случае оказывается несущественной.

2.3. Удельная теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса

Вычислить для гелия молярную теплоемкость при постоянном объеме и постоянном давлении. Вывести формулу для $C_p - C_v$ и $\kappa = C_p/C_v$ и определить их значения при температуре 50 К и давлении 20 ат ($a = 0,035 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,024 \text{ м}^3/\text{кмоль}$).

Решение

Согласно формуле (2.7) гл. 2, молярная теплоемкость при постоянном объеме определяется выражением

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.3.1)$$

тогда как для теплоемкости при постоянном давлении, согласно формуле (2.9) гл. 2, имеем

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.3.2)$$

Используя выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса

$$S = S_{\text{ид}} - \frac{n^2 R b}{V},$$

получим из формулы (2.3.1)

$$\boxed{C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_{v \text{ ид}}}. \quad (2.3.3)$$

Следовательно, если говорить о теплоемкости при постоянном объеме, то в этом отношении газ Ван-дер-Ваальса ведет себя, как идеальный. Поэтому, согласно закону равнораспределения, можно написать для газа Ван-дер-Ваальса (см. задачу 2.3 гл. 2)

$$C_v = \frac{f N_A k}{2} = \frac{f R}{2}. \quad (2.3.4)$$

Для одноатомного гелия $f = 3$. Тогда

$$C_v = \frac{3}{2} R = 2,98 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}$$

есть теплоемкость гелия, если считать его газом Ван-дер-Ваальса.

Для определения теплоемкости при постоянном давлении найдем энтальпию газа Ван-дер-Ваальса, для чего воспользуемся формулами (2.2.3) и (2.1):

$$H = U + PV = U_{\text{ид}} - \frac{n^2 RT^2}{V} \frac{\partial B}{\partial T} + nRT \left(1 + \frac{nB}{V} \right). \quad (2.3.5)$$

Это выражение с точностью до членов второго порядка малости можно представить в виде

$$H = H_{\text{ид}} + \frac{n^2 RT}{V} \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right) = H_{\text{ид}} + nP \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right). \quad (2.3.6)$$

Подставим выражение (2.3.6) в (2.3.2) при $n=1$. Тогда получим

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_{\text{ид}}}{\partial T} \right)_p + P \frac{\partial}{\partial T} \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right). \quad (2.3.7)$$

Учитывая формулу (2.3), согласно которой

$$B = b - \frac{a}{RT},$$

получим окончательно

$$\boxed{C_p = C_{p\text{ид}} + \frac{2aP}{RT^2}}. \quad (2.3.8)$$

Отсюда имеем для разности теплоемкостей

$$C_p - C_v = C_{p\text{ид}}' - C_{v\text{ид}} + P \frac{2a}{RT^2} = R + \frac{2aP}{RT^2} \quad (2.3.9)$$

и для показателя адиабаты

$$\boxed{\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \kappa_{\text{ид}} + \frac{2aP}{C_{v\text{ид}} RT^2}}. \quad (2.3.10)$$

В отличие от идеального газа теплоемкость C_p , а из-за этого и показатель адиабаты $\kappa = C_p/C_v$ газа Ван-дер-Ваальса зависят от давления P . Из формулы (2.3.8) получим для гелия при 50 К и 20 ат:

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{5}{2} R + \frac{2 \cdot 0,035 \cdot (9,81 \cdot 10^4)^2 \cdot 20 \cdot 2,388 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 50^2} = \\ &= (4,967 + 0,155) = 5,122 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Из формулы (2.3.9) следует

$$C_p - C_v = 1,987 + 0,155 = 2,142 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)},$$

а из формулы (2.3.10) имеем

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} + \frac{0,155}{1,5 \cdot 1,987} = 1,718.$$

Таким образом, заметные отклонения этих величин от их значений для идеального газа должны наблюдаться при высоких давлениях и низких температурах.

2.4. Параметры состояния многоатомного газа Ван-дер-Ваальса

Вычислить внутреннюю энергию U и энтропию S для 2 л HCl при 300 К и давлении 40 ат. Каковы значения теплоемкостей C_p и C_v для хлористого водорода? Рассматривать HCl как газ Ван-дер-Ваальса ($a=0,922$ ат·м⁶/кмоль², $b=0,020$ м³/кмоль).

Решение

Будем считать, что формулы, выведенные в § 2 настоящей главы для одноатомного газа, справедливы и для многоатомного. Как показано в задаче 3.2 гл. 2, для идеального газа число киломолей составляет

$$n_{\text{ид}} = \frac{N}{N_A} = \frac{P\dot{V}}{RT} = 3,14 \cdot 10^{-3}. \quad (2.4.1)$$

Параметры состояния для идеального газа, согласно задаче 3.2 гл. 2, имеют следующую величину:

$$U_0 = 19,6 \text{ кДж}, \quad S_0 = 0,493 \text{ кДж/К}. \quad (2.4.2)$$

Здесь учтены добавки за счет поступательных и вращательных степеней свободы. Для случая реального газа введем сначала поправку в число киломолей. Согласно формулам (2.2) и (2.2a), имеем

$$n_r = \frac{PV}{RT + bP}.$$

Вириальный коэффициент B в настоящем случае равен для $T=300$ К:

$$B = b - \frac{a}{RT} = \left(0,020 - \frac{0,992 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300} \right) = -0,016 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Отсюда следует, что число киломолей есть

$$n_r = \frac{40 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300 - 0,016 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 3,22 \cdot 10^{-3}. \quad (2.4.3)$$

Вычисленные в задаче 3.2 гл. 2 параметры (2.4.2) нужно умножить на отношение

$$\frac{n_r}{n_{\text{ид}}} = \frac{3,22}{3,14} = 1,026;$$

тогда получим

$$U_{\text{ид}} = 20,1 \text{ кДж}, \quad S_{\text{ид}} = 0,506 \text{ кДж/К}.$$

Учитывая поправки Ван-дер-Ваальса, имеем

$$F - F_{\text{ид}} = \frac{n^2}{V} (RbT - a), \quad (2.4.4)$$

$$U - U_{\text{ид}} = -\frac{n^2 a}{V}, \quad (2.4.5)$$

$$S - S_{\text{ид}} = -\frac{n^2 Rb}{V}. \quad (2.4.6)$$

Подставляя численные значения, получаем

$$U = 20,1 - 0,5 = 19,6 \text{ кДж},$$

$$S = 0,506 - 0,001 = 0,505 \text{ кДж/К}.$$

Молярная теплоемкость при постоянном объеме составляет

$$C_v = C_{v \text{ ид}} = \frac{5R}{2} = 4,967 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}) \quad (2.4.7)$$

Для молярной теплоемкости при постоянном давлении из формулы (2.3.9) имеем

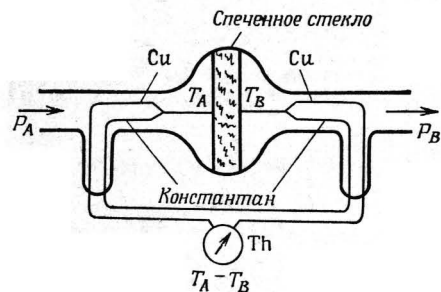
$$C_p = C_v + R + \frac{2aP}{RT^2}. \quad (2.4.8)$$

Подставляя значения, приведенные в условии, находим

$$C_p = 4,967 + 1,987 + \frac{2 \cdot 0,922 \cdot (9,81 \cdot 10^4)^2 \cdot 2 \cdot 1,987}{(8,314 \cdot 10^3)^2 \cdot 300^2} = 6,965 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

2.5. Эффект Джоуля—Томсона в газе Ван-дер-Ваальса

Трубка, заполненная кислородом, разделена пористой перегородкой на две камеры (фиг. 32). С помощью равномерного перемещения поршней в левой камере поддерживается давление P_A , а в правой—давление $P_B < P_A$.



Фиг. 32. Схема установки для наблюдения эффекта Джоуля—Томсона. (По работе [21].)

Термопары включены навстречу друг другу, поэтому прибор T_n показывает разность температур $T_A - T_B$.

При этом газ перетекает из левой камеры в правую через отверстия в перегородке. Сначала объем левой камеры равен V_A , а объем правой равен нулю. В конце процесса объем правой камеры становится равным $V_B > V_A$, а объем левой—равным нулю. Предполагается, что система теплоизолирована. Вычислить изменение температуры при следующих начальных значениях параметров: $P_A = 250$ ат, $P_B = 1$ ат, $T_A = 273$ К. Считать используемый газ—кислород—газом Ван-дер-Ваальса. Для поправок Ван-дер-Ваальса использовать значения, приведенные в табл. П. XII: $a = 1,40$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,032$ м³/кмоль.

Решение

Речь идет о нестационарном процессе, при котором сохраняется энтальпия. В самом деле, над газом, находящимся слева от поршня, производится механическая работа $P_A V_A$, а газ, находящийся справа, наоборот, производит работу $P_B V_B$. В результате внутренняя энергия возрастает на величину $P_A V_A - P_B V_B$. Обозначая внутреннюю энергию в начальном состоянии через U_A , а в конечном состоянии через U_B , получаем тогда, что

$$U_B = U_A + P_A V_A - P_B V_B. \quad (2.5.1)$$

Следовательно, энтальпия в течение процесса остается постоянной

$$H_A = U_A + P_A V_A = U_B + P_B V_B = H_B. \quad (2.5.2)$$

Следовательно, решение дифференциального уравнения (2.5.8) имеет вид

$$\frac{P_B - P_A}{C_p} = \frac{T_A - T_B}{b} - \frac{2a}{b^2 R} \ln \frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A}. \quad (2.5.11)$$

Преобразуем второй член в правой части

$$\ln \frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A} = \ln \left[1 - \frac{bR(T_B - T_A)}{2a - bRT_A} \right].$$

Если выполняется условие

$$bR |T_A - T_B| \ll |2a - bRT_A|,$$

то можно воспользоваться приближенной формулой $\ln(1+x) = x$, справедливой при $|x| \ll 1$. Тогда из выражения (2.5.11) имеем

$$T_B - T_A = \left(\frac{2a}{RT_A} - b \right) \frac{P_B - P_A}{C_p}, \quad (2.5.12)$$

что совпадает с приближенной формулой (2.5.9).

Подставляя численные значения, получаем

$$\Delta T = \left(\frac{2 \cdot 1,40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} - 0,032 \right) \frac{(-249) \cdot 9,81 \cdot 10^4}{3,5 \cdot 8,314 \cdot 10^3} \text{ К} = -75^\circ \text{С}.$$

Расширение газа через пористую перегородку, при котором его давление падает до 1 ат, сопровождается понижением температуры на 75°С .

2.6. Силы между молекулами в модели твердых упругих сфер

В модели твердых упругих сфер используется следующее приближение для потенциальной энергии взаимодействия между молекулами реального газа:

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_S, \\ -\frac{\beta}{r^m}, & r \geq 2r_S, \end{cases} \quad (2.6.1)$$

причем наилучшая аппроксимация достигается при $m=6$. Как зависят параметры r_S и β потенциала (2.6.1) от поправочных членов Ван-дер-Ваальса a и b , если считать, что температура достаточно высока? Какие значения принимают β и r_S для молекулы водорода? Согласно табл. П. XII имеем $a = 0,194 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,022 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Вычислить максимальную силу притяжения между двумя молекулами водорода.

Решение

Согласно формуле (2.23), второй вириальный коэффициент определяется силами взаимодействия между молекулами

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty [1 - e^{-\varepsilon(r)/kT}] r^2 dr. \quad (2.6.2)$$

Второй вириальный коэффициент B связан с постоянными Ван-дер-Ваальса a , b соотношением

$$B = b - \frac{a}{RT}. \quad (2.6.3)$$

Разобьем область интегрирования на два интервала: от нуля до $2r_S$ и от $2r_S$ до бесконечности. В первом интервале $\varepsilon = \infty$, поэтому имеем

$$\int_0^{2r_S} (1 - e^{-\varepsilon/kT}) r^2 dr = \int_0^{2r_S} r^2 dr = \frac{8r_S^3}{3}. \quad (2.6.4)$$

Поскольку, согласно предположению, рассматривается область высоких температур, можно считать, что во второй области интегрирования потенциальная энергия взаимодействия мала:

$$|\varepsilon(r)| \ll kT.$$

Разложив подынтегральное выражение в ряд, получим

$$\int_{2r_S}^{\infty} (1 - e^{-\varepsilon(r)/kT}) r^2 dr = \frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r) r^2 dr. \quad (2.6.5)$$

Заменяя ε выражением (2.6.1), находим

$$\frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r) r^2 dr = -\frac{\beta}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \frac{dr}{r^{m-2}} = \frac{-\beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3}kT}. \quad (2.6.6)$$

Подставим в формулу (2.6.2) выражения (2.6.4), (2.6.6) и (2.6.3). Это дает

$$b - \frac{a}{RT} = 2\pi N_A \left[\frac{8r_S^3}{3} - \frac{-\beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3}kT} \right]. \quad (2.6.7)$$

Сравнивая коэффициенты в (2.6.7), имеем

$$a = \frac{2\pi N_A^2 \beta}{(m-3)(2r_S)^{m-3}}, \quad (2.6.8)$$

а также уже выведенное соотношение (1.2):

$$b = \frac{2\pi}{3} N_A (2r_S)^3. \quad (2.6.9)$$

Разрешая формулы (2.6.8) и (2.6.9) относительно $2r_S$ и β , находим

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_A}}, \quad (2.6.10)$$

и для $m=6$

$$\beta = \frac{9ab}{4\pi^2 N_A^3}. \quad (2.6.11)$$

Из формул (2.6.10) и (2.6.11) следует, что для водорода

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,022}{2 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}} = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\beta = \frac{9 \cdot 0,194 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 0,022}{4 \cdot 3,14^2 \cdot (6,02 \cdot 10^{26})^3} = 4,4 \cdot 10^{-79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6.$$

Силу притяжения между двумя молекулами находим, используя формулу (2.6.1):

$$F = -\frac{d\varepsilon(r)}{dr} = -\beta \frac{d}{dr} r^{-m} = \frac{m\beta}{r^{m+1}}. \quad (2.6.12)$$

Она имеет наибольшее значение на левой границе области определения $\varepsilon(r)$, т. е. при $r=2r_S$. Поэтому максимальная сила притяжения равна

$$F(2r_S) = \frac{m\beta}{(2r_S)^{m+1}}. \quad (2.6.13)$$

Подстановка численных значений дает

$$F(2r_S) = \frac{6 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 10^{-79}}{(2,6 \cdot 10^{-10})^7} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ Н} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ кгс.}$$

2.7*. Вычисление молекулярных параметров для модели Леннард-Джонса

Оптические исследования кристаллической решетки дают для равновесного расстояния $2r_S=r_G$ между двумя атомами аргона величину:

$$r_G = 3,82 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Температура Бойля T_B для аргона, согласно табл. П.ХІІІ (см. приложение), составляет 410 К. Вычислить по этим данным постоянные α и β потенциала Леннард-Джонса

$$\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}, \quad (2.7.1)$$

считая $m=6$, $n=12$.

Вычислить $B(T)$ для $T=300, 400, 500, 600$ и 700 К. Чему равна потенциальная энергия в минимуме? Каковы значения притягивающей и отталкивающей сил на равновесном расстоянии r_G ?

Решение

На равновесном расстоянии $r=r_G$ энергия взаимодействия $\varepsilon(r)$ имеет минимум. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right)_{r=r_G} = -\frac{n\alpha}{r_G^{n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{m+1}} = 0. \quad (2.7.2)$$

При $r \rightarrow 0$ отталкивание между частицами должно стать больше, чем притяжение. Отсюда следует, что, вообще говоря, $n > m$. Далее, запишем

$$\beta = \frac{n}{m} \frac{\alpha}{r_G^{n-m}}. \quad (2.7.3)$$

В модели Леннард-Джонса второй вириальный коэффициент B определяется выражением (2.27). Используя табулированные значения Γ -функции, для $m=6$ и $n=12$ получаем

$$B = \frac{2\pi}{3} N_A \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{1/4} \left[1,226 - 0,906 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{1/2} - 0,153 \frac{\Theta}{T} - 0,0378 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3/2} - 0,0096 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - 0,0024 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{5/2} - \dots \right], \quad (2.7.4)$$

где

$$\Theta = \frac{\beta^2}{k\alpha}. \quad (2.7.5)$$

Учитывая, что $B(T_B) = 0$, находим в первом приближении из первых двух членов этого ряда величину Θ при $T = T_B = 410$ К:

$$\Theta_1 = \frac{1,226^2}{0,906^2} 410 = 751 \text{ К} > T_B. \quad (2.7.6)$$

Затем с помощью метода последовательных приближений Ньютона из выражения (2.7.4) определяем

$$\Theta = 479 \text{ К}. \quad (2.7.7)$$

Равенства (2.7.3) и (2.7.5) представляют собой два уравнения для определения двух неизвестных величин α и β . Возводя равенство (2.7.3) в квадрат, подставляя в формулу (2.7.5) и разрешая полученное уравнение относительно α , находим при заданных численных значениях

$$\alpha = \frac{\Theta}{4} kr_G^{12} = \frac{479 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} (3,82 \cdot 10^{-10})^{12}}{4} = 1,6 \cdot 10^{-134} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{12}. \quad (2.7.8)$$

Значение β вычислим по формуле (2.7.5):

$$\beta = \sqrt{\Theta k \alpha} = \sqrt{479 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-134}} = 1,0 \cdot 10^{-77} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6. \quad (2.7.9)$$

Подставив найденные величины в выражение (2.7.4), определим значения $B(T)$; они приведены в табл. 26.

Таблица 26

Значения $B(T)$ для аргона в модели Леннард-Джонса при $n = 12$ и $m = 6$

| $T, \text{ К}$ | 300 | 400 | 410 | 500 | 600 | 700 |
|----------------------------------|--------|--------|-----|-------|-------|-------|
| $B(T), \text{ м}^3/\text{кмоль}$ | -0,022 | -0,001 | 0 | 0,007 | 0,010 | 0,012 |

Используя вычисленные значения параметров, вычислим минимальное значение потенциальной энергии по формуле (2.7.1):

$$\varepsilon(r_G) = \frac{1,6 \cdot 10^{-134}}{(3,82 \cdot 10^{-10})^{12}} - \frac{10^{-77}}{(3,82 \cdot 10^{-10})^6} = -1,56 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}. \quad (2.7.10)$$

Чтобы найти силу притяжения, продифференцируем энергию по координате r :

$$F(r) = \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} = -\frac{n\alpha}{r_G^{n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{m+1}}. \quad (2.7.11)$$

Следовательно, сила притяжения при равновесном расстоянии $r = r_G$ равна

$$F_+(r_G) = \frac{m\beta}{r_G^{m+1}} = \frac{6 \cdot 10^{-77}}{(3,82 \cdot 10^{-10})^7} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ Н}. \quad (2.7.12)$$

То же значение получается для силы отталкивания.

2.8*. Молярная теплоемкость газа Леннард-Джонса

Аргон находится при температуре $T = 500$ К и под давлением $P = 200$ ат. Вычислить C_p и C_v .

Решение

Воспользуемся формулами (2.7) гл. 2 и (2.4.16) гл.2:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.8.1)$$

$$C_p = C_v - \frac{T(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}. \quad (2.8.2)$$

Будем исходить из уравнения для 1 кмоль реального газа, которое имеет вид [см. (2.1)]

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right) = RT + BP \quad (2.8.3)$$

Для энтропии 1 кмоль в соответствии с формулой (2.2.2) запишем

$$S = S_{\text{ид}} - \frac{R}{V} \frac{\partial}{\partial T} (BT). \quad (2.8.4)$$

Подставляя это выражение в формулу (2.8.1), получаем

$$C_v = C_{\text{вид}} - \frac{RT}{V} \frac{\partial^2 (BT)}{\partial T^2} = C_{\text{вид}} - P \left(2 \frac{\partial B}{\partial T} + T \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right). \quad (2.8.5)$$

Учитывая при дифференцировании, что $B = B(T)$, из формул (2.8.2) и (2.8.3) найдем теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = C_v + R + 2P \frac{dB}{dT}. \quad (2.8.6)$$

Чтобы приближенно вычислить в формуле (2.8.5) поправочные члены для модели Леннард-Джонса, заменим дифференциалы конечными разностями:

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dT} &= \frac{1}{2} \left[\frac{B(T+\Delta T) - B(T)}{\Delta T} + \frac{B(T) - B(T-\Delta T)}{\Delta T} \right] = \\ &= \frac{B(T+\Delta T) - B(T-\Delta T)}{2\Delta T}. \end{aligned} \quad (2.8.7)$$

Аналогично можно написать, применяя приближенную формулу (2.8.7):

$$\frac{d^2B}{dT^2} = \frac{d}{dT} \frac{B(T+\Delta T) - B(T-\Delta T)}{2\Delta T} = \frac{B(T+2\Delta T) - 2B(T) + B(T-2\Delta T)}{4\Delta T^2}. \quad (2.8.8)$$

Для численного расчета положим в формуле (2.8.7) $\Delta T = 100$ К и используем данные табл. 26. Тогда имеем

$$\left(\frac{dB}{dT} \right)_{500} = \frac{0,012 + 0,001}{200} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Из формулы (2.8.8) имеем при $\Delta T = 50$ К

$$\left(\frac{d^2B}{dT^2} \right)_{500} = \frac{0,010 - 2 \cdot 0,007 - 0,001}{4 \cdot 50^2} = -5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{К}^2).$$

Подставляя эти значения в формулу (2.8.5), находим

$$\begin{aligned} C_v &= 2,980 - 200 \cdot 9,81 \cdot 10^4 (2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} - 500 \cdot 5 \cdot 10^{-7}) \cdot 2,388 \cdot 10^{-4} = \\ &= 3,542 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Из формулы (2.8.6) получаем

$$C_p = 3,542 + 1,987 + 2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2,338 \cdot 10^{-4} = \\ = 6,138 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Таким образом, в отличие от модели Ван-дер-Ваальса модель Леннард-Джонса объясняет изменение удельной теплоемкости C_v .

2.9. Параметры состояния. Поправки более высокого порядка

Вычислить свободную энергию и энтропию для n кмоль газа с учетом вириальных коэффициентов B и C .

Решение

Из формулы (3.15) гл. 2 имеем

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.9.1)$$

Отсюда

$$F = - \int P dV + \text{const}(T). \quad (2.9.2)$$

Давление определим с помощью вириального уравнения (2.1):

$$P = nRT \left(\frac{1}{V} + \frac{nB}{V^2} + \frac{n^2C}{V^3} + \dots \right). \quad (2.9.3)$$

Подставляя (2.9.3) в (2.9.2), получаем

$$F = nRT \left(- \ln V + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \dots \right) + \text{const}(T). \quad (2.9.4)$$

При $B=0$, $C=0$, ..., согласно формуле (3.1.9) гл. 2, должно выполняться равенство

$$F = F_{\text{ид}} = - NkT \left[\ln \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} + 1 \right]. \quad (2.9.5)$$

Поэтому можно считать, что

$$- nRT \ln V + \text{const} = F_{\text{ид}}.$$

Тогда для свободной энергии имеем

$$F = F_{\text{ид}} + nRT \left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \dots \right), \quad (2.9.6)$$

что согласуется с выражением (2.13).

Энтропию найдем из соотношения

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (2.9.7)$$

Подставив сюда выражение (2.9.6), получим

$$S = S_{\text{ид}} - nR \left(\frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{2V^2} + \dots \right) - nRT \left(\frac{n}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{n^2}{2V^2} \frac{dC}{dT} + \dots \right) = \\ = S_{\text{ид}} - nR \left(\frac{n}{V} \frac{d}{dT} TB + \frac{n^2}{2V^2} \frac{d}{dT} TC + \dots \right). \quad (2.9.8)$$

2.10. Второй вириальный коэффициент для смеси газов

Газовая смесь содержит 2 кмоль CO_2 и 1 кмоль O_2 . Найти второй вириальный коэффициент для смеси этих газов при 500 К. При определении второго вириального коэффициента для CO_2 и O_2 пользоваться поправочными членами Ван-дер-Ваальса, приведенными в табл. П.ХІІ.

Решение

В данном случае нужно учитывать три потенциальные энергии взаимодействия между молекулами: ϵ_{11} и ϵ_{22} —для взаимодействия между одинаковыми частицами и ϵ_{12} —для взаимодействия между молекулами CO_2 и O_2 . Поэтому вводят три вириальных коэффициента: B_{11} , B_{22} и B_{12} . Их следует просуммировать соответственно относительной частоте парных взаимодействий. Если обозначить число молекул CO_2 через N_1 , а число молекул O_2 через N_2 , то при $N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$ эти относительные частоты определяются соотношениями

$$\gamma^2 = \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2}, \quad (1 - \gamma)^2 = \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2}, \quad 2(1 - \gamma)\gamma = \frac{2N_1N_2}{(N_1 + N_2)^2}. \quad (2.10.1)$$

Тогда для второго вириального коэффициента газовой смеси имеем

$$B = \gamma^2 B_{11} + (1 - \gamma)^2 B_{22} + 2(1 - \gamma)\gamma B_{12}. \quad (2.10.2)$$

Используя поправочные члены Ван-дер-Ваальса из табл. П.ХІІ, вычислим вириальные коэффициенты B_{11} и B_{22} :

$$B_{11} = b_{11} - \frac{a_{11}}{RT} = \left(0,043 - \frac{3,72 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ К}}{8,314 \cdot 10^3 T}\right) = \left(0,043 - \frac{43,9 \text{ К}}{T}\right) \text{ м}^3/\text{кмоль}, \quad (2.10.3)$$

$$B_{22} = b_{22} - \frac{a_{22}}{RT} = \left(0,032 - \frac{1,40 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ К}}{8,314 \cdot 10^3 T}\right) = \left(0,032 - \frac{16,5 \text{ К}}{T}\right) \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (2.10.4)$$

Вириальный коэффициент B_{12} найдем как среднее арифметическое двух других коэффициентов:

$$B_{12} = \frac{B_{11} + B_{12}}{2} = \left(0,037 - \frac{30,2 \text{ К}}{T}\right) \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (2.10.5)$$

Вообще, значение B_{12} оказывается ближе к значению B для более легкого газа, однако расхождение с вычисленной величиной (2.10.5) невелико.

Таким образом, второй вириальный коэффициент газовой смеси в соответствии с формулой (2.10.2) есть

$$B = \left[\frac{4}{9} \left(0,043 - \frac{43,9 \text{ К}}{T}\right) + \frac{1}{9} \left(0,032 - \frac{16,5 \text{ К}}{T}\right) + \frac{4}{9} \left(0,037 - \frac{30,2 \text{ К}}{T}\right) \right] \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

т. е.

$$B = \left(0,036 - \frac{34,8 \text{ К}}{T}\right) \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (2.10.6)$$

При $T = 500 \text{ К}$ из формулы (2.10.6) получаем

$$B = -0,034 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Упражнения

- У.2.1. Найти температуру Бойля T_B для кислорода по уравнению Ван-дер-Ваальса ($a = 1,40 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,032 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, $R = N_A k$).
- У.2.2. Вычислить по уравнению Ван-дер-Ваальса второй вириальный коэффициент для кислорода при 300 и 700 К.
- У.2.3. Насколько изменятся свободная энергия F , энтропия S и внутренняя энергия U для гелия, если при постоянной температуре 400 К объем, занимаемый 1 г гелия, уменьшить от 5 до 0,002 л? Чему равны эти изменения, если гелий считать идеальным газом? ($a = 0,035 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,024 \text{ м}^3/\text{кмоль}$).
- У.2.4. Определить C_p и C_v , а также показатель адиабаты κ для гелия при температуре 300 К и давлении 100 ат, считая его газом Ван-дер-Ваальса.
- У.2.5. Чему равно изотермическое изменение давления, приводящее к увеличению теплоемкости C_p гелия на $\Delta C_p = 0,01 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$?
- У.2.6. Цилиндр объемом 5 л содержит 0,04 кмоль водорода. Температура составляет 400 К. Найти адиабатическое изменение объема при охлаждении газа до 300 К ($b = 0,022 \text{ м}^3/\text{кмоль}$).
- У.2.7. В процессе Джоуля—Томсона кислород охлаждается от 250 до 240 К. Вычислить изменение давления, считая, что C_p соответствует закону равнораспределения.
- У.2.8*. Вычислить для H_2 , N_2 и O_2 температуру инверсии, т. е. такую температуру, ниже которой в процессе Джоуля—Томсона расширение приводит к охлаждению газа.
- У.2.9. Для газа Ван-дер-Ваальса вычислить относительное и абсолютное отклонения молярного объема от его значения для идеального газа. Чему равно это отклонение в критическом состоянии?
- У.2.10. Сколько молекул содержится в 1 мм³ кислорода при давлении 100 ат и температуре 300 К, если считать кислород: а) идеальным газом, б) газом Ван-дер-Ваальса с $a = 1,40 \text{ ат} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0,032 \text{ м}^3/\text{кмоль}$?
- У.2.11. Баллон вместимостью 1 л содержит кислород при 300 К, сжатый до 100 ат. Вычислить работу при изотермическом расширении газа до 1 ат. Провести расчет для идеального газа и для газа Ван-дер-Ваальса.
- У.2.12. Найти энергию, необходимую для нагревания кислорода от 300 до 400 К. Объем постоянен и равен 1 л, начальное давление составляет 100 ат. Сравнить результаты для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
- У.2.13. Чему равна энергия, необходимая для нагревания кислорода от 300 до 400 К, если поддерживается постоянное давление 100 ат, а начальный объем составляет 1 л? Какая величина получается для идеального газа?
- У.2.14. Определить максимальную величину силы притяжения между двумя молекулами CO_2 согласно модели жестких упругих сфер.
- У.2.15. Вывести выражение для энергии Гиббса G реального газа.
- У.2.16. Найти число молекул аргона в 1 л газа при давлении 200 ат и температуре 500 К. Использовать модель Леннарда-Джонса. Каково различие по сравнению с идеальным газом? ($B = 0,007 \text{ м}^3/\text{кмоль}$).
- У.2.17. 1 л аргона нагревается от 500 до 600 К при постоянном объеме. Вычислить необходимую для этого энергию при начальном давлении 200 ат. Расчет проводить на основе модели Леннарда-Джонса (см. табл. 26).
- У.2.18. Найти, насколько изменится давление в предыдущем упражнении.
- У.2.19*. В двух предыдущих упражнениях определить изменение удельных теплоемкостей C_p и C_v .

- У.2.20*. Вывести формулу для зависимости температуры инверсии от давления. При выводе формулы учесть поправочные члены высшего порядка в уравнении Ван-дер-Ваальса. Для кислорода при 100 ат определить область температур, в которой при расширении газа температура понижается ($a = 1,40$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,032$ м³/кмоль).
- У.2.21. Вычислить внутреннюю энергию и энтальпию с учетом вириальных коэффициентов высшего порядка.
- У.2.22. Какой вид имеют формулы для C_p и C_v при учете вириальных коэффициентов высшего порядка?
- У.2.23. Определить вторые вириальные коэффициенты для смеси, содержащей 3 кмоль N₂ и 1 кмоль H₂. Чему равен второй вириальный коэффициент при 300 К? Вычислить оба поправочных члена Ван-дер-Ваальса для этой смеси. При расчете использовать данные табл. П.ХII.

§ 3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ИЗ ЧАСТИЦ ОДНОГО СОРТА

Введение

В предыдущих рассуждениях *число частиц* N считалось постоянным параметром. Однако в ходе термического процесса, например во время конденсации, число частиц в теле может меняться.

Термодинамические потенциалы системы U, S, F, H, G в равновесии являются аддитивными величинами, т. е. для тел, состоящих из одинаковых частиц, они пропорциональны числу частиц. Если число частиц не постоянно, но представляет собой независимую переменную, то к дифференциалам этих аддитивных термодинамических функций нужно добавить член, пропорциональный дифференциалу dN числа частиц.

На основании сказанного запишем внутреннюю энергию при переменном числе частиц в виде

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \mu_c dN}, \quad (3.1)$$

где коэффициент пропорциональности μ_c называется *химическим потенциалом*. Соотношения для остальных термодинамических потенциалов следуют из формулы (3.1):

$$\boxed{dF = d(U - TS) = -SdT - PdV + \mu_c dN}, \quad (3.2)$$

$$\boxed{dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \mu_c dN}, \quad (3.3)$$

$$\boxed{dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \mu_c dN}. \quad (3.4)$$

Для определения химического потенциала из формул (3.1)—(3.4) получим

$$\mu_c(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad (3.1a)$$

$$\mu_c(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad (3.2a)$$

$$\mu_c(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P}, \quad (3.3a)$$

$$\mu_c(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}. \quad (3.4a)$$

Неизменность параметров при вычислении этих производных следует рассматривать уже с учетом изменения числа частиц!

Из независимых переменных, фигурирующих в формулах (3.1)—(3.4) V , S , а также N являются аддитивными в отличие от величин P и T . Следовательно, термодинамические потенциалы можно записать как функции их естественных переменных:

$$\begin{aligned} U &= Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), & F &= Nf_2\left(T, \frac{V}{N}\right), \\ H &= Nf_3\left(\frac{S}{N}, P\right), & G &= Nf_4(T, P). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Дифференцируя последнее равенство в (3.5), получим функцию, зависящую только от параметров состояния T и P :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = f_4(T, P).$$

Отсюда при учете формулы (3.4a) имеем

$$\mu_c = f_4(T, P) = \frac{G}{N} = \frac{U + PV - TS}{N}. \quad (3.6)$$

Таким образом, *химический потенциал* есть отнесенная к одной частице энергия Гиббса тела, состоящего из одинаковых частиц. Поэтому в соответствии с формулой (3.4) имеем

$$d\mu_c = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP. \quad (3.7)$$

Слагаемое с множителем dN выпадает, так как химический потенциал не зависит от числа частиц.

В замкнутой системе однородное вещество может распасться на две *фазы*. Например, вода может одновременно существовать в жидком и газообразном состояниях. Между обеими фазами

через определенный промежуток времени устанавливается равновесие.

Как и у всех систем, находящихся в равновесии, температуры обеих фаз должны быть равны

$$T_1 = T_2 = T. \quad (3.8)$$

Точно так же должны совпадать и давления в обеих фазах:

$$P_1 = P_2 = P. \quad (3.9)$$

Наконец, для равновесия изобарно-изотермической системы энергия Гиббса $G = G(P, T, N)$ должна иметь минимум [см. формулу (3.28) гл. 2, а также упражнение 3.18 гл. 2]

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \delta P + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} \delta T + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} \delta N = 0.$$

В соответствии с формулой (3.6) можно записать

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 = \mu_{C1} \delta N_1 + \mu_{C2} \delta N_2 = 0.$$

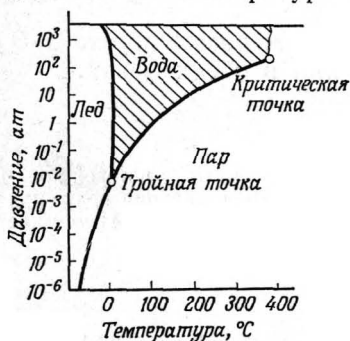
Тогда, учитывая, что $N_1 + N_2 = N$, или же $\delta N_1 + \delta N_2 = 0$, имеем

$$(\mu_{C1} - \mu_{C2}) \delta N_1 = 0,$$

т. е.

$$\mu_{C1}(P, T) = \mu_{C2}(P, T). \quad (3.10)$$

В равновесии химические потенциалы обеих фаз совпадают, а давление и температура зависят друг от друга. *Двухфазная*



Фиг. 33. Фазовая диаграмма H_2O в P, T -координатах.

однокомпонентная система обладает только одной степенью свободы. Если задана, например, температура, то установится вполне определенное давление.

Равновесное состояние на P, T -диаграмме (фиг. 33) изображается некоторой кривой $T = T(P)$. Она показывает, при каких значениях P и T могут одновременно существовать два агрегатных состояния, и разделяет их друг от друга.

Следует отметить, что при медленном изменении параметров состояния вещество может при известных обстоятельствах сохранять свое агрегатное состояние (как, например, переохлажденный пар), т. е. поведение вещества может не соответствовать P, T -диаграмме. Однако такого рода *метастабильное состояние* реализуется только при определенных предпосылках, например, если отсутствуют зародыши кристаллизации.

Чтобы одно и то же вещество могло одновременно существовать в трех фазах, должны выполняться следующие условия:

$$T_1 = T_2 = T_3, \quad P_1 = P_2 = P_3, \quad \mu_{C1} = \mu_{C2} = \mu_{C3}.$$

Эти условия могут удовлетворяться одновременно только в одной точке P, T -диаграммы — в так называемой *тройной точке*. Трехфазная однокомпонентная система не имеет ни одной степени свободы. Например, равновесие твердой, жидкой и газообразной фаз воды возможно только при $T = 0,01^\circ\text{C}$ и $P = 0,006$ ат.

При переходе вещества в другое агрегатное состояние его энтропия изменяется. Если обозначить через Q тепло, выделяющееся при переходе 1 кмоль вещества в другое состояние, то из условия равновесия $\mu_{C1} = \mu_{C2}$ получаем

$$U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = T(S_2 - S_1) = Q. \quad (3.11)$$

Отсюда находим изменение энтропии при переходе из одного агрегатного состояния в другое:

$$S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T} = \frac{Q}{T}. \quad (3.12)$$

Из выражений (3.11) и (3.12) видно, что *теплота перехода* Q есть не что иное, как разность энтальпий в обеих фазах.

Пример 18

Замерзание воды при нормальных условиях сопровождается потерей количества тепла, равного 18,80 ккал/кмоль. Иначе говоря, энтальпия воды при 0°C на 1440 ккал/кмоль превышает энтальпию льда при 0°C . Изменение энтропии на 1 кмоль равно

$$S_2 - S_1 = \frac{18,80}{273} = 5,09 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{K}).$$

В кристаллах льда молекулы расположены более *упорядоченно*, чем в воде. Поэтому у льда энтропия ниже, чем у воды.

Формулы для термодинамических функций для жидкостей и твердых тел имеют такой же вид, как и для газа. В соответствии с первым законом термодинамики внутреннюю энергию можно найти из выражения:

$$dU = (\delta Q)_{обр} - PdV. \quad (3.13)$$

Поскольку в отличие от газов в твердых телах и в жидкостях осуществляются только малые изменения объема, можно без существенных ошибок пренебречь внешней работой системы. Тогда для внутренней энергии имеем

$$dU = (\delta Q)_{\text{обр}},$$

или же

$$U(T_0) = \int_0^{T_0} C(T) dT + U_0. \quad (3.14)$$

Аналогичным образом из выражения

$$dS = \frac{(\delta Q)_{\text{обр}}}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \quad (3.15)$$

пренебрегая внешней работой, получаем для энтропии

$$S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C}{T} dT + S_0. \quad (3.16)$$

Через U_0 и S_0 обозначены внутренняя энергия и энтропия при абсолютном нуле ($T=0$). В отличие от формул (3.14) и (3.16) в различных *таблицах термодинамических функций* указываются их значения, отсчитываемые от соответственно выбранного начального состояния. Иначе говоря, параметры состояния определены с точностью до постоянной, зависящей от начала отсчета.

Пример 19

В табл. П. XV через H обозначена энтальпия, отсчитываемая от энтальпии воды при 0°C . Последней произвольно приписано значение $H=0$. Поэтому ко всем приведенным в таблице значениям энтальпии нужно прибавить постоянную величину, равную энтальпии воды при 0°C . При практических расчетах эта величина не представляет интереса, поскольку основное значение имеют *изменения* параметров состояния.

Задачи

3.1*. Фазовое равновесие согласно уравнению Ван-дер-Ваальса

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса (см. § 1), в однородном веществе ниже критической температуры T_k существует неустойчивая область, в которой $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Физически эта область не реализуется, так как она соответствует двухфазной системе, в которой находятся в равновесии жидкость и газ. Доказать, что для каждой температуры $T < T_k$ изотерма в двухфазной области разбивается прямой равновесного, или насыщенного, давления $P_S = P_S(T)$ таким образом, что образуются две равновеликие площади. Составить систему уравнений для вычисления равновесного давления $P_S = P_S(T)$.

Решение

Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$P = P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (3.1.1)$$

Рассмотрим переходную область на изотерме $T = T_0$. В точке 1 (см. фиг. 28) все вещество находится в жидком состоянии; в точке 2 все вещество находится в парообразной фазе и имеет соответственно больший объем. Нужно определить связь между давлением насыщенного пара $P_S = P_S(T)$ и температурой T , при которой существует равновесие между двумя фазами. Согласно формуле (3.10), для равновесия необходимо, чтобы химические потенциалы в обеих фазах совпадали:

$$\mu_{C1}(P_S, T) = \mu_{C2}(P_S, T). \quad (3.1.2)$$

Для однокомпонентного вещества μ_C определяется энергией Гиббса, отнесенной к одной молекуле. Поэтому из формулы (3.6) имеем

$$U_1 + P_S V_1 - T S_1 = U_2 + P_S V_2 - T S_2. \quad (3.1.3)$$

Здесь все величины отнесены к 1 кмоль. Изменение энтропии при переходе из жидкого состояния в газообразное составляет

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1 + P_S(V_2 - V_1)}{T}. \quad (3.1.4)$$

С другой стороны, изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 можно найти из выражения

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dU + P(V, T) dV}{T}, \quad (3.1.5)$$

причем путь интегрирования не играет роли, так как энтропия — однозначная функция состояния. Интегрируя вдоль изотермы $T = T_0$, получаем из формулы (3.1.5)

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1}{T_0} + \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_2} P(V, T_0) dV. \quad (3.1.6)$$

Сравнивая формулы (3.1.4) и (3.1.6), имеем

$$\int_{V_1}^{V_2} P(V, T_0) dV = P_S(V_2 - V_1). \quad (3.1.7)$$

Следовательно, на фиг. 28 площадь под изотермой $T = T_0$ должна быть равна площади прямоугольника $P_S(V_2 - V_1)$. Тогда равновесное давление, или давление насыщенного пара P_S , определяется требованием, чтобы площади, ограниченные изотермой $T = T_0$ выше и ниже горизонтали $P = P_S$, были равны. Подставляя в (3.1.7) выражение (3.1.1) для давления и интегрируя, получаем

$$RT_0 \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = P_S(V_2 - V_1). \quad (3.1.8)$$

С другой стороны, если пары значений P_S , V_1 и P_S , V_2 удовлетворяют уравнению Ван-дер-Ваальса (3.1.1), то

$$P_S = \frac{RT_0}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}, \quad (3.1.9)$$

$$P_S = \frac{RT_0}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2^2}. \quad (3.1.10)$$

Приравняем выражения (3.1.9) и (3.1.10); это дает

$$RT_0 = \frac{a(V_1 + V_2)(V_1 - b)(V_2 - b)}{V_1^2 V_2^2}. \quad (3.1.11)$$

Чтобы найти связь между предельными объемами V_1 и V_2 , подставим (3.1.11) в (3.1.9) и (3.1.10), а также (3.1.9) или (3.1.10) в (3.1.8). Тогда имеем

$$\frac{(V_1 - b)(V_2 - b)(V_1 + V_2)}{V_1^2 V_2^2} \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \left(\frac{V_1 - b}{V_1^2} - \frac{V_2 - b}{V_2^2} \right). \quad (3.1.12)$$

Чтобы из уравнения Ван-дер-Ваальса найти давление насыщенного пара $P_S(T)$, лучше всего воспользоваться графическим методом. Для численных оценок нужно, приняв какое-либо значение V_1 , найти соответствующее значение V_2 по формуле (3.1.12).

Если известна пара значений V_1 , V_2 , то с помощью уравнения (3.1.11) можно определить соответствующую температуру T_0 , а затем, используя (3.1.9) или (3.1.10), найти и давление насыщенного пара $P_S(T_0)$. Таким путем можно построить по точкам кривую равновесия $P = P(T)$.

3.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Исследуется зависимость температуры кипения воды от давления. При нормальном атмосферном давлении $P = 1,0332$ ат эта температура составляет 100°C . Для повышения ее до 101°C необходимо давление $1,0707$ ат. Испарение при нормальном давлении приводит к увеличению удельного объема от $1,04 \cdot 10^{-3}$ до $1,673$ м³/кг. Вычислить с помощью этих данных теплоту испарения воды при нормальном давлении.

Решение

Будем исходить из условия равновесия между двумя фазами

$$\mu_{C_1}(P, T) = \mu_{C_2}(P, T).$$

Все параметры состояния будем относить к 1 кмоль. Дифференцирование по температуре дает

$$\left(\frac{\partial \mu_{C_1}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_{C_1}}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_{C_2}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_{C_2}}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (3.2.1)$$

В соответствии с (3.7) справедливы формулы

$$\left(\frac{\partial \mu_C}{\partial T} \right)_P = -\frac{S}{N_A}, \quad \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N_A}. \quad (3.2.2)$$

Подставляя формулы (3.2.2) в равенство (3.2.1), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (3.2.3)$$

Изменение энтропии можно выразить через теплоту испарения Q :

$$Q = T (S_2 - S_1). \quad (3.2.4)$$

Отсюда вытекает дифференциальное уравнение Клапейрона — Клаузиуса для зависимости давления пара от температуры

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T (V_2 - V_1)}} \quad (3.2.5)$$

Для вычисления теплоты испарения разрешим это уравнение относительно Q и подставим численные значения. Тогда получим

$$Q = T (V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} = \frac{373 \cdot 18 \cdot 1,672 \cdot 0,0375 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 0,239 \cdot 10^{-3}}{1} = 9864 \text{ ккал/кмоль} = 548 \text{ ккал/кг}. \quad (3.2.6)$$

Отклонение этой величины от точного значения 539 ккал/кг объясняется тем, что вместо дифференциалов использовались конечные разности.

3.3. Интегрирование уравнения Клапейрона — Клаузиуса

Давление насыщенного водяного пара при 100°C составляет 1,033 ат, теплота испарения равна 539 ккал/кг. С помощью этих данных приближенно определить зависимость теплоты испарения и давления насыщенного пара от температуры. Удельную теплоемкость считать постоянной. Чему равны искомые величины при 150°C ?

Решение

Найдем сначала зависимость теплоты испарения от температуры. Пусть жидкость испаряется при температуре T_0 и давлении P , а затем нагревается при постоянном давлении. Необходимую для этого процесса теплоту испарения можно считать приблизительно равной теплоте испарения Q_0 при давлении насыщенного пара $P_0 = P_S(T_0)$. Другой возможный процесс состоит в том, что сначала жидкость нагревается до температуры T , а затем испаряется. Если обозначить через Q_T теплоту испарения, требуемую при втором процессе, а через C_1 — удельную теплоемкость жидкости, то можно приближенно написать

$$Q_0 + C_p (T - T_0) = C_1 (T - T_0) + Q_T, \quad (3.3.1)$$

или

$$Q_T = Q_0 + (C_p - C_1) (T - T_0).$$

Подставим выражение (3.3.1) в дифференциальное уравнение Клапейрона — Клаузиуса, это дает

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_0 + (C_p - C_1) (T - T_0)}{(V_2 - V_1) T}. \quad (3.3.2)$$

Удельным объемом жидкости обычно можно пренебречь по сравнению с удельным объемом пара. Объем пара приближенно найдем из уравнения для идеального газа

$$V_2 = \frac{RT}{P}. \quad (3.3.3)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем из уравнения (3.3.2)

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{Q_0 + (C_p - C_1)(T - T_0)}{RT^2} dT. \quad (3.3.4)$$

Интегрируя (3.3.4) и разрешая его затем относительно давления насыщенного пара $P(T)$, находим

$$P = P_0 \exp \left[\frac{Q_0 - (C_p - C_1) T_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{C_p - C_1}{R} \ln \frac{T}{T_0} \right]. \quad (3.3.5)$$

Из формулы (3.3.1) для $T = 150^\circ\text{C}$ имеем

$$Q_{150} = 539 \cdot 18 + \left(\frac{7}{2} \cdot 1,987 - 1 \cdot 18 \right) 50 = 9144 \text{ ккал/кмоль} = 508 \text{ ккал/кг.}$$

Точное значение составляет 504 ккал/кг (см. табл. П. XV).

Из формулы (3.3.5) при 150°C находим давление насыщенного пара

$$P = 1,033 \exp \left[\frac{539 - (3,5 \cdot 1,987 - 18) 373}{1,987} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{423} \right) + \frac{3,5 \cdot 1,987 - 18}{1,987} \ln \frac{423}{373} \right] = 4,64 \text{ ат.}$$

Точное значение составляет 4,85 ат (см. табл. П. XV). Расхождения связаны в основном с использованием приближения идеального газа. Значительно большая ошибка возникает по этой причине вблизи критического состояния.

3.4. Конденсация при адиабатическом расширении

Воздух при 40°C содержит водяной пар с парциальным давлением $P_0 = 0,075$ ат (давление насыщенного пара). При адиабатическом расширении воздух охлаждается до 10°C . При этом парциальное давление P водяного пара уменьшается до 0,012 ат. Определить, какая доля водяного пара сконденсировалась в виде тумана. Теплота испарения воды при 10°C составляет 592 ккал/кг. При вычислении энтропии учитывать только поступательные и вращательные степени свободы.

Решение

Адиабатический процесс происходит при постоянной энтропии. Рассмотрим 1 кмоль водяного пара. Пусть его энтропия до расширения равна S_{20} . После расширения определенная доля x превращается в туман, т. е. переходит в жидкую фазу. При переходе 1 кмоль водяного пара в туман энтропия уменьшается на величину

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}. \quad (3.4.1)$$

Здесь T — температура перехода, S_2 — энтропия расширившегося и охладившегося газа; S_1 — энтропия жидкой фазы. Следовательно, после адиабатического расширения энтропия равна

$$xS_1 + (1-x)S_2 = x \left(S_2 - \frac{Q}{T} \right) + (1-x)S_2 = S_2 - \frac{xQ}{T}. \quad (3.4.2)$$

Приравнявая значения энтропии в начале и конце процесса, получаем

$$S_{20} = S_2 - \frac{xQ}{T}, \quad (3.4.3)$$

откуда следует, что

$$x = \frac{S_2 - S_{20}}{Q} T. \quad (3.4.4)$$

При вычислении энтропии будем считать пар идеальным газом, поскольку давление мало. Согласно формуле (3.1.10) гл. 2, поступательная составляющая энтропии меняется при переходе из состояния V_0, T_0 в состояние V, T на величину (в расчете на 1 моль):

$$\Delta S_{\text{пост}} = R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (3.4.5)$$

Согласно формуле (3.4.10) гл. 2, изменение энтропии за счет вращательных степеней свободы составляет (в расчете на 1 моль)

$$\Delta S_{\text{вр}} = R \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (3.4.6)$$

Поскольку

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T P_0}{T_0 P},$$

имеем для изменения полной энтропии

$$S_2 - S_{20} = \Delta S = \Delta S_{\text{пост}} + \Delta S_{\text{вр}} = R \left(\ln \frac{P_0}{P} + 4 \ln \frac{T}{T_0} \right). \quad (3.4.7)$$

Подставив выражение (3.4.7) в формулу (3.4.4), найдем искомую долю сконденсировавшегося водяного пара:

$$x = \frac{RT}{Q} \left(\ln \frac{P_0}{P} + 4 \ln \frac{T}{T_0} \right). \quad (3.4.8)$$

Переходя к численным значениям, получаем

$$x = \frac{1,987 \cdot 283}{18 \cdot 591} \left(\ln \frac{0,075}{0,012} - 4 \ln \frac{313}{283} \right) = 0,075.$$

Расширение и одновременное охлаждение приводят к тому, что 7,5% водяного пара конденсируется, образуя туман.

Если использовать для энтропии значения, приведенные в табл. П. XV, получим

$$x = \frac{18(2,13 - 1,97)}{18 \cdot 591} 283 = 0,077,$$

т. е. доля сконденсировавшегося пара составляет 7,7%.

3.5. Пароаккумулятор. Изменение энтропии воды

В пароаккумуляторе содержится вода при температуре 250°C , а над водой — насыщенный пар при давлении $P_0 = 40,56$ ат. Отводимый пар совершает работу и после конденсации снова возвращается в аккумулятор. В результате этого процесса температура пароаккумулятора падает до 150°C , а давление P — до 4,85 ат. Вычислить, какая часть x воды в пароаккумуляторе снова переходит в пар. Теплота испарения Q при 150°C составляет 504 ккал/кг.

Решение

Рассмотрим 1 кмоль воды с массой m . Удельную теплоемкость воды c_1 будем считать постоянной, равной 1 ккал/кг·К. Тогда изменение энтропии $S - S_0$ при охлаждении воды от T_0 до T есть

$$S - S_0 = mc_1 \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc_1 \ln \frac{T}{T_0} = -18 \cdot 1 \ln \frac{523}{423} = -3,82 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}. \quad (3.5.1)$$

Вместо отведенного пара после охлаждения образуется новое количество пара. При этом энтропия на 1 кмоль возрастает на величину

$$\frac{Q}{T} = \frac{18 \cdot 504}{423} = 21,45 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}. \quad (3.5.2)$$

Пусть из 1 кмоль воды, находящейся в пароаккумуляторе, образуется x кмоль пара; тогда для адиабатического процесса получится следующий баланс энтропии:

$$S_0 - S = x \frac{Q}{T},$$

т. е.

$$x = \frac{T(S_0 - S)}{Q}. \quad (3.5.3)$$

Подставляя численные значения (3.5.1) и (3.5.2), получаем

$$x = \frac{3,82}{21,45} = 0,178.$$

В пар переходит 17,8% имеющейся воды. Пользуясь величинами, приведенными в табл. П. XV, в которых учтена зависимость удельной теплоемкости от температуры, находим из формулы (3.5.3)

$$x = \frac{423(0,667 - 0,439) \cdot 18}{504 \cdot 18} = 0,192,$$

т. е. получаем несколько больший процент.

3.6. Сжижение газа встречным потоком по методу Линде

В схеме получения жидкого газа расширяющийся газ дросселируется; при этом он охлаждается встречным потоком газа (фиг. 34). При расширении газа давление падает от $P_A = 250$ до $P_B = 1$ ат. Найти, какая часть кислорода сжижается, если исходная температура T_A составляет 273 К. Кислород рассматривать как газ Ван-дер-Ваальса. Конечную температуру T_B принять равной температуре сжижения кислорода (90 К). Теплоемкость C_p при постоянном давлении для кислорода, согласно табл. П. X, составляет 3,5 R, а теплота испарения равна 51 ккал/кг.

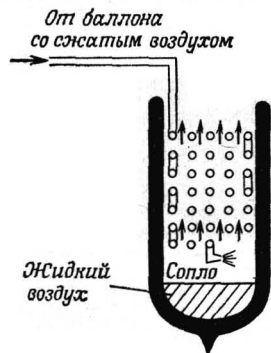
Решение

Кислород, поступающий слева, охлаждается потоком газа, направленным вверх. Теплообмен между потоками рабочего вещества происходит при постоянном давлении P . Тогда, согласно первому закону термодинамики,

$$(\delta Q)_P = (dU + PdV)_P = (dH - VdP)_P = dH_P = 0. \quad (3.6.1)$$

Энтальпия всей системы остается неизменной. Уменьшение энтальпии при охлаждении притекающего газа равно возрастанию энтальпии газа, уходящего обратно.

Следовательно, долю сжиженного кислорода можно найти, рассматривая баланс энтальпий. При этом необходимо учитывать, что если полное изменение энтальпии равно нулю, то температура газа после расширения до конечного давления P_B опять становится равной начальной температуре T_A .



Фиг. 34. Схема установки для сжижения газа по методу Линде.

Несконденсировавшаяся часть газа поднимается вверх между витками змеевика.

Считая H функцией P и T и обозначая через x долю сжиженного газа, для 1 кмоль имеем

$$H_2(P_A, T_A) = xH_1(P_B, T_B) + (1-x)H_2(P_B, T_A). \quad (3.6.2)$$

Здесь индекс 1 относится к жидкости, а индекс 2 — к газу.

Чтобы перевести 1 кмоль вещества при давлении P_B из жидкого в газообразное состояние, нужно затратить теплоту испарения $Q(P_B, T_B)$. Поэтому можно написать

$$H_1(P_B, T_B) = H_2(P_B, T_B) - Q(P_B, T_B). \quad (3.6.3)$$

Подставив формулу (3.6.3) в (3.6.2) и разрешив его относительно x , получим количество сжиженного газа:

$$x = \frac{H_2(P_A, T_A) - H_2(P_B, T_A)}{H_2(P_B, T_B) - Q(P_B, T_B) - H_2(P_B, T_A)}. \quad (3.6.4)$$

Для численной оценки величины (3.6.4) учтем, что энтальпия $H_2(P_A, T_A)$ при дросселировании газа не меняется. Поэтому можно записать

$$H_2(P_A, T_A) = H_2(P_B, T_A + \Delta T), \quad (3.6.5)$$

где ΔT означает изменение температуры в процессе Джоуля — Томсона (см. задачу 2.5). Тогда для числителя в формуле (3.6.4) имеем

$$\begin{aligned} H_2(P_A, T_A) - H_2(P_B, T_A) &= H_2(P_B, T_A + \Delta T) - H_2(P_B, T_A) = \\ &= \int_{T_A}^{T_A + \Delta T} C_p dT. \end{aligned} \quad (3.6.6)$$

В знаменателе будет

$$H_2(P_B, T_B) - H_2(P_B, T_A) = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT. \quad (3.6.7)$$

В результате получим из формулы (3.6.4), поменяв знак в числителе и в знаменателе:

$$x = \frac{\int_{T_A}^{T_A + \Delta T} C_p dT}{\int_{T_A} C_p dT - Q(P_B, T_B)} = \frac{-\Delta T C_p}{(T_B - T_A) C_p + Q(P_B, T_B)} \quad (3.6.8)$$

В задаче 2.5 было найдено, что $\Delta T = -75$ К. Из выражения (3.6.8) получаем для заданных численных значений

$$x = \frac{75 \cdot 3,5 \cdot 1,987}{(273 - 90) 3,5 \cdot 1,987 + 32 \cdot 51} = 0,18.$$

С помощью метода Линде в данном случае сжижается 18% проходящего кислорода.

Упражнения

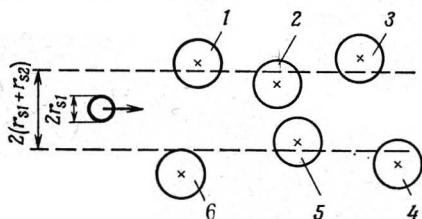
- У.3.1. Найти способ определения постоянных Ван-дер-Ваальса a и b , а также индивидуальных газовых постоянных R по значениям параметров в точке перехода из жидкого в газообразное состояние.
- У.3.2. Как изменится точка кипения хлора при увеличении давления от 1 до 2 ат? Хлор считать идеальным газом, объемом жидкости пренебречь ($Q = 62$ ккал/кг, $T = 238,2$ К).
- У.3.3. Определить точку плавления льда при давлении 2 ат. Плотность льда d равна $0,9$ г/см³, теплота плавления составляет 80 ккал/кг.
- У.3.4. Определить теплоту испарения воды при 50°C .
- У.3.5. Чему равно давление насыщенного водяного пара при 50°C ?
- У.3.6. Вычислить молярную теплоемкость водяного пара для процесса, в котором жидкость постоянно находится в равновесии с насыщенным паром. Чему равна молярная теплоемкость при 100°C ? Газ считать идеальным, объемом жидкости пренебречь.
- У.3.7*. Во время некоторого процесса водяной пар и вода находятся в равновесии. Найти изменение объема в этом процессе при изменении температуры от 100 до 105°C . Объем жидкости не учитывать, газ считать идеальным ($Q = 539$ ккал/кг).
- У.3.8. Вычислить температуру кипения воды при давлении воздуха, равном 750, 755, 765, 770 мм рт. ст.
- У.3.9. Насыщенный водяной пар охлаждается от 200 до 150°C , при этом его давление падает от 15,86 до 4,85 ат. Найти, какая часть водяного пара сконденсируется.
- У.3.10. Насыщенный водяной пар при 40,6 ат выпускается в атмосферу. Найти, какая его часть сконденсируется, если внешняя температура составляет 0°C . Как изменится результат, если в одном случае изменение энтропии вычислить в приближении идеального газа, а в другом случае использовать значения энтропии, приведенные в табл. П. XV?
- У.3.11. Пароаккумулятор находится под давлением 87,6 ат. После отвода пара температура становится равной 150°C . Определить долю вновь образовавшегося пара.

У.3.12. Определить, каков выход жидкого азота в методе встречного потока. Исходная температура составляет -20°C , исходное давление 150 ат. Конечной температурой считать температуру сжижения азота -196°C при давлении 1 ат. ($C_p = 3,5R$, $a = 1,39$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,039$ м³/кмоль; теплота испарения 47,6 ккал/кг.)

§ 4. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Введение

Для теоретического описания таких явлений переноса, как диффузия, теплопроводность, внутреннее трение, необходимо располагать соответствующей моделью строения вещества. В простейшей модели молекулы рассматриваются как *твердые шары* с эффективным диаметром сечения $2r_s$. Силы притяжения и отталкивания в первом приближении не учитываются, и все молекулы считаются идентичными.



Фиг. 35. Схема столкновения двух молекул (соударение испытывают молекулы 2 и 5).

Для одинаковых молекул $r_{s1} = r_{s2} = r_s$.

Чтобы вычислить число столкновений, испытываемых одной частицей, допустим сначала, что движется только эта частица, тогда как положение остальных частиц остается неизменным. Соударение происходит только в том случае, если расстояние от траектории центра тяжести движущейся частицы до центра тяжести неподвижной молекулы меньше $2r_s$ (фиг. 35). Тогда за время dt испытывают соударение все те молекулы, центры тяжести которых лежат в цилиндре диаметром $4r_s$ и длиной vdt . Объем этого цилиндра составляет

$$dV = 4\pi r_s^2 v dt. \quad (4.1)$$

Обозначив через N_0 число частиц в 1 м³, найдем отсюда число соударений в единицу времени:

$$\zeta = N_0 \frac{dV}{dt} = 4\pi r_s^2 N_0 v. \quad (4.2)$$

Чтобы учесть движение остальных молекул, нужно заменить скорость v отдельной частицы *относительной скоростью* двух сталкивающихся молекул:

$$v_r = \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \theta}. \quad (4.3)$$

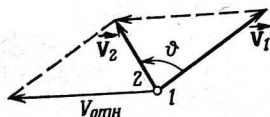
Здесь v_1 и v_2 — скорости обеих частиц, ϑ — угол между векторами скорости (фиг. 36). Проведя усреднение по всем направлениям и всем скоростям с помощью распределения Максвелла — Больцмана, получим

$$\begin{aligned} \bar{v}_r &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \sin \vartheta v_r f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 d\vartheta d\varphi = \sqrt{2\bar{v}} = \\ &= \sqrt{\frac{16RT}{\pi M_r}}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Отсюда имеем для числа столкновений

$$\zeta = \sqrt{2} \cdot 4\pi r_S^2 N_0 \bar{v} = 16 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}} r_S^2 N_0. \quad (4.5)$$

Таким образом, здесь по сравнению с формулой (4.2) появился дополнительный множитель $\sqrt{2}$. В формуле (4.4) $f(v)$ обозначает функцию распределения Максвелла — Больцмана [см. фор-



Фиг. 36. Относительная скорость $v_r = v_{\text{отк}}$.

мулу (1.3.4) гл. 2], \bar{v} — средняя скорость [см. формулу (1.5.8) гл. 2], M_r — относительная молекулярная масса частиц газа. Для полного числа соударений между всеми частицами в 1 м^3 за 1 с получим

$$z = \frac{N_0}{2} \zeta = 8 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}} r_S^2 N_0^2. \quad (4.6)$$

Средняя длина свободного пробега частицы определяется как отношение пройденного пути к числу столкновений. Из формулы (4.5) имеем

$$\lambda = \lambda_{11} = \frac{\bar{v}}{\zeta} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4\pi r_S^2 N_0}. \quad (4.7)$$

Если имеются частицы двух различных газов 1 и 2, то средняя относительная скорость описывается выражением, аналогичным (4.4):

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}. \quad (4.8)$$

Эффективный диаметр сечения столкновения между молекулами двух различных газов, согласно фиг. 35, равен сумме обоих

радиусов $r_{S1} + r_{S2}$. За секунду частица 1 испытывает ζ_{12} столкновений с частицами 2, причем

$$\zeta_{12} = \pi (r_{S1} + r_{S2})^2 N_2 \bar{v}_{12} = 4 \sqrt{\frac{\pi RT}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_2. \quad (4.9)$$

Полное число столкновений частиц 1 с частицами 2 в 1 м^3 газа составляет

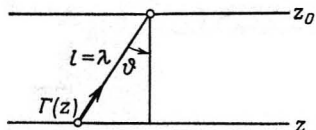
$$z_{12} = \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_1 N_2. \quad (4.10)$$

При неоднородном распределении *плотность числа частиц* $N = N(P)$ в точке P определяется выражением

$$N = N(P) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta V}. \quad (4.11)$$

Здесь ΔN — число частиц в некотором объеме ΔV в окрестности точки P . В дальнейшем анализе предполагается некоторое распределение плотности числа частиц $N = N(z)$.

В общем случае частицы могут двигаться во всех направлениях. При этом они переносят массу, энергию, тепло, импульс и т. д. Будем обозначать через Γ некоторую *переносимую величину*, т. е. количество какой-либо величины, переносимое в среднем одной частицей.



Фиг. 37. К определению переносимой величины Γ при двух последовательных столкновениях, испытываемых одной частицей.

Согласно формуле (5.3.5) гл. 2, число частиц, падающих за время dt на элементарную площадку ΔA под углом, лежащим в интервале от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, составляет

$$dv = \frac{N}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta v f(v) d\vartheta dv dt \Delta A. \quad (4.12)$$

Частица, попадающая из слоя z под углом ϑ на слой z_0 (фиг. 37), переносит величину $\Gamma = \Gamma(z)$. Тогда, используя разложение в ряд Тейлора, можно написать

$$N(z) \Gamma(z) = N(z_0) \Gamma(z_0) + \Delta z \left(\frac{\partial N \Gamma}{\partial z} \right)_{z_0} + \dots$$

Из фиг. 37 видно, что

$$\Delta z = -l \cos \vartheta, \quad (4.13)$$

где l в первом приближении есть средняя длина свободного пробега:

$$l = \lambda. \quad (4.13a)$$

Из формул (4.12) и (4.13) следует, что за время dt через площадь ΔA переносится величина

$$dG = \int \Gamma dv = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \left[N(z_0) \Gamma(z_0) - \lambda \cos \vartheta \left(\frac{\partial N \Gamma}{\partial z} \right)_{z_0} + \dots \right] \times \\ \times \sin \vartheta \cos \vartheta v f(v) d\vartheta dv dt \Delta A. \quad (4.14)$$

Приведем значения интегралов, возникающих при вычислении этого выражения:

$$\int_0^{\infty} v f(v) dv = \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}},$$

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = 0,$$

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 y^2 dy = \frac{2}{3}.$$

Тогда получим величину, переносимую через ΔA за время dt :

$$dG = -\frac{\lambda}{3} \bar{v} \left(\frac{\partial N \Gamma}{\partial z} \right)_{z_0} \Delta A dt. \quad (4.15a)$$

Отсюда находим *уравнение переноса*, описывающее плотность потока $j_z = j_z(z)$

$$\boxed{j_z = \frac{1}{\Delta A} \frac{dG}{dt} = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \left(\frac{\partial N \Gamma}{\partial z} \right)_{z_0}} \quad (4.15)$$

(предполагается, что ось z направлена по нормали к плоскости ΔA).

Пример 20

В некотором канале в направлении оси x распространяется поток частиц. В различных точках z этого канала поток различен (фиг. 38). Исследуется перенос импульса в направлении оси z .

Поэтому положим

$$\Gamma(z) = p_x(z).$$

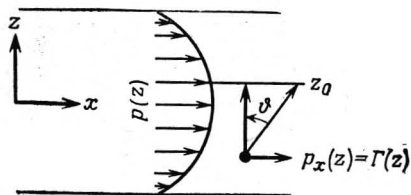
Согласно уравнению переноса, имеем для z -компоненты плотности потока импульса

$$j_z = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \frac{\partial [N(z) p_x(z)]}{\partial z},$$

а для импульса, переносимого за время dt в направлении оси z :

$$dG = dp_g = \int p_x(z) dv = j_z \Delta A dt = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \frac{\partial [N(z) p_x(z)]}{\partial z} \Delta A dt.$$

Величина ΔA есть элементарная площадь в плоскости x, y .



Фиг. 38. Перенос импульса в потоке.

Задачи

4.1. Число столкновений и средняя длина свободного пробега для однокомпонентного газа

Вычислить число столкновений молекул водорода при температуре -20°C и давлении 0,5 ат. Чему равна средняя длина свободного пробега λ ? Найти полное число столкновений в 1 кмоль водорода. Молекулы рассматривать как невзаимодействующие твердые шары, движущиеся с одинаковыми скоростями. Газокинетический эффективный диаметр принять равным $2r_S = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение

Рассмотрим две частицы, которые движутся со скоростями v_1 и v_2 . Если $v_1 = v_2 = v$, то их относительная скорость составляет

$$\begin{aligned} v_r &= \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \vartheta} = \\ &= v \sqrt{2(1 - \cos \vartheta)} = 2v \sin \frac{\vartheta}{2}, \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

где ϑ — угол между векторами этих скоростей. Усреднение по всем направлениям дает

$$\bar{v}_r = 2v \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4v \int_0^{\pi/2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} d\frac{\vartheta}{2} = \frac{4}{3} v. \quad (4.1.2)$$

С данной молекулой за 1 с в среднем столкнутся все молекулы, центры тяжести которых окажутся внутри кругового цилиндра с основанием $4\pi r_S^2$ и высотой \bar{v}_r . Если в 1 м^3 содержится N_0 частиц, то число столкновений для одной частицы составляет

$$\zeta = \frac{16}{3} \pi r_S^2 N_0 v. \quad (4.1.3)$$

По сравнению с формулой (4.5) здесь появился дополнительный множитель $\sqrt{2}/1,33 \dots = 1,06$.

В качестве величины v используем среднее значение для распределения Максвелла—Больцмана [см. формулу (1.5.8) гл. 2]

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}. \quad (4.1.4)$$

Величину N_0 найдем из уравнения состояния $N_0 = PV/kT$ для $V = 1 \text{ м}^3$. Тогда формула (4.1.3) дает для числа столкновений

$$\zeta = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{8\pi N_A}{M_r kT}} Pr \bar{v}^2. \quad (4.1.5)$$

В рассматриваемой модели средняя длина свободного пробега есть

$$\lambda = \frac{3}{16\pi r \bar{v}^2 N_0} = \frac{3kT}{16\pi r^2 P}. \quad (4.1.6)$$

Более точная формула (4.7) отличается дополнительным множителем $4/3 \sqrt{2} = 0,943$.

В 1 кмоль содержится N_A молекул. Полное число столкновений, происходящих в 1 кмоль за 1 с, составляет

$$z = \frac{N_A}{2} \zeta. \quad (4.1.7)$$

Подставив численные значения, получим

$$\zeta = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{2,02 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 253}} \cdot 0,5 \cdot 9,81 \cdot 10^4 (1,35 \cdot 10^{-10})^2 = 7,0 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1},$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 253}{16 \cdot 3,14 (1,35 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0,5 \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

$$z = 3,01 \cdot 10^{26} \cdot 7,0 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{36} \text{ с}^{-1}.$$

4.2. Вероятность пролета отрезка x без столкновений

С помощью средней длины свободного пробега определить вероятность того, что частица гелия пройдет отрезок $x = 1 \text{ мм}$, не испытав столкновений. Температуру гелия считать равной 273 К, давление 1 мбар. Диаметр газокинетического эффективного сечения для гелия при 0° С составляет $2r_s = 2,18 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (табл. П. XVI).

Решение

Как и в предыдущей задаче, будем сначала считать, что все частицы, кроме одной, неподвижны. Обозначим через $w(x)$ вероятность того, что на отрезке x частица не испытает соударений. Вероятность $w(x+dx)$ того, что частица пройдет без столкновений отрезок $x+dx$, находим, используя закон умножения вероятностей [см. формулу (1.10) гл. 1]:

$$w(x+dx) = w(x) w(dx) = w(x) w(dx), \quad (4.2.1)$$

а также разложение Тейлора:

$$w(x+dx) = w(x) + dx \frac{dw(x)}{dx} + \dots \quad (4.2.2)$$

Следующие члены разложения Тейлора можно не учитывать, поскольку величину dx можно выбрать достаточно малой. Сравнивая выражения (4.2.1) и (4.2.2), имеем

$$w(x)w(dx) = w(x) + dx \frac{dw(x)}{dx}. \quad (4.2.3)$$

Для вычисления величины $w(dx)$ рассмотрим цилиндр с основанием 1 м^2 и высотой dx . Высоту dx можно принять настолько малой, что внутри помещается не более одного слоя частиц, так что проекции их геометрических сечений соударения не перекрываются. При таком предположении вероятность того, что падающая частица гелия столкнется с другой, определяется соотношением

$$1 - w(dx) = \frac{\text{Сумма геометрических сечений}}{\text{Полная площадь}} = \frac{4\pi r_S^2 N_0 dx}{1}.$$

Здесь через N_0 обозначено число частиц в 1 м^3 .

Следовательно,

$$w(dx) = 1 - 4\pi r_S^2 N_0 dx. \quad (4.2.4)$$

Подставив выражение (4.2.4) в формулу (4.2.3), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dw(x)}{dx} = -4\pi r_S^2 N_0 w(x). \quad (4.2.5)$$

Интегрируя, находим

$$w(x) = C \exp(-4\pi r_S^2 N_0 x). \quad (4.2.6)$$

Постоянную C определим из условия $w(0) = 1$. Отсюда имеем $C = 1$. Интеграл по всем пройденным отрезкам отличен от единицы:

$$\int_0^{\infty} w(x) dx = \int_0^{\infty} \exp(-4\pi r_S^2 N_0 x) dx = \frac{[\exp(-4\pi r_S^2 N_0 x)]_0^{\infty}}{4\pi r_S^2 N_0} = \frac{1}{4\pi r_S^2 N_0}. \quad (4.2.7)$$

Поэтому среднее значение отрезка, проходимого без соударений, нужно определять из соотношения

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x w(x) dx}{\int_0^{\infty} w(x) dx}. \quad (4.2.8)$$

Для интеграла в числителе имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x \exp(-4\pi r_S^2 N_0 x) dx &= \left[\exp(-4\pi r_S^2 N_0 x) \left(\frac{x}{4\pi r_S^2 N_0} + \frac{1}{16\pi^2 r_S^4 N_0^2} \right) \right]_0^{\infty} = \\ &= \frac{1}{16\pi^2 r_S^4 N_0^2}. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Подставляя величины (4.2.9) и (4.2.7) в выражение (4.2.8), находим

$$\bar{x} = \frac{1}{4\pi r_S^2 N_0}. \quad (4.2.10)$$

Полученная величина отрезка, которую в среднем частица проходит без столкновений, соответствует средней длине свободного пробега (4.2) для случая, когда движется только рассматриваемая частица, а все прочие молекулы, участвующие в столкновениях, неподвижны. Если учитывать движение остальных частиц, то для средней длины свободного пробега нужно использовать, согласно формуле (4.7), значение

$$\lambda = \frac{1}{4\pi \sqrt{2} N_0 r_S^2}. \quad (4.2.11)$$

Тогда вместо формулы (4.2.6) получим искомую вероятность того, что частица пройдет отрезок x без столкновений:

$$\omega(x) = \exp\left(-\frac{x}{4\pi \sqrt{2} N_0 r_S^2}\right) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (4.2.12)$$

Согласно уравнению состояния, число частиц составляет $N_0 = 1,81 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Тогда из формулы (4.2.11) имеем

$$\lambda = \frac{1}{3,14 \cdot 1,41 \cdot 4 \cdot 1,81 \cdot 10^{22} \cdot (1,09 \cdot 10^{-10})^2} \text{ м} = 0,263 \text{ мм},$$

а затем из формулы (4.2.12)

$$\omega(10^{-3} \text{ м}) = \exp\left(-\frac{10^{-3}}{0,263 \cdot 10^{-3}}\right) = e^{-3,802} = 0,022.$$

При данных условиях только 2,2% атомов гелия проходят путь $x=1$ мм без столкновений. Эта величина зависит от температуры только за счет эффективного сечения.

4.3. Число столкновений для смеси двух различных газов

Смесь из 3 л водорода и 1 л азота находится при нормальных условиях. Найти число столкновений между молекулами в 1 с. Чему равны средние длины пробега между соударениями различных частиц? (Диаметр газокинетического эффективного сечения составляет: $2r_{S1} = 2r_{H_2} = 2,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $2r_{S2} = 2r_{N_2} = 3,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, относительные молекулярные массы: $M_1 = M_{H_2} = 2,02$, $M_2 = M_{N_2} = 28,02$.)

Решение

Согласно формуле (4.9), число столкновений частиц сорта 1 с частицами сорта 2 составляет:

$$\xi_{12} = 4 \sqrt{\frac{\pi RT}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_2. \quad (4.3.1)$$

Аналогично получим число столкновений частиц 2 с частицами 1

$$\xi_{21} = 4 \sqrt{\frac{\pi RT}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_1 = \xi_{12} \frac{N_1}{N_2}. \quad (4.3.2)$$

Полное число соударений частиц 1 и 2 в объеме $V_0 = 1 \text{ м}^3$, согласно формуле (4.10), есть

$$z_{12} = \sqrt{8\pi RT} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) (r_{S1} + r_{S2})^2 N_1 N_2. \quad (4.3.3)$$

В данном случае полный объем газа $V = 4 \text{ л} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Для парциальных давлений имеем $P_1 = 0,75 \cdot 1,033 \text{ ат}$, $P_2 = 0,25 \cdot 1,033 \text{ ат}$, а для плотности числа частиц

$$N_1 = \frac{P_1 V_0}{kT}, \quad N_2 = \frac{P_2 V_0}{kT} \quad (V_0 = 1 \text{ м}^3).$$

Число столкновений между частицами двух сортов в объеме $V = 4 \text{ л}$ равно

$$Vz_{12} = V \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} (r_{S1} + r_{S2})^2 \frac{P_1 P_2}{k^2 T^2}; \quad (4.3.4)$$

при заданных числовых значениях имеем

$$Vz_{12} = 4 \cdot 10^{-3} \sqrt{8 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273 \left(\frac{1}{2,02} + \frac{1}{28,02} \right)} \times \\ \times \frac{(2,75 + 3,75)^2 \cdot 10^{-20} \cdot 0,75 \cdot 0,25 \cdot (1,033 \cdot 9,81 \cdot 10^4)^2}{4 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273)^2} = 3,1 \cdot 10^{32} \text{ с}^{-1}.$$

Средняя длина свободного пробега частицы 1 между соударениями с частицами 2, согласно формуле (4.3.1) и формуле (1.58) гл. 2, составляет

$$\lambda_{12} = \frac{\bar{v}_1}{z_{12}} = \frac{1}{\pi \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}} (r_{S1} + r_{S2})^2 N_2}. \quad (4.3.5)$$

Подставив численные значения, получим длину свободного пробега молекул водорода между столкновениями с молекулами азота:

$$\lambda_{12} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 4}{3,14 \sqrt{1 + \frac{2,02}{28,02}} (2,75 \cdot 10^{-10} + 3,75 \cdot 10^{-10})^2 1,033 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}} = \\ = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,11 \text{ мм}.$$

Для средней длины свободного пробега молекул азота между столкновениями с молекулами водорода имеем

$$\lambda_{21} = \lambda_{12} \frac{\sqrt{1 + \frac{2,02}{28,02}} \cdot 0,25}{\sqrt{1 + \frac{28,02}{2,02}} \cdot 0,75} = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

4.4. Определение диаметра газокинетического эффективного сечения по вязкости

Для измерения вязкости азота определяется постоянная скорость падения u мелких шариков в газообразном азоте. Диаметр шариков $2r$ составляет $0,2 \text{ мм}$, плотность $\rho = 0,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Средняя величина измеренной скорости падения $\bar{u} = 0,87 \text{ м/с}$. Определить по формуле Стокса вязкость η , а из последней — диаметр эффективного сечения молекулы азота. Температура при измерениях составляет 20°С .

Решение

Найдем сначала вязкость η по скорости падения u . На шар радиусом r , движущийся со скоростью u в среде с вязкостью η , действует сила трения, определяемая формулой Стокса:

$$F_R = 6\pi\eta r u. \quad (4.4.1)$$

Навстречу этой силе направлена сила тяжести:

$$F_S = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g, \quad (4.4.2)$$

где $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения. Приравнивая эти выражения и разрешая затем относительно вязкости, находим

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{\rho g r^2}{u}. \quad (4.4.3)$$

Подставив численные значения, получим

$$\eta = \frac{2 \cdot 0,7 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 10^{-8}}{9 \cdot 0,87} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2. \quad (4.4.4)$$

Вязкость определяется *внутренним трением*. Если в газе или жидкости имеются слои, движущиеся с разной скоростью $u = u(z)$, то между двумя такими слоями, соприкасающимися на некоторой площади ΔA , действует сила трения

$$F = -\eta \Delta A \frac{du}{dz}. \quad (4.4.5)$$

Сила, с которой один слой действует на другой, определяется изменением импульса в единицу времени. Из-за теплового движения молекулы непрерывно переходят из одного слоя в другой. Частица, переходящая из слоя z в слой z_0 под углом ϑ , переносит компоненту импульса

$$\Gamma = p_x(z). \quad (4.4.6)$$

При постоянной плотности числа частиц $N(z) = N_0$ импульс dp_g , передаваемый через площадь ΔA за время dt , согласно уравнению переноса (4.15), равен

$$dp_g = dG = \int p_x(z) dv = -\frac{\lambda}{3} N_0 \bar{v} \frac{dp_x(z)}{dz} \Delta A dt. \quad (4.4.7)$$

Средняя скорость \bar{v} отдельной частицы газа может отличаться от скорости u движущихся шаров или от скорости различных слоев газа. Здесь λ обозначает среднюю длину свободного пробега. Силу трения между двумя слоями, скользящими друг относительно друга, найдем из выражения (4.4.7):

$$F = \frac{d}{dt} \int p_x(z) dv = -\frac{\lambda}{3} N_0 \bar{v} \left(\frac{dp_x}{dz} \right)_{z_0} \Delta A. \quad (4.4.8)$$

Считая в формуле (4.4.8) $p_x = \mu u_x$ и приравнивая силу трения (4.4.8) к силе трения, определяемой по формуле (4.4.5), получаем

$$\eta = \frac{\lambda N_0 \mu \bar{v}}{3} = \frac{\rho \lambda \bar{v}}{3} = \frac{\lambda N_0 M \bar{v}}{3 N_A}. \quad (4.4.9)$$

Здесь ρ — плотность газа. Подставляя формулу (1.5.8) гл. 2 и формулу (4.7) настоящей главы, имеем

$$\eta = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{M_r k T}{\pi^3 N_A}} \frac{1}{r_S^2}. \quad (4.4.10)$$

или

$$2r_S = \sqrt[4]{\frac{4M_r kT}{9\pi^3 N_A \eta^2}}. \quad (4.4.11)$$

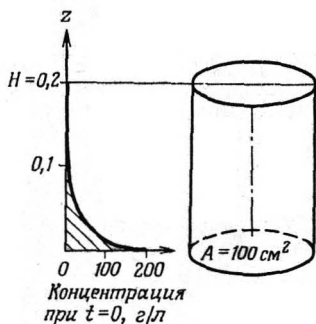
Используя приведенные в условии значения, получаем

$$2r_S = \sqrt[4]{\frac{4 \cdot 28 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{9 \cdot 3,14^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26} (1,75 \cdot 10^{-5})^2}} = 3,06 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Отклонения от этого результата связаны с температурной зависимостью диаметра газокинетического эффективного сечения (см. § 5 и задачу 5.1 настоящей главы), с взаимодействием молекул, а также с неточностью приближения $\Delta z = -\lambda \cos \theta$ [см. (4.13a)].

4.5. Коэффициент диффузии и сечение столкновения. Первый закон Фика

В цилиндрический сосуд (фиг. 39) высотой $H = 0,2$ м и сечением $A = 100 \text{ см}^2$ налит раствор сахара при 20°C . На дне сосуда концентрация составляет 200 г/л. Она убывает с высотой по экспоненциальному закону (см. задачу 1.6



Фиг. 39. Диффузия в цилиндрическом сосуде.

гл. 2) и достигает у поверхности 0,1 г/л. Из-за изменения концентрации возникает направленный от дна сосуда поток, равный 101 мг/ч. Вычислить по этим данным коэффициент диффузии молекул сахара. Чему равен диаметр их сечения столкновения? Относительную молекулярную массу M_r сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ принять равной 342.

Решение

Первый закон Фика дает связь между плотностью потока частиц j_N и изменением концентрации $\partial N/\partial z$:

$$j_N = -D \frac{\partial N}{\partial z}. \quad (4.5.1)$$

Величина D называется коэффициентом диффузии. Для плотности потока массы имеем отсюда

$$j_M = \mu j_N = -D\mu \frac{\partial N}{\partial z}. \quad (4.5.2)$$

Тогда поток массы есть

$$i_M = -D\mu \frac{\partial N}{\partial z} A = -\frac{\partial \rho}{\partial z} A. \quad (4.5.3)$$

Здесь μ — масса частиц, ρ — их плотность. С другой стороны, плотность потока массы можно получить из уравнения переноса (4.15), считая $\Gamma = \mu$, $j = j_M$

$$j_M = -\frac{\lambda \bar{v}}{3} \mu \frac{\partial N(z)}{\partial z}. \quad (4.5.4)$$

Таким образом, находим связь между коэффициентом диффузии D и молекулярными величинами λ и \bar{v} :

$$D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}. \quad (4.5.5)$$

В данном случае плотность числа молекул сахара распределена по закону

$$N(z) = N_0 e^{-cz}, \quad (4.5.6)$$

где

$$N_0 = \frac{200 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{342} = 3,52 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}, \quad (4.5.6a)$$

$$c = \frac{1}{H} \ln \frac{N_0}{N(H)} = \frac{1}{0,2} \ln 2000 = 38,0 \text{ м}^{-1}. \quad (4.5.6b)$$

Плотность числа молекул растворителя, равная

$$N_{LM} = \frac{1000}{18} 6,02 \cdot 10^{26} = 3,33 \dots 10^{28} \text{ м}^{-3},$$

намного больше плотности числа молекул растворенного вещества. Поэтому при вычислении средней длины свободного пробега λ можно пренебречь соударениями между молекулами сахара. Тогда имеем в соответствии с формулой (4.3.5)

$$\lambda = \lambda_{12} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} N_{LM} (r_{S1} + r_{S2})^2}. \quad (4.5.7)$$

Здесь r_{S1} — радиус газокинетического эффективного сечения молекул воды, r_{S2} — то же для молекул сахара, N_{LM} — плотность числа молекул растворителя. Среднюю скорость молекул сахара, согласно формуле (1.5.8) гл. 2, примем равной:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}. \quad (4.5.8)$$

Из формул (4.5.5), (4.5.7) и (4.5.8) находим

$$r_{S1} + r_{S2} = \sqrt[4]{\frac{4}{9\pi^2 M_r N_{LM}^2 D^2}}. \quad (4.5.9)$$

Разрешив уравнение (4.5.3) относительно D и подставив численные значения, получим

$$D = -\frac{i_M}{A\mu \frac{\partial N}{\partial z}} = \frac{i_M}{A\mu N_0 c} = \frac{101 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{60^2 \cdot 10^{-2} \cdot 342 \cdot 3,52 \cdot 10^{26} \cdot 38} = 3,69 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Из формулы (4.5.9) имеем

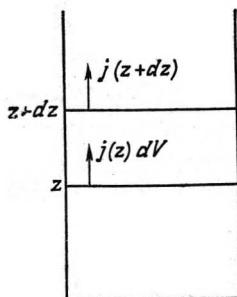
$$r_{S1} + r_{S2} = \sqrt[4]{\frac{4}{9} \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 293}{3,14^3 \cdot 342 \cdot (3,33 \cdot 10^{28} \cdot 3,69 \cdot 10^{-10})^2}} = 9,1 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

4.6. Второй закон Фика

Найти изменение концентрации сахарного раствора при 20°C вследствие диффузии. При $t=0$ концентрация составляет 200 г/л для $z=0$ и $0,1 \text{ г/л}$ для $z=H=0,2 \text{ м}$, зависимость концентрации от z экспоненциальная. Определить, чему равно изменение концентрации через время $\Delta t=1 \text{ ч}$ на половине высоты сосуда. Коэффициент диффузии D составляет $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Решение

Рассмотрим объем с площадью основания 1 м^2 , ограниченный снизу плоскостью z , а сверху плоскостью $z+dz$ (фиг. 40). Согласно первому закону



Фиг. 40. К выводу второго закона Фика.

Фика, плотность потока составляет

$$j_N(z) = -D \frac{\partial N(z)}{\partial z}. \quad (4.6.1)$$

Плотность потока есть число частиц, поступающих через плоскость z в рассматриваемый объем за 1 с . Для числа частиц, выходящих из рассматриваемого объема на высоте $z+dz$, получим с учетом члена первого порядка по dz :

$$j_N(z+dz) = -D \frac{\partial N(z+dz)}{\partial z} = -D \left[\frac{\partial N(z)}{\partial z} + dz \frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2} \right]. \quad (4.6.2)$$

Разность между входящим внизу и выходящим вверх потоками частиц равна

$$j_N(z) - j_N(z+dz) = D dz \frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}. \quad (4.6.3)$$

На эту величину увеличивается число частиц в объеме $dV = 1 \cdot dz \text{ м}^3$. В объеме 1 м^3 число частиц возрастает, согласно формуле (4.6.3), со скоростью

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{j_N(z) - j_N(z+dz)}{dz} = -\frac{dj_N(z)}{dz} = D \frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}. \quad (4.6.4)$$

Уравнение

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \quad (4.6.4a)$$

называется вторым законом Фика. Оно соответствует *уравнению теплопроводности* для одной координаты. Уравнение (4.6.4), записанное в виде

$$\frac{\partial j(z)}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad (4.6.4b)$$

представляет собой частный случай *уравнения непрерывности*; скорость изменения числа частиц в некотором фиксированном объеме равна разности входящих и выходящих потоков этих частиц, если только внутри данного объема не происходит образование или исчезновение частиц.

Если изменения концентрации достаточно малы, то через время Δt концентрация станет равной

$$N(z, \Delta t) = N(z, 0) + \Delta t \frac{\partial N(z, 0)}{\partial t}. \quad (4.6.5)$$

В данном случае

$$N(z, 0) = N_0 e^{-cz},$$

где в соответствии с задачей 4.5 $c = 38,0 \text{ м}^{-1}$, $N_0 = 3,52 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Тогда из второго закона Фика (4.6.4a) имеем

$$N(z, \Delta t) = N_0 e^{-cz} (1 + \Delta t D c^2).$$

Подставляя численные значения и считая $\Delta t = 1 \text{ ч} = 60 \cdot 60 \text{ с}$, находим относительное изменение концентрации

$$\frac{N(z, \Delta t) - N(z, 0)}{N(z, 0)} = \Delta t D c^2 = 60^2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-10} \cdot 38,0^2 = 0,0019.$$

Таким образом, в течение часа концентрация изменится по сравнению с начальным значением на 0,19%.

Проведенный разностный расчет справедлив для внутренней части раствора. Он основан на предположении, что пространственное распределение $N(z)$ можно приблизительно считать не изменяющимся за время Δt , т. е. что за время Δt диффузия не изменяет сколько-нибудь существенно состояния внутренней части раствора. В настоящей оценке не учтено, что при $z = H$ невозможен приход или уход каких-либо частиц.

4.7*. Броуновское движение молекул

Исследуется диффузия золота в свинец при температуре 160°С . Наблюдения показывают, что за 25 дней атомы золота проникают в среднем на 4,5 мм. Вычислить коэффициент диффузии.

Решение

Найдем связь между временным и пространственным усреднением (фиг. 41). Для этого рассмотрим движение частицы за короткий отрезок времени Δt_v . За это время частица сместится на расстояние Δx_v . Если же наблюдать дви-

жение в течение времени

$$t = \sum_{v=1}^n \Delta t_v = n \Delta t, \quad (4.7.1)$$

то среднее смещение

$$\bar{x} = \sum_{v=1}^n \overline{\Delta x_v} = 0. \quad (4.7.2)$$

Средний квадрат смещения частицы за время t есть

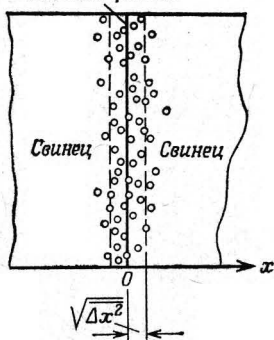
$$\overline{x^2} = \sum_{v=1}^n \overline{\Delta x_v^2} = n \overline{\Delta x^2}. \quad (4.7.3)$$

Поделив формулу (4.7.3) на (4.7.1), получим соотношение

$$\frac{\overline{x^2}}{t} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{\Delta t}. \quad (4.7.4)$$

Отсюда видно, что при броуновском движении средний квадрат смещения пропорционален времени наблюдения.

Золотая фольга



Фиг. 41. К рассмотрению связи между пространственным и временным усреднением при броуновском движении молекул.

Рассмотрим броуновское движение в некоторой малой области ΔV , заключенной между плоскостями x и $x + dx$. Пусть плотность числа частиц в этой области равна $N(x, t)$. Пусть из-за броуновского движения за время Δt все частицы покинут эту область, а вместо них придут частицы из соседних областей. Обозначим через $w_{\Delta t}(x', x)$ плотность вероятности того, что за время Δt частица из точки x' попадет в рассматриваемую область ΔV . Число частиц, попавших в эту область за время Δt , составляет

$$N(x, t + \Delta t) \Delta V = \Delta N = \int w_{\Delta t}(x', x) N(x', t) dx'. \quad (4.7.5)$$

Отсюда имеем для изменения плотности числа частиц в ΔV

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{N(x, t + \Delta t) - N(x, t)}{\Delta t} = -\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t}. \quad (4.7.6)$$

Разложим $N(x', t)$ в ряд Тейлора по степеням $\Delta x = x' - x$:

$$N(x', t) = N(x, t) + (x' - x) \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} + \frac{(x' - x)^2}{2} \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (4.7.7)$$

Подставив выражения (4.7.5) и (4.7.7) в формулу (4.7.6), получим

$$\Delta t \frac{\partial N}{\partial t} = -N + N \int \omega dx' + \frac{\partial N}{\partial x} \int \Delta x \omega dx' + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \int \Delta x^2 \omega dx', \quad (4.7.8)$$

где

$$N = N(x, t), \quad \omega = \omega_{\Delta t}(x', x).$$

Если проинтегрировать по всему пространству, то для интегралов в выражении (4.7.8) имеем

$$\int \omega dx' = 1, \quad \int \Delta x \omega dx' = \overline{\Delta x} = 0, \quad \int \Delta x^2 \omega dx' = \overline{\Delta x^2}.$$

Учитывая (4.7.4), находим из формулы (4.7.8)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = \frac{\overline{x^2}}{2t} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (4.7.9)$$

Сравнивая это выражение с вторым законом Фика

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2},$$

получаем для коэффициента диффузии:

$$\boxed{D = \frac{\overline{x^2}}{2t}}. \quad (4.7.10)$$

Подставим численные значения:

$$D = \frac{(4,5 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 60^2} = 4,7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

4.8. Поток тепла и удельная теплопроводность

С помощью уравнения переноса определить удельную теплопроводность κ азота при 20°C и сравнить расчетную величину κ с экспериментальной, равной $6 \cdot 10^{-6}$ ккал/(м·с·К). Какое количество тепла протечет за время $\Delta t = 5$ мин через трубу длиной $l = 1$ м и сечением $A = 100 \text{ см}^2$, если разность температур ΔT между концами трубы составляет 10°C , а падение температуры линейно по длине. Провести расчет: а) для трубы, заполненной азотом, б) для сплошной стеклянной трубы [$\kappa = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ккал/(м·с·К)], в) для трубы из серебра [$\kappa = 0,1$ ккал/(м·с·К)].

Решение

Рассмотрим газ, температура которого понижается в направлении оси z (фиг. 42). Тогда в среднем внутренняя энергия ε одной частицы зависит от координаты z :

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}(z). \quad (4.8.1)$$

Будем считать внутреннюю энергию частицы ε переносимой величиной. Считая плотность числа частиц N постоянной, найдем из уравнения переноса (4.15) плотность потока энергии, вызванного молекулярным движением:

$$j_z = - \frac{\lambda v N}{3} \frac{d\varepsilon}{dz}. \quad (4.8.2)$$

С другой стороны, исходя из аналогии с первым законом Фика (4.5.1), можно считать, что плотность потока тепла j пропорциональна градиенту температуры:

$$j_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (4.8.3)$$

Сравнивая формулы (4.8.2) и (4.8.3), получаем

$$\frac{\lambda \bar{v} N}{3} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = \kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (4.8.4)$$

Внутренняя энергия частицы ε определяется формулой

$$\varepsilon = \frac{C_v T}{N_A} = \rho \frac{c_v T}{N_0}. \quad (4.8.5)$$

Здесь $\rho = N_0 \mu = N_0 M_r / N_A$ — плотность газа, C_v — его молярная теплоемкость, c_v — удельная теплоемкость 1 г газа. Найдем теперь теплопроводность газа по формуле (4.8.4):

$$\kappa = \frac{\lambda \bar{v} \rho c_v}{3} = \frac{N_0 \lambda \bar{v} C_v}{3 N_A}. \quad (4.8.6)$$

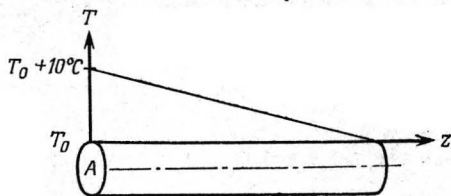
Сравнение с формулой (4.4.9) позволяет установить связь между теплопроводностью κ и вязкостью η :

$$\kappa = \frac{C_v}{M_r} \eta = c_v \eta. \quad (4.8.7)$$

Вязкость η_{N_2} азота, согласно формуле (4.4.4), равна $1,75 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м². Считая $C_v = 5R/2$, находим для теплопроводности азота:

$$\kappa = \frac{5 \cdot 1,987 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 28} \text{ ккал/(м} \cdot \text{с} \cdot \text{К)} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ ккал/(м} \cdot \text{с} \cdot \text{К)}.$$

Согласно формуле (4.8.7), отношение $\kappa/\eta c_v$ должно равняться единице. В табл. П.XVIII (см. приложение) приведены экспериментальные значения, в частности, для N_2 , H_2 и O_2 . Хотя использованная статистическая модель в рамках принятых приближений дает близкие по порядку величины, расхождение с точными измеренными значениями сравнительно велико.



Фиг. 42. Градиент температуры в цилиндрической трубе.

Для вычисления потока тепла вернемся к уравнению (4.8.3) и воспользуемся принятым допущением о линейном распределении температуры:

$$T(z) = T_0 - Cz, \quad (4.8.8)$$

где

$$C = 10 \text{ К/м}.$$

Пусть в плоскости $z=0$ находится более теплый, а в плоскости $z=1$ более холодный конец. Тогда тепловая энергия, протекающая за время $\Delta t=5$ мин $= 300$ с, есть

$$Q_z = j_z A \Delta t = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} A \Delta t = \kappa \cdot 10A \Delta t. \quad (4.8.9)$$

Следовательно,

$$Q_z = 6 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10^2 \text{ ккал} = 0,18 \text{ кал для азота,}$$

$$Q_z = 6 \text{ кал для стекла,}$$

$$Q_z = 3,0 \text{ ккал для серебра.}$$

Упражнения

- У.4.1. Вычислить число столкновений в 1 см^3 воздуха при температуре 0°C и давлении 1 ат. Воздух считать однокомпонентным газом, частицы которого имеют эффективное сечение диаметром $2r_S = 3,74 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Найти среднее число столкновений для одной частицы и среднюю длину свободного пробега ($M_r = 29$).
- У.4.2. В поверхности вещества имеются поры со средним диаметром 0,1 мм. До какой величины должно снизиться давление водорода при 0°C , чтобы средняя длина свободного пробега более чем в 10 раз превышала диаметр пор?
- У.4.3. Какова вероятность того, что частица газа пройдет без столкновений путь: а) $l = 10\lambda$ и б) $l = 0,1\lambda$?
- У.4.4. 1 м^3 гелия находится под давлением 1 мбар и при температуре 273 К. Найти число частиц, которые в течение 1 с пройдут без соударений путь в 1 см. ($M_r = 4,00$, $2r_S = 2,18 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.)
- У.4.5. Определить число соударений в смеси газов CO_2 и H_2 . Чему равны средние длины свободного пробега для столкновений между молекулами разных сортов? (Объем $V = 2 \text{ л}$, температура $T = 273 \text{ К}$; CO_2 : $P = 1 \text{ ат}$, $M_1 = 44$, $2r_{S1} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; H_2 : $P_2 = 2 \text{ ат}$, $M_2 = 2$, $2r_{S2} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.)
- У.4.6. Вычислить вязкость CO_2 при 0°C ($2r_S = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $M_r = 44$).
- У.4.7. Вязкость воздуха η при 20°C составляет $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$. Вычислить, какой наибольший диаметр должны иметь взвешенные в воздухе шарики с плотностью $\rho = 1 \text{ г}/\text{см}^3$, чтобы скорость их падения не превышала 0,1 м/с.
- У.4.8. Концентрация поваренной соли в воде у дна сосуда высотой 50 см составляет 100 г/л. У поверхности концентрация равна 1 г/л. Вычислить потоки частиц и массы, если концентрация меняется линейно с высотой, а сечение сосуда составляет 100 см^2 . ($D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $M_r = 58,4$.)
- У.4.9. Коэффициент диффузии D водорода в воздухе при 0°C и давлении 1 атм составляет $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Найти диаметр сечения столкновения $r_{S1} + r_{S2}$ в предположении, что концентрация H_2 очень мала.
- У.4.10. В сосуде длиной 10 м находится воздух с небольшой примесью водорода. Парциальное давление водорода меняется по экспоненциальному закону от 0,01 ат на левом конце сосуда до 0,1 ат на правом конце. С помощью второго закона Фика найти парциальное давление H_2 в середине сосуда в начальный момент времени и через $t = 100 \text{ с}$. ($D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.)
- У.4.11*. При диффузии золота в жидкий свинец при 500 К коэффициент диффузии D составляет $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Чему равен средний квадрат смещения через 20 ч, т. е. насколько продиффундируют в свинец атомы золота за 20 ч?

- У.4.12*. Наблюдается изменение окраски бромистого калия из-за диффузии калия. Коэффициент диффузии D для этого процесса при 380°C составляет $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. За какое время произойдет диффузия на 10 см ?
- У.4.13. Вычислить поток тепла через латунную пластину площадью 2 м^2 и толщиной 5 см , если при линейном градиенте температуры разность температур верхней и нижней стороны пластины составляет 100°C [$\lambda = 100 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$].

§ 5. ПОПРАВКИ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕЛИЧИНАМ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫМ ИЗ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

Введение

Учет сил притяжения, действующих между молекулами, которые рассматриваются как твердые упругие шары, приводит к поправке Сазерленда. Эта поправка определяет дополнительный член в знаменателе выражения для средней длины свободного пробега:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi v_0^2 N_0 (1 + C/T)} \quad (5.1)$$

Величину $2r_s$ также нужно заменить величиной

$$2r_s = 2r_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}} \quad (5.1a)$$

С помощью постоянной Сазерленда (температуры удвоения)

$$C = -\frac{2}{3k} E_{\text{пот}}(2r_0) \quad (5.2)$$

можно вычислить потенциальную энергию взаимодействия между молекулами (см. задачу 5.1).

Персистенцией (сохраняемостью) молекулярных скоростей называют тенденцию частиц в значительной степени сохранять первоначальную скорость. Только при лобовом соударении направление движения меняется на противоположное. В общем случае происходят касательные соударения, при которых направление и величина скорости меняются незначительно.

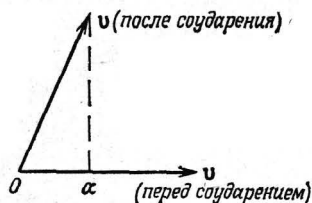
В качестве меры персистенции используют отношение (фиг. 43)

$$\frac{\alpha}{|\nu|} = \frac{\text{Компонента скорости после соударения в первонач. напр.}}{\text{Величина скорости до соударения}}$$

Усреднение по всем направлениям движения и по всем скоростям сталкивающихся молекул дает в случае модели жестких упругих сфер следующее значение:

$$\left(\frac{\alpha}{v} \right) = 0,406 \quad (5.3)$$

Персистенция молекулярных скоростей приводит к необходимости статистического рассмотрения величин, переносимых при предыдущих соударениях. Однако даже при учете поправки



Фиг. 43. К определению персистенции молекулярных скоростей.

Сазерленда и персистенции скоростей формулы для коэффициентов диффузии и вязкости, полученные в модели жестких упругих молекул, приводят к значениям, примерно на 20% отличающимся от экспериментальных. Точное совпадение можно получить, если, следуя Чепмену, Мэзону и Райсу, учесть силы притяжения и отталкивания в рамках моделей Леннард-Джонса или Букингема. Для вязкости вместо формулы (4.4.9) имеем тогда выражение

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \frac{\lambda N_0 M_r \bar{v}}{N_A} \quad (5.4)$$

т. е. множитель $1/3$ нужно заменить на $5\pi/32 = 0,491$.

Коэффициент диффузии D и вязкость η связаны соотношением

$$D = \gamma \frac{\eta}{\rho} \quad (5.5)$$

В зависимости от используемой модели γ может иметь значение, лежащее в пределах (см. задачу 5.3):

$$1,25 \leq \gamma \leq 1,54 \quad (5.6)$$

Величину η можно получить из формул (5.4), (5.1) и формулы (1.5.8) гл. 2.

Различие в величинах теплопроводности не удается объяснить с помощью только персистенции скоростей и поправки

Сазерленда. Для их объяснения необходимо учесть максвелловское распределение скоростей и связанный с этим перенос поступательной энергии $\mu v^2/2$, для переноса которой условия более благоприятны, чем для переноса вращательной энергии $J\phi^2/2$. По этим причинам формулы (4.8.6) и (4.8.7) для теплопроводности заменяются выражением

$$\kappa = \delta \eta c_v, \quad (5.7)$$

где η по-прежнему определяется формулой (5.4). Согласно Эйкену, δ определяется следующим выражением:

$$\delta = \delta_1 \left(\frac{9}{4} \frac{C_p}{C_v} - \frac{5}{4} \right). \quad (5.8)$$

Величину δ_1 в первом приближении можно принять равной единице. Она несколько зависит от показателя n в выражении для отталкивательного потенциала.

Теоретический расчет кинетических коэффициентов проводится с помощью интегро-дифференциального уравнения Больцмана. Это уравнение позволяет установить связь между функцией распределения, зависящей от координат и скоростей, и молекулярными свойствами частиц.

Задачи

5.1. Определение диаметра молекулы, диаметра эффективного сечения и потенциальной энергии из вязкости

Имеется экспериментальная кривая $\eta = \eta(T)$ зависимости вязкости воздуха от температуры T . Критерий согласия χ^2 показывает, что эту зависимость можно представить в виде

$$\eta(T) = \text{const} \frac{\sqrt{T}}{1 + C/T}.$$

Экспериментально установлено, что для $T_1 = 300$ К вязкость $\eta_1(T_1) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м², а для $T_2 = 400$ К вязкость $\eta_2(T_2) = 2,30 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м². Воздух рассматривается как однокомпонентный газ с относительной молекулярной массой 29,0. Найти из экспериментальных данных диаметр эффективного сечения для 0°C и для $T = \infty$, а также потенциальную энергию $E_{\text{пот}}$ при равновесном расстоянии между молекулами.

Решение

Воспользуемся формулой (5.4) и подставим в нее выражение (5.1) для средней длины свободного пробега λ и формулу (1.5.8) гл. 2 для средней скорости. Тогда имеем

$$\eta = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{M_r k T}{\pi N_A}} \frac{1}{1 + C/T} \frac{1}{4r_0^2}. \quad (5.1.1)$$

Полученные из опыта пары значений T_1, η_1 и T_2, η_2 находятся в отношении:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \frac{1 + (C/T_2)}{1 + (C/T_1)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \frac{T_2 + C}{T_1 + C}. \quad (5.1.2)$$

Разрешая относительно C , получаем с учетом формулы (5.2)

$$C = -\frac{2}{3} \frac{E_{\text{пот}}(2r_0)}{k} = \frac{\eta_2 T_1^{3/2} T_2 - \eta_1 T_1 T_2^{3/2}}{\eta_1 T_2^{3/2} - \eta_2 T_1^{3/2}}. \quad (5.1.3)$$

Подставляя численные значения, находим поправку Сазерленда для воздуха:

$$C = \frac{2,30 \cdot 10^{-5} \cdot 300^{3/2} \cdot 400 - 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \cdot 400^{3/2}}{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 400^{3/2} - 2,30 \cdot 10^{-5} \cdot 300^{3/2}} = 108 \text{ К}. \quad (5.1.3a)$$

Отсюда имеем

$$E_{\text{пот}}(2r_0) = -\frac{3}{2} kC = -\frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 108 = -2,24 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}. \quad (5.1.3b)$$

В формуле (5.1.1) теперь известны все величины, кроме радиуса молекулы r_0 . Разрешая относительно радиуса, находим

$$2r_0 = \sqrt[4]{\frac{25M_r k T}{256\pi N_A \eta^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)^2}}. \quad (5.1.4)$$

Используя одну из измеренных величин и учитывая (5.1.3a), получаем из формулы (5.1.4)

$$2r_0 = \sqrt[4]{\frac{25 \cdot 29 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{256 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26} (1,86 \cdot 10^{-5})^2 \left(1 + \frac{108}{300}\right)^2}} = 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Величина r_0 соответствует эффективному радиусу при $T = \infty$. Для эффективного радиуса r_S , зависящего от температуры, имеем при $T = 273 \text{ К}$

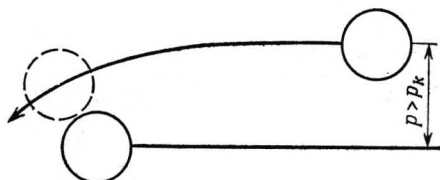
$$r_S = r_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}} = 1,57 \cdot 10^{-10} \sqrt{1 + \frac{108}{273}} = 1,85 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

5.2*. Поправка Сазерленда

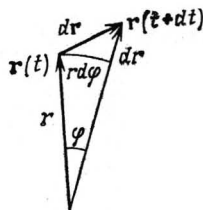
Построить модель для вывода поправки Сазерленда. Найти среднюю длину свободного пробега λ молекулы водорода при -20°С и $P = 0,5 \text{ ат}$. Из измерений вязкости (см. задачу 5.1) найдено, что $2r_0 = 2,40 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $C = 84 \text{ К}$.

Решение

Силы, действующие между молекулами, заставляют их изменять направление движения. В отсутствие молекулярных сил частица 1 пролетела бы на



Фиг. 44. Отклонение траектории молекулы под влиянием взаимного притяжения молекул.



Фиг. 45. К расчету секторной скорости. Здесь $|dr| \neq dr$.

расстоянии p от частицы 2 (фиг. 44). Траектория отклонившейся частицы определяется законом площадей (фиг. 45), согласно которому имеем

$$\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{1}{2} r \times \frac{dr}{dt} = \text{const}; \quad (5.2.1)$$

здесь $d\mathcal{A}$ обозначает площадь, описываемую радиус-вектором r за время dt . (Вектор $d\mathcal{A}$ направлен перпендикулярно плоскости траектории.) Обозначим через $d\varphi$ угол, пройденный радиус-вектором за время dt . Тогда, учитывая, что

$$dr = r \frac{\sin d\varphi}{\sin[\pi - (r, dr) - \varphi]} = r \frac{d\varphi}{\sin(r, dr)}, \quad (5.2.2)$$

получим из формулы (5.2.1) для площади, описываемой радиус-вектором

$$dA = \frac{1}{2} |r \times dr| = \frac{1}{2} r \sin(r, dr) dr = \frac{1}{2} r^2 d\varphi,$$

или же

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{2} r^2 \dot{\varphi}. \quad (5.2.3)$$

С другой стороны, для удаленной частицы, приближающейся к другой частице с относительной скоростью v , имеем

$$dA = \frac{1}{2} p |dr|,$$

или

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{2} pv. \quad (5.2.4)$$

Следовательно,

$$r^2 \dot{\varphi} = pv. \quad (5.2.5)$$

В соответствии с фиг. 45 для кинетической энергии имеем

$$\frac{\mu}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2), \quad (5.2.6)$$

где μ — приведенная масса обеих частиц. Учитывая, что $E_{\text{пот}}(\infty) = 0$, находим по закону сохранения энергии:

$$\frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + E_{\text{пот}}(r) = \frac{1}{2} \mu v^2. \quad (5.2.7)$$

Выразив с помощью формулы (5.2.5) угловую скорость $\dot{\varphi}$ через начальную скорость v и прицельный параметр ρ , получим

$$\frac{\mu}{2} v^2 - \frac{\mu}{2} \dot{r}^2 - E_{\text{пот}}(r) = \frac{\mu}{2} v^2 \frac{\rho^2}{r^2}. \quad (5.2.8)$$

Определим теперь прицельный параметр $\rho = \rho_k$, при котором частицы коснутся друг друга. Если имеются две молекулы разного сорта с диаметрами $2r_1$ и $2r_2$, то в случае скользящего удара, т. е. при $r = r_1 + r_2$, должно выполняться условие $\dot{r} = 0$. Тогда из формулы (5.2.8) найдем для прицельного параметра ρ_k :

$$\rho_k^2 = (r_1 + r_2)^2 \left[1 - 2 \frac{E_{\text{пот}}(r_1 + r_2)}{\mu v^2} \right]. \quad (5.2.9)$$

Среднее значение кинетической энергии, согласно формуле (1.5.8) гл. 2, составляет

$$\frac{\mu}{2} \overline{v^2} = \frac{\mu}{2} \left(\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} \right) = \frac{\mu}{2} \frac{3}{2} kT \left(\frac{2}{\mu_1} + \frac{2}{\mu_2} \right) = \frac{3}{2} kT. \quad (5.2.10)$$

Из формулы (5.2.9) теперь имеем

$$\rho_k = (r_1 + r_2) \sqrt{1 - \frac{2 E_{\text{пот}}(r_1 + r_2)}{3 kT}} = (r_1 + r_2) \sqrt{1 + \frac{C}{T}}. \quad (5.2.11)$$

Постоянная Сазерленда положительна, поскольку потенциальная энергия $E_{\text{пот}}$ в формуле (5.2.11) отрицательна.

Притяжение между молекулами приводит к увеличению диаметра газокинетического эффективного сечения. Иначе говоря, соударение может быть зарегистрировано и в том случае, когда в отсутствие взаимодействия частицы протекли бы друг мимо друга.

Формулу (4.7) для средней длины свободного пробега между соударениями одинаковых частиц следует заменить следующим выражением:

$$\lambda_{11} = \frac{1}{4 \sqrt{2} \pi r_0^2 N_0 (1 + C/T)}. \quad (5.2.12)$$

Подставляя численные значения, имеем

$$\lambda_{11} = \frac{1 \cdot 253}{1,41 \cdot 3,14 \cdot (2,40 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1,41 \cdot 10^{25} \cdot 337} = 2,09 \cdot 10^{-7} \text{ м}, \quad (5.2.12a)$$

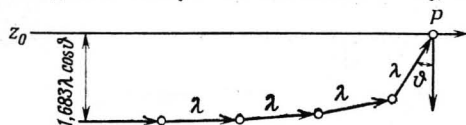
т. е. получаем небольшое расхождение с результатом задачи 4.1.

5.3. Коэффициент диффузии с учетом поправки Сазерленда и персистенции скоростей

Вычислить коэффициент диффузии с помощью модели жестких упругих молекул при учете поправки Сазерленда и персистенции. Чему равен коэффициент диффузии D для H_2 при давлении 0,5 ат и температуре -20°C ?

Решение

Как видно из фиг. 46, рассматриваемая частица после соударения попадает в точку P на плоскости $z = z_0$; следовательно, она вылетела из плос-



Фиг. 46. Исходная плоскость при вычислении переносимой величины с учетом персистенции скоростей.

кости $z_1 = z_0 - \lambda \cos \vartheta$. Учитывая персистенцию, можно сказать, что на последнюю плоскость она попала из плоскости

$$z_2 = z_0 - \lambda \cos \vartheta - 0,406 \lambda \cos \vartheta = z_0 - \lambda \cos \vartheta (1 + 0,406).$$

Теперь с учетом предыдущих соударений находим исходную плоскость для n соударений

$$z_n = z_0 - \lambda \cos \vartheta (1 + 0,406 + 0,406^2 + \dots + 0,406^{n-1})$$

и в пределе

$$\lim_{n \rightarrow \infty} z_n = z_0 - \lambda \cos \vartheta \frac{1}{1 - 0,406} = z_0 - 1,683 \lambda \cos \vartheta.$$

При расчете коэффициента диффузии персистенция приводит к кажущемуся увеличению длины свободного пробега в 1,683 раз. Поэтому формула (4.5.5) для коэффициента диффузии в модели жестких упругих молекул заменяется выражением

$$D = \frac{1,683 \lambda \bar{v}}{3}.$$

Поправку Сазерленда учтем в формуле для средней длины свободного пробега. Коэффициент диффузии в модели жестких упругих молекул, согласно формулам (5.2.12) и (1.5.8) гл. 2, определяется выражением

$$D = \frac{1,683 \lambda}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} = \frac{2 \cdot 1,683 \sqrt{RT}}{3 \cdot \pi^{3/2} \cdot 4r_0^2 \sqrt{M_r} N_0 (1 + C/T)}.$$

Подставляя численные значения и учитывая формулу (5.2.12а), получаем

$$D = \frac{1,683 \cdot 2,07 \cdot 10^{-7}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 253}{3,14 \cdot 2,02}} = 1,91 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

5.4. Теплопроводность как функция температуры

Определить теплопроводность водорода при температуре 500 К. Исследовать возникающие при этом поправочные множители ($2r_0 = 2,40 \cdot 10^{-10}$ м, $C = 84$ К, $C_v = 5R/2$, $C_p = 7R/2$).

Решение

Согласно Эйкену, для теплопроводности справедлива формула

$$\kappa = \delta_1 \left(\frac{9C_p}{4C_v} - \frac{5}{4} \right) \frac{\eta C_v}{M_r}, \quad (5.4.1)$$

где в соответствии с (5.1.1)

$$\eta = \frac{5}{16 \cdot 4r_0^2} \sqrt{\frac{M_r kT}{\pi N_A}} \frac{1}{1 + C/T}. \quad (5.4.2)$$

Для расчета C_p и C_v при данных температурах можно пользоваться законом равнораспределения.

Будем считать, что для одной температуры теплопроводность известна. Комбинируя равенства (5.4.1) и (5.4.2), получим тогда при неизменных теплоемкостях C_p и C_v

$$\frac{\kappa(T)}{\kappa(T_0)} = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{1 + C/T_0}{1 + C/T}. \quad (5.4.3)$$

Используя значение $\kappa(20^\circ\text{C}) = 0,160$ ккал/(м·с·К) (см. табл. П.XVIII), находим

$$\kappa(500\text{ K}) = 0,160 \sqrt{\frac{500}{293}} \frac{1 + 84/293}{1 + 84/500} = 0,214 \text{ ккал/(м·с·К)}.$$

В случае сильно меняющихся величин C_p и C_v следует учесть, что δ_1 зависит только от показателя n в потенциале Леннард-Джонса, но не от температуры. Тогда, используя значение κ для 20°C , приведенное в табл. П.XVIII, имеем

$$0,160 \cdot \frac{1}{60^2} \text{ ккал/(м·с·К)} = \delta_1 \left(\frac{9}{4} \cdot \frac{7}{5} - \frac{5}{4} \right) \frac{5}{16 \cdot (2,4 \cdot 10^{-10})^2} \times \\ \times \sqrt{\frac{2,02 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} \frac{293}{377} \frac{2,5 \cdot 1,987}{2,02}} \text{ ккал/(м·с·К)},$$

откуда получаем

$$\delta_1 = 1,08.$$

Таким образом, зависимость $\kappa(T)$ можно определить во всем температурном интервале, если в выражения (5.4.1) и (5.4.2) подставить вместо $C_v(T)$ и $C_p(T)$ соответствующие зависимости от температуры.

Упражнения

- У.5.1. Вычислить вязкость CO_2 при 0°C по формуле Чепмена и сравнить полученную величину с результатом упражнения 4.6.
- У.5.2. Вязкость CO_2 составляет $1,50 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м² при 300 К и $1,957 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м² при 400 К. Вычислить постоянную Сазерленда, диаметр молекулы и потенциальную энергию притяжения.
- У.5.3. Согласно опытам Дэшмена, диаметр газокинетического эффективного сечения $2r_S$ для водорода при 0°C составляет $2,75 \cdot 10^{-10}$ м. Вычислить $2r_S$ для -50°C и $+50^\circ\text{C}$. Постоянная Сазерленда C для водорода равна 84 К.
- У.5.4. Найти скорость падения мелких шариков диаметром $2r = 0,1$ мм и плотностью $\rho = 1$ г/см³ в воздухе с температурой 250 и 300 К. Диаметр $2r_0$ молекул воздуха принять равным $3,14 \cdot 10^{-10}$ м, а для постоянной Сазерленда использовать значение $C = 108$ К.
- У.5.5. Вычислить скорость воздушного потока в цилиндрической трубе длиной 20 м и радиусом $r = 1$ мм при перепаде давлений 0,1 ат для температуры 300 и 400 К. Использовать при этом закон Хагена — Пуазейля

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta l},$$

где V — объем вещества, протекающего через сечение трубы. Плотность воздуха ρ считать равной 1,29 г/л.

- У.5.6. Для того чтобы в гладкой трубе не возникало турбулентности потока, число Рейнольдса $Re = r \cdot u \rho / \eta$ должно быть меньше 1160. Вычислить наибольшую допустимую скорость ламинарного потока воздуха, плотность которого $\rho = 1,29$ г/л; радиус трубы $r = 1$ мм, температура 300 К. Чему равна наибольшая скорость при 600 К?
- У.5.7. Вычислить среднюю длину свободного пробега молекул водорода при 0 и 500 °С для давления в 1 мбар. (Диаметр молекулы $2r_0 = 2,41 \cdot 10^{-10}$ м, $C = 84$ К.)
- У.5.8**. С помощью модели жестких упругих сфер вывести формулу для вязкости с учетом поправки Сазерленда и персистенции. Считать при этом, что при каждом соударении половина избыточной энергии передается частице, испытавшей соударение.
- У.5.9*. С помощью модели жестких упругих сфер определить коэффициент диффузии водорода при 0 и 500 °С для давления в 1 мбар.
- У.5.10*. Найти теплопроводность водорода κ при 400 К.

§ 1. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА СИСТЕМ ОДИНАКОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Введение

Квантовая статистика исследует физические свойства систем одинаковых микрочастиц, например α -частиц, электронов, фотонов. Существенным признаком такого рода систем является *взаимозависимость* образующих их отдельных частиц. В силу этого необходимо рассматривать совокупность частиц одного сорта как единый коллектив и вводить для его описания специальную статистику, отвечающую его физическим свойствам.

Характерной особенностью идеального газа является отсутствие всякого взаимодействия между отдельными частицами. Он описывается статистикой Больцмана. Статистику Больцмана можно сохранить и для реального газа, введя соответствующие поправки. Однако в случае квантовых процессов статистика Больцмана приводит к количественно и качественно неверным результатам (это связано с наличием взаимодействий, которые не могут быть описаны классическим образом). Поэтому нужно рассмотреть новый физический подход, приводящий к квантовой статистике.

Согласно квантовой теории, поведение совокупности частиц одного сорта описывается *волновой функцией*

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t), \quad (1.1)$$

которая является решением *уравнения Шредингера*. Здесь q_i — координаты i -й частицы. Величину Ψ нельзя измерить физическими методами. Измеримой величиной является *плотность вероятности* микрочастиц. Вероятность найти частицу в объеме dV равна

$$d\omega = c^2 \Psi \Psi^* dV. \quad (1.2)$$

Здесь Ψ^* означает величину, комплексно сопряженную с Ψ , c — нормировочная постоянная, которая должна быть выбрана соответствующим образом. Одинаковые физические состояния, характеризующиеся одинаковой плотностью вероятности, описываются волновыми функциями, отличающимися только постоянным множителем:

$$\Psi = \lambda \Psi'. \quad (1.3)$$

Основным допущением квантовой теории является принцип *тождественности частиц*: частицы одного и того же сорта, например электроны, не могут иметь никаких различимых или характерных особенностей. Поэтому взаимная перестановка двух одинаковых частиц не изменяет физического состояния рассматриваемой системы. Состояние, возникающее в результате перестановки двух одинаковых частиц, т. е. состояние $\Psi' = \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$, не может отличаться от первоначального состояния $\Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t)$. Таким образом, Ψ и Ψ' описывают одно и то же состояние системы. Поэтому в соответствии с (1.3) имеем

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) &= \\ = \lambda \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Если обмен частиц q_j и q_k произвести дважды, так чтобы после второй перестановки восстановилось исходное состояние, то волновая функция Ψ вообще не должна измениться. Тогда из выражения (1.4) имеем

$$\Psi = \lambda(\lambda\Psi) = \lambda^2\Psi, \quad (1.5)$$

т. е.

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1. \quad (1.6)$$

Соответственно этому квантовая статистика систем одинаковых микрочастиц допускает два класса функций: *симметричные функции*, сохраняющие свой знак при перестановке двух частиц,

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) &= \\ = \Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \end{aligned} \quad (1.7)$$

и *антисимметричные функции*, меняющие знак при перестановке,

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) &= \\ = -\Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Эти два класса функций не могут переходить друг в друга. В квантовой теории с помощью уравнения Шредингера доказывается, что волновая функция Ψ всегда остается симметричной или антисимметричной, т. е. какой она была в начальном состоянии.

Как показывают результаты экспериментальных исследований, принадлежность частиц к тому или другому классу зависит от величины их *собственного момента*, иначе *спина*. Частицы, спин которых равен полуцелому числу квантов действия Планка \hbar :

$$s = m\hbar \quad \left(m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\right), \quad (1.9)$$

описываются антисимметричными Ψ -функциями. Эти частицы называются *частицами Ферми*, или фермионами, а описывающая их статистика называется *статистикой Ферми—Дирака*. Электроны (e^-), позитроны (e^+), протоны (p) и нейтроны (n) и вообще атомы, ионы и атомные ядра, состоящие из *нечетного числа* элементарных частиц, имеют полуцелый спин. Все они описываются статистикой Ферми—Дирака.

Пример 21

Статистике Ферми подчиняются, например,

$${}^1_1\text{H}^+ (1p), \quad {}^3_2\text{He} (2p, 1n, 2e^-), \quad {}^4_2\text{He}^+ (2p, 2n, e^-), \\ {}^7_3\text{Li}^+ (3p, 4n, 2e^-), \quad {}^6_3\text{Li}^{++} (3p, 3n, e^-).$$

Частицы с целочисленным спином

$$s = m\hbar \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.10)$$

описываются симметричными Ψ -функциями. Они называются *частицами Бозе*, или бозонами. Применяемая к ним статистика носит название *статистики Бозе—Эйнштейна*. Ей подчиняются микрочастицы, состоящие из *четного числа* элементарных частиц.

Пример 22

Атомы водорода ${}^1_1\text{H} (1p, 1e^-)$, атомы гелия ${}^4_2\text{He} (2p, 2n, 2e^-)$, ионы лития ${}^7_3\text{Li}^{++} (3p, 4n, e^-)$ и ${}^6_3\text{Li}^+ (3p, 3n, 2e^-)$ и, кроме того, ядра дейтерия ${}^2_1\text{H}^+ (1p, 1n)$ имеют спин, равный целому числу постоянных Планка \hbar . Частицы света (фотоны) имеют спин, равный нулю¹⁾. Все эти частицы подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна.

При расчете числа квантовых состояний статистическая теория должна учитывать неразличимость микрочастиц одной системы. В статистике Больцмана метод нахождения статистического веса W некоторого распределения основан как раз на различимости отдельных частиц (см. гл. 2, § 1, введение). Поэтому в квантовой статистике используются иные, чем в статистике Больцмана, определения понятий микро- и макросостояний.

Как и в статистике Больцмана, в квантовой статистике принимается, что множество значений величины, характеризующей состояние, например, энергии или импульса, подразделено на подмножества, заполняющие области в фазовом пространстве $\Delta\Phi_i$. Если размерность фазового пространства равна s , то, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга [см. (3.1)

¹⁾ В случае фотона невозможно разделить орбитальный момент и спин, поэтому можно говорить лишь о полном моменте фотона, который пробегает целочисленные значения.— *Прим. ред.*

гл. 2], одна ячейка в фазовом пространстве занимает объем $h^{s/2}$. Тогда число ячеек в фазовом объеме $\Delta\Phi_i$ составляет

$$z_i = \frac{\Delta\Phi_i}{h^{s/2}}. \quad (1.11)$$

В квантовой статистике микросостояние характеризуется числами заполнения отдельных ячеек частицами. Все микросостояния равновероятны.

Пример 23

Схема микросостояния по статистике Бозе—Эйнштейна

| | | | | | |
|--------------------|---|---|---|---|---|
| № ячейки i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Число частиц N_i | 2 | 3 | 0 | 1 | 1 |

Согласно статистике Бозе—Эйнштейна, статистический вес этого микросостояния равен единице. По классической статистике Больцмана он составлял бы

$$W_{\text{кл}} = \frac{7!}{2! 3!} = 420.$$

Итак, в квантовой статистике определение микросостояния основано на различимости отдельных ячеек. Их можно пронумеровать в отличие от частиц, которые неразличимы и потому не могут быть пронумерованы.

Для макросостояния различимость отдельных ячеек фазовой области $\Delta\Phi_i$ несущественна, нужно знать только, чему равно число Z_0 ячеек, не содержащих частиц, число Z_1 ячеек с одной частицей, Z_2 —с двумя частицами и вообще число ячеек Z_j с j частицами ($j=0, 1, 2, \dots$).

Пример 24

Числа заполнения, приведенные в предыдущем примере, соответствуют одной из возможных реализаций макросостояния

$$Z_0=1, \quad Z_1=2, \quad Z_2=1, \quad Z_3=1, \quad Z_i=0 \quad (i=4, \dots). \quad (1.12)$$

Это макросостояние может быть реализовано и другими способами, в частности указанными в следующем примере.

Пример 25

| | | | | | |
|--------------------|---|---|---|---|---|
| № ячейки i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Число частиц N_i | 3 | 2 | 0 | 1 | 1 |

Это состояние получается из состояния, приведенного в примере 23, с помощью перестановки ячеек 1 и 2. Ему соответствует тот же статистический вес, равный единице.

Как и в классической статистике, в квантовой статистике статистический вес $W(Z_0, Z_1, \dots)$ макросостояния определяется числом микросостояний, с помощью которых может быть реализовано это макросостояние. Микросостояния, относящиеся к одинаковым макросостояниям, различаются только тем, что числа заполнения N_i различных ячеек меняются местами (фиг. 47).

| Статистика Больцмана | | | Статистика Бозе-Эйнштейна | | | Статистика Ферми-Дирака | | |
|----------------------|----|-----|---------------------------|----|-----|-------------------------|----|-----|
| I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| ●○ | ○● | | ○○ | | | | | |
| | ●○ | | | ○○ | | | | |
| | | ●○ | | | ○○ | | | |
| ●○ | ○● | | ○○ | ○ | | | | |
| ●○ | ○● | | ○○ | ○ | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ●○ | | ○● | ○○ | | ○ | | | |
| ○● | | ●○ | | | | | | |
| ○● | ●○ | | ○ | ○○ | | | | |
| ○● | ●○ | | | ○○ | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | ○○ | ○ | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | ○○ | | | | |
| ○● | ●○ | | ○ | | ○○ | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | ○ | | ○○ | ○ | ○ | ○ |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |
| ○● | ●○ | | | | | | | |

Фиг. 47. Заполнение микро- и макросостояний в статистике Больцмана, Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака (см. пример 26).

Тогда статистический вес размещения из Z_0 ячеек, не содержащих частиц, Z_1 ячеек с одной частицей, и вообще Z_j ячеек с j частицами получим по формуле (1.6) гл. 2:

$$W(Z_0, Z_1, Z_2, \dots) = \frac{Z!}{Z_0!Z_1!Z_2! \dots} \quad (1.13)$$

Величина

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} Z_j$$

представляет собой полное число ячеек.

Если говорить о числах заполнения Z_i , то различие между статистикой Бозе—Эйнштейна и статистикой Ферми—Дирака состоит в том, что для ферми-частиц на числа заполнения налагается определенное ограничение. В то время как статистика Бозе—Эйнштейна допускает любые числа заполнения, в статистике Ферми—Дирака только Z_0 и Z_1 отличны от нуля. Каждая ячейка либо пуста, либо занята одной частицей. Более высокие числа заполнения в статистике Ферми—Дирака невозможны. Условие $Z_2=0, Z_3=0, \dots$ для фермионов вытекает из принципа Паули, который в свою очередь следует из свойств антисимметричных волновых функций. Согласно принципу Паули, в данном квантовом состоянии может находиться только одна микрочастица.

Пример 26

В табл. 27 приведен статистический вес для всех возможных распределений трех частиц по трем ячейкам: для классической статистики Больцмана ($W_{\text{кл}}$), для статистик Бозе—Эйнштейна ($W_{\text{БЭ}}$) и Ферми—Дирака ($W_{\text{ФД}}$).

Таблица 27

| Заполнение ячеек | | | $W_{\text{кл}}$ | $W_{\text{БЭ}}$ | $W_{\text{ФД}}$ |
|------------------|----|-----|-----------------|---|-----------------|
| I | II | III | | | |
| 3 | 0 | 0 | 1 | } $W(2, 0, 0, 1) = \frac{3!}{2!1!} = 3$ | невозможно |
| 0 | 3 | 0 | 1 | | |
| 0 | 0 | 3 | 1 | | |
| 2 | 1 | 0 | 3 | } $W(1, 1, 1, 0) = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$ | невозможно |
| 2 | 0 | 1 | 3 | | |
| 1 | 2 | 0 | 3 | | |
| 1 | 0 | 2 | 3 | | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | | |
| 0 | 2 | 1 | 3 | | |
| 1 | 1 | 1 | 6 | $W(0, 3, 0, 0) = \frac{3!}{3!} = 1$ | 1 |

Таким образом, в статистике Ферми—Дирака минимальное число ячеек Z равно числу частиц N . При $Z=N$ возможно только одно квантовое состояние.

Как и в классической статистике, связь между энтропией и статистическим весом дается соотношением $S = k \ln W$. Поведение системы бозе- или ферми-частиц характеризуется также тем, что система стремится к такому состоянию, в котором *статистический вес* W и соответственно энтропия S максимальны. Для квантовых систем также справедлив и второй закон термодинамики: любой физический процесс протекает в направлении возрастания статистического веса, вычисленного с помощью соответствующей статистики.

Когда система находится в *равновесном состоянии*, статистический вес принимает максимальное значение, совместимое с наложенными на систему дополнительными условиями (например, законом сохранения энергии, сохранением числа частиц). Определенные таким образом распределения называются соответственно *распределениями Бозе—Эйнштейна* и *Ферми—Дирака*. Эти распределения выведены ниже в задачах 1.1 и 1.2.

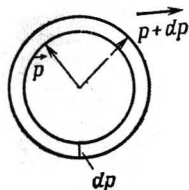
Задачи

1.1. Распределение Бозе — Эйнштейна

Найти число фотонов с частотой от $\nu = 5,15 \cdot 10^{14}$ Гц до $\nu + d\nu = 5,20 \cdot 10^{14}$ Гц (видимая область, желтый цвет), содержащихся в полости объемом $V = 1 \text{ м}^3$ при температуре $T = 6000 \text{ К}$. Чему равна энергия излучения, приходящаяся на эти фотоны?

Решение

Определим по статистике Бозе—Эйнштейна число заполнения состояний с импульсом в интервале от p до $p + dp$ (фиг. 48).



Фиг. 48. Шаровой слой в пространстве импульсов.

Энергия ε и импульс p материальной частицы связаны с частотой ν соответствующей дебройлевской волны соотношениями де Бройля:

$$\varepsilon = h\nu = pc, \quad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \text{ } ^1) \quad (1.1.1)$$

Значениям импульса в интервале от p до $p + dp$ соответствует в импульсном пространстве шаровой слой объемом $4\pi p^2 dp$. Мы пользуемся представ-

¹⁾ См., например, [12], раздел 6.1.

лением о μ -пространстве, т. е. о фазовом пространстве, положение точки в котором определяется тремя пространственными и тремя импульсными координатами и размерность которого, следовательно, равна шести. Если ввести сферические координаты и разбить импульсное пространство на шаровые слои объемом $4\pi p_i^2 \Delta p_i$, то, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, число ячеек внутри одного шарового слоя i оказывается равным [см. формулу (3.1) гл. 2]

$$z_i = \frac{\Delta \Phi_i}{h^3} = \frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3}. \quad (1.1.2)$$

Здесь V — объем, в котором находится рассматриваемый фотонный газ. Выведенная формула справедлива для линейно поляризованного света, равно как и для бозонов с нулевым спином. Если же свет обладает произвольной эллиптической поляризацией или неполяризован, так что колебания электрического вектора могут быть разложены на две ($g=2$) взаимно перпендикулярные компоненты, или же если частицы (например, α -частицы) обладают спином, проекция которого на направление внешнего поля может принимать g различных значений, то число возможных квантовых состояний в фазовом объеме $\Delta \Phi_i$ увеличится в g раз. Поэтому можно написать

$$z_i = g \frac{4\pi V p_i^2 \Delta p_i}{h^3}. \quad (1.1.3)$$

При увеличении числа ячеек в g раз объем одной ячейки уменьшается и становится равным $h^{s/2}/g$. В данном случае $s=6$, $g=2$. Пусть в z_i квантовых состояниях в фазовом объеме $\Delta \Phi_i$ находятся всего N_i микрочастиц. Положим, что имеется Z_{i0} квантовых состояний, не занятых частицами, Z_{i1} состояний с одной частицей и вообще Z_{ij} ячеек, в которых размещено j частиц. Согласно формуле (1.13), статистический вес этого распределения равен

$$W_i(Z_{i0}, Z_{i1}, \dots) = \frac{z_i^{N_i}}{\prod_j Z_{ij}^{j!}}. \quad (1.1.4)$$

Статистический вес данного распределения для всего μ -пространства составляет

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{z_i^{N_i}}{\prod_j Z_{ij}^{j!}}. \quad (1.1.5)$$

При этом справедливы следующие дополнительные условия:

$$\sum_j Z_{ij} = z_i, \quad (1.1.6)$$

$$\sum_j j Z_{ij} = N_i, \quad (1.1.7)$$

$$\sum_i N_i = \sum_{i,j} j Z_{ij} = N, \quad (1.1.8)$$

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} Z_{ij} = U. \quad (1.1.9)$$

Здесь U — полная энергия, ε_i — энергия одной частицы в фазовой области $\Delta \Phi_i$.

Чтобы найти *распределение, соответствующее наибольшему статистическому весу* W , рассмотрим вариацию

$$\delta \ln W = \delta \sum_i \left(\ln z_i! - \sum_j \ln Z_{ij}! \right) = 0. \quad (1.1.10)$$

Из выражения (1.1.10) с помощью формулы Стирлинга [см. (1.8а) гл. 2] получаем, учитывая (1.1.6),

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \left[z_i (\ln z_i - 1) - \sum_j Z_{ij} (\ln Z_{ij} - 1) \right] = \\ &= \sum_i \left(z_i \ln z_i - \sum_j Z_{ij} \ln Z_{ij} \right). \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

При варьировании нужно учитывать, что число квантовых состояний z_i постоянно. Тогда из формулы (1.1.11) имеем

$$\delta \ln W = -\delta \sum_{i,j} Z_{ij} \ln Z_{ij} = -\sum_{i,j} (\ln Z_{ij} + 1) \delta Z_{ij} = 0. \quad (1.1.12)$$

К этому равенству следует прибавить проварьированные дополнительные условия (1.1.6), (1.1.8) и (1.1.9), умножив их на множители Лагранжа γ_i , $-\alpha$, $-\beta$. Эти условия дают

$$\gamma_i \sum_{i,j} \delta Z_{ij} = 0, \quad (1.1.6a)$$

$$-\alpha \sum_i \delta N_i = 0, \quad (1.1.8a)$$

$$-\beta \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0. \quad (1.1.9a)$$

Отсюда получаем

$$-\sum_{i,j} (\ln Z_{ij} + 1 + \alpha_j + \beta_j \varepsilon_i - \gamma_i) \delta Z_{ij} = 0. \quad (1.1.13)$$

Вариации δZ_{ij} выбираются произвольно, за исключением некоторого их числа. Число независимых вариаций δZ_{ij} равно числу дополнительных условий (1.1.6), (1.1.8), (1.1.9), т. е. равно числу множителей Лагранжа. Таким образом, вместе с произвольно выбираемыми множителями Лагранжа число независимых переменных оказывается как раз равным числу вариаций δZ_{ij} . Поэтому все вариации δZ_{ij} можно рассматривать как независимые друг от друга, а зависящими от них величинами считать множители γ_i , $-\alpha$, $-\beta$. Будем полагать последовательно одну из вариаций $\delta Z_{ij} \neq 0$, а все прочие — равными нулю; тогда из выражения (1.1.13) найдем

$$Z_{ij} = e^{\gamma_i - (1 + \alpha_j + \beta_j \varepsilon_i)}$$

или соответственно

$$Z_{ij} = C_i e^{-\alpha_j - \beta_j \varepsilon_i}, \quad C_i = e^{\gamma_i - 1}. \quad (1.1.14)$$

Рассмотрим тождество

$$\frac{1}{1 - e^x} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{jx}; \quad (1.1.15)$$

продифференцировав его по x , получим соотношение

$$\frac{e^x}{(1 - e^x)^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j e^{jx}. \quad (1.1.16)$$

Учитывая (1.1.16), находим из равенств (1.1.14) и (1.1.7)

$$N_i = \sum_{j=0}^{\infty} j Z_{ij} = C_i \sum_{j=0}^{\infty} j e^{-j(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = C_i \frac{\exp[-(\alpha + \beta \varepsilon_i)]}{\{1 - \exp[-(\alpha + \beta \varepsilon_i)]\}^2}. \quad (1.1.17)$$

Из формул (1.1.16) и (1.1.15) следует

$$z_i = \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} = C_i \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = C_i \frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}}. \quad (1.1.18)$$

Тогда для чисел заполнения фазовой области $\Delta\Phi_i$ микрочастицами имеем из (1.1.17)

$$N_i = \frac{z_i \exp[-(\alpha + \beta \varepsilon_i)]}{1 - \exp[-(\alpha + \beta \varepsilon_i)]} = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} - 1. \quad (1.1.19)$$

Для определения параметра β вычислим энтропию. Аналогично формулам (1.1.10) и (1.1.11) имеем

$$S = k \ln W = k \ln \sum_{i=0}^{\infty} \left(z_i \ln z_i - \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} \ln Z_{ij} \right),$$

откуда с помощью выражения (1.1.14) и дополнительных условий (1.1.6) — (1.1.9) получаем

$$\begin{aligned} S &= k \ln \sum_{i=0}^{\infty} \left[z_i \ln z_i - \sum_{j=0}^{\infty} Z_{ij} (\gamma_i - 1 - \alpha j - \beta j \varepsilon_i) \right] = \\ &= k \ln \sum_{i=0}^{\infty} z_i (\ln z_i - \gamma_i + 1) + k N \alpha + k \beta U. \end{aligned} \quad (1.1.20)$$

Варируя полную энергию, приходим к выражению

$$dS = k \beta dU. \quad (1.1.21)$$

Сравнивая выражение (1.1.21) с термодинамическим соотношением (2.5) гл. 2 при постоянном объеме

$$dS = \frac{dU}{T}, \quad (1.1.22)$$

видим, что, как и в случае статистики Больцмана,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (1.1.23)$$

Тогда в качестве общей формулы для чисел заполнения в статистике Бозе — Эйнштейна получаем из (1.1.19) *распределение Бозе — Эйнштейна*:

$$N_i = \frac{z_i}{\exp(\alpha + \varepsilon_i/kT) - 1}, \quad \text{или} \quad N_i = \frac{4\pi g p_i^2 \Delta p_i V}{h^3 [\exp(\alpha + \varepsilon_i/kT) - 1]}. \quad (1.1.24)$$

Множитель Лагранжа α определяется из выражения (1.1.24) с помощью дополнительного условия (1.1.8) или (1.1.8а).

Чтобы найти *распределение фотонов* в полости объемом V , нужно учесть, что для квантов света закон сохранения числа частиц не выполняется. Характер излучения полностью определяется температурой. Поэтому дополнительное

условие (1.1.8a) для квантов света неприменимо. Формально можно это учесть, положив в (1.1.8a) множитель Лагранжа α равным нулю. Тогда имеем для фотонов

$$N_i = g \frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad (1.1.25)$$

Используя для фотонов соотношение де Бройля $p = h\nu/c$ и считая $N_i = dN$, находим число фотонов в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$

$$dN = g \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (1.1.26)$$

Это выражение содержит формулу излучения Планка, которая будет подробнее рассмотрена в § 2 настоящей главы. Подставляя численные значения, находим для неполяризованного света

$$dN = 2 \frac{4\pi \cdot 1 \cdot (5,15 \cdot 10^{14})^2 \cdot 0,05 \cdot 10^{14}}{(3 \cdot 10^8)^3 \left[\exp\left(\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,15 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 6000}\right) - 1 \right]} = 2,04 \cdot 10^{16}.$$

Энергия излучения, приходящаяся на эти фотоны, определяется выражением

$$dU = h\nu dN. \quad (1.1.27)$$

При заданных численных значениях имеем

$$dU = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 5,15 \cdot 10^{14} \cdot 2,04 \cdot 10^{16} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж.}$$

1.2. Распределение Ферми — Дирака

а) Исследовать распределение свободных электронов по энергиям. Вывести функцию распределения. б) Определить множитель Лагранжа α . в) Чему равно число свободных электронов с энергией между 6,90 и 6,95 эВ в медном стержне длиной $l = 1$ м и сечением $\Delta A = 1$ см² при $T = 300$ К?

Решение

а) В статистике Ферми — Дирака каждое квантовое состояние либо не заполнено, либо занято единственной микрочастицей. Поэтому в отличие от статистики Бозе — Эйнштейна, о которой шла речь в задаче 1.1, здесь имеется то ограничение, что из всех чисел заполнения отличны от нуля только Z_{i0} и Z_{i1} .

Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга число квантовых состояний в шаровом слое пространства импульсов определяется соотношением [см. формулу (3.3) гл. 2],

$$z_i = \frac{4\pi p_i^2 \Delta p_i V}{h^3}. \quad (1.2.1)$$

Здесь g означает число возможных проекций спина на направление внешнего поля. Если представить спин в виде

$$\vec{p}_s = \hbar \vec{s}, \quad (1.2.2)$$

то из квантовой теории вытекает следующее выражение для числа возможных проекций спина на заданное направление:

$$g = 2s + 1. \quad (1.2.3)$$

Для электронов $s = 1/2$ и, следовательно, $g = 2$. Если элемент фазового объема $\Delta\Phi_i$ содержит z_i ячеек, по которым распределены N_i фермионов, то N_i ячеек заполнены, а $z_i - N_i$ ячеек пусты. Согласно формуле (1.6) гл. 2, статистический вес этого распределения равен

$$W_i = \frac{z_i!}{N_i! (z_i - N_i)!}.$$

Для совокупности всех состояний имеем

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{N_i! (z_i - N_i)!}. \quad (1.2.4)$$

По формуле Стирлинга [см. (1.8a) гл. 2] находим

$$\ln W = \sum_i [z_i \ln z_i - N_i \ln N_i - (z_i - N_i) \ln (z_i - N_i)]. \quad (1.2.5)$$

Варьируя числа заполнения N_i для определения состояния с наибольшим статистическим весом, получаем из выражения (1.2.5)

$$\delta \ln W = - \sum_i [\ln N_i - \ln (z_i - N_i)] \delta N_i = 0. \quad (1.2.6)$$

При учете дополнительных условий

$$-\alpha \delta N = -\alpha \sum_i \delta N_i = 0, \quad (1.2.7)$$

$$-\beta \delta U = -\beta \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad (1.2.8)$$

имеем из (1.2.6)

$$\sum_i [-\ln N_i + \ln (z_i - N_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i] \delta N_i = 0. \quad (1.2.9)$$

Выбирая соответствующим образом множители Лагранжа α , β и все вариации δN_i , за исключением двух произвольных [см. формулу (1.1.14) настоящей главы или формулы (1.16)–(1.21) гл. 2], получаем из выражения (1.2.9) *распределение Ферми — Дирака*

$$\frac{z_i - N_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}, \text{ или } N_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (1.2.10)$$

Параметр β находим из энтропии [см. (1.1.21) и (1.1.22)]; это снова дает $1/\beta = kT$.

б) Параметр α определяется из дополнительного условия

$$\sum_i N_i = \sum_i g \frac{4\pi p_i^3 \Delta p_i V}{h^3 (e^{\alpha + \varepsilon_i/kT} + 1)} = N. \quad (1.2.11)$$

Поскольку фазовые ячейки малы, можно считать распределение непрерывным и заменить N_i на dN . Далее можно написать

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2\mu}, \quad p_i = p, \quad \Delta p_i = dp, \quad (1.2.12)$$

где через μ обозначена масса электрона. Из формулы (1.2.11) имеем

$$N = \frac{g4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{\exp(\alpha + p^2/2\mu kT) + 1} dp. \quad (1.2.13)$$

С помощью подстановки

$$t = \frac{p^2}{2\mu kT} \quad (1.2.14)$$

из (1.2.13) получаем

$$N = \frac{g^4 \pi V}{h^3} \sqrt{2} (\mu kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t} dt}{e^{\alpha+t} + 1}. \quad (1.2.15)$$

Обозначим

$$F_{+,-}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t} dt}{e^{\alpha+t} \pm 1}; \quad (1.2.16)$$

тогда имеем вместо (1.2.15)

$$N = gV \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} F_+(\alpha). \quad (1.2.17)$$

Интеграл (1.2.16) называется *интегралом вырождения*¹⁾. Его можно вычислить с помощью разложения в ряд. Рассмотрим интеграл

$$J = \int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{e^{t-\delta} + 1} dt;$$

для $\delta > 0$ его целесообразнее всего записать в виде

$$J = \int_0^{\delta} t^{n-1} dt + \int_{\delta}^{\infty} t^{n-1} dt - \int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{1 + e^{-(t-\delta)}} dt = \frac{\delta^n}{n} + J_z.$$

Здесь J_z включает второе и третье слагаемые. Для обеспечения сходимости третье слагаемое разобьем на два интеграла с пределами от 0 до δ и от δ до ∞ . Разложение в ряд дает

$$J_z = - \int_{\delta}^{\infty} t^{n-1} \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^{v+1} e^{-(v+1)(t-\delta)} dt - \\ - \int_0^{\delta} t^{n-1} \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^v e^{(v+1)(t-\delta)} dt.$$

Произведя в первом выражении замену $x = (v+1)(t-\delta)$, а во втором — замену $x = -(v+1)(t-\delta)$, получим после соответствующей группировки членов

$$J_z = \int_{\delta}^{\infty} [(\delta+x)^{n-1} - (\delta-x)^{n-1}] e^{-x} dx \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(-1)^v}{(v+1)^2} + \\ + \int_0^{\delta} (-x)^{n-1} e^{-x} dx \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(-1)^v e^{-\delta(v+1)}}{(v+1)^n}.$$

¹⁾ В литературе обычно принято называть величины $F_+(\alpha)$ и $F_-(\alpha)$ соответственно интегралами Ферми и Бозе индекса $1/2$. — *Прим. ред.*

При оценке интеграла используем Γ -функцию в соответствии с формулой (1.5.3) гл. 2; тогда для $\delta > 0$ находим

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{e^{t-\delta} + 1} dt = \frac{\delta^n}{n} + 2\delta^{n-2} \left[\binom{n-1}{1} c_2 + \binom{n-1}{3} \frac{3!c_4}{\delta^2} + \right. \\ \left. + \binom{n-1}{5} \frac{5!c_6}{\delta^4} + \dots \right] + (-1)^{n-1} \Gamma(n) \left(\frac{e^{-\delta}}{1} - \frac{e^{-2\delta}}{4} + \frac{e^{-3\delta}}{9} \mp \dots \right) \quad (1.2.18)$$

где

$$c_i = 1 - \frac{1}{2^i} + \frac{1}{3^i} - \frac{1}{4^i} \pm \dots, \quad (1.2.19)$$

в частности,

$$c_2 = 1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} \pm \dots = \frac{\pi^2}{12}.$$

Для вычисления параметра α , оставшегося неопределенным в распределении Ферми—Дирака (1.2.10), подставим выражение (1.2.18) в интеграл Ферми (1.2.16) и положим $\delta = -\alpha > 0$, $n = 3/2$. Учитывая только главный член, получим в первом приближении

$$F_+(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} + 1} dt = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\alpha)^{3/2}. \quad (1.2.20)$$

Из формулы (1.2.17) имеем тогда

$$N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} gV \left(-\frac{2\pi\mu kT\alpha}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (1.2.21)$$

Число N свободных электронов можно приближенно положить равным числу атомов металла. Если ρ — плотность металла, μ_A — масса одного его атома, то эти величины связаны соотношением

$$N\mu_A = \rho V,$$

или же

$$N = \frac{\rho V}{\mu_A}. \quad (1.2.22)$$

Разрешая равенство (1.2.21) относительно α и учитывая (1.2.22), находим

$$-\alpha = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\rho}{4g\mu_A} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi\mu kT}. \quad (1.2.23)$$

Подставляя численные значения

$$\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad \mu_A = \frac{63,6}{6,02 \cdot 10^{26}} \text{ кг},$$

получаем

$$-\alpha = \left(\frac{3 \sqrt{3,14} \cdot 8,9 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{4 \cdot 2 \cdot 63,6} \right)^{2/3} \times \\ \times \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 3,14 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 271 \quad (1.2.23a)$$

Таким образом, $-\alpha = \delta \gg 1$, откуда видно, что в данном случае в разложении (1.2.18) действительно можно ограничиться главным членом.

в) Числа заполнения N_i или dN можно получить из выражения (1.2.10), если подставить в него число квантовых состояний (1.2.1). Учитывая (1.2.12), имеем

$$dN = \frac{g \cdot 4\pi V p^2 dp}{h^3 [\exp(\alpha + \varepsilon/kT) + 1]} = \frac{g \cdot 4\pi V \mu \sqrt{2\mu\varepsilon} d\varepsilon}{h^3 [\exp(\alpha + \varepsilon/kT) + 1]} \quad (1.2.24)$$

Экспоненциальный член практически не дает вклада, если

$$\exp\left(\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}\right) \ll 1,$$

или же

$$\alpha + \frac{\varepsilon}{kT} < -5.$$

Для меди при данной температуре $T = 300 \text{ K}$ и при найденном значении множителя $\alpha = -271$ это означает, что для $\varepsilon < 266 \text{ kT} = 266 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ Дж} = 6,88 \text{ эВ}$ заполнение описывается распределением

$$dN = \frac{g^4 \sqrt{2} \pi V \mu^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Если величина ε выражена в электронвольтах, то имеем

$$dN = \frac{g^4 \sqrt{2} (1,6 \cdot 10^{-19})^{3/2} \pi V \mu^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{h^3}.$$

Напротив, для энергий $\varepsilon > 276 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ Дж} = 7,14 \text{ эВ}$ при данной температуре можно пренебречь единицей в знаменателе формулы (1.2.24). Тогда функция распределения определяется главным образом экспоненциальным членом:

$$dN = \frac{g^4 \pi V \mu \sqrt{2\mu\varepsilon}}{h^3} \exp\left[-\left(\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}\right)\right] d\varepsilon,$$

как это следует из классической статистики Больцмана (см. задачу 1.3). В области энергий от 6,88 до 7,14 эВ в выражении (1.2.24) нужно учитывать оба слагаемых. Подставляя заданные численные значения, для энергий $\varepsilon = 6,90 \text{ эВ}$, $d\varepsilon = 0,05 \text{ эВ}$ получаем

$$dN = \frac{2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-4} \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 6,9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot 0,05 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{(6,62 \cdot 10^{-34})^3 \left[\exp\left(-271 + \frac{6,9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) + 1 \right]} = \\ = 8,8 \cdot 10^{22}.$$

Полное число свободных электронов в 1 м^3 меди, согласно формуле (1.2.22), составляет

$$\frac{N}{V} = \frac{8,9 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{63,6} = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Таким образом в объеме $V=10^{-4}$ м³ рассматриваемого медного стержня содержится $N=8,4 \cdot 10^{24}$ электронов.

Из всех свободно движущихся электронов только около 1% обладает кинетической энергией в заданном интервале.

1.3. Статистика частиц газа, ионов и протонов

Исследовать, к каким результатам приводит использование квантовой статистики по сравнению со статистикой Больцмана для нейтрального газа или газа ионов при нормальных условиях.

Решение

Запишем распределение Бозе—Эйнштейна (см. задачу 1.1) и распределение Ферми—Дирака (см. задачу 1.2) в единой форме:

$$N_i = \frac{z_i}{\exp(\alpha + \varepsilon_i/kT) \mp 1}, \quad dN = \frac{g4\pi V p^2 dp}{h^3 \exp(\alpha + p^2/2\mu kT) \mp 1}. \quad (1.3.1)$$

Множитель Лагранжа α находим из условия

$$\frac{g4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp(\alpha + p^2/2\mu kT) \mp 1} = N. \quad (1.3.2)$$

Используя подстановку

$$t = \frac{p^2}{2\mu kT}, \quad (1.3.3)$$

получаем

$$N = \frac{gV}{h^3} (2\pi\mu kT)^{3/2} F_{\mp}(\alpha), \quad (1.3.4)$$

где интеграл вырождения

$$F_{\mp}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt. \quad (1.3.5)$$

Если множитель Лагранжа $\alpha > 0$, то удобнее всего вычислять интегралы вырождения с помощью следующего разложения в ряд:

$$J = \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt = \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^\nu \int_0^\infty t^{n-1} e^{-(\nu+1)(\alpha+t)} dt. \quad (1.3.6)$$

С помощью подстановки $x = (\nu+1)t$ из формулы (1.3.6) получим

$$J = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^\nu \frac{e^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu+1)^n}. \quad (1.3.7)$$

Согласно формуле (1.5.3) гл. 2, этот интеграл можно выразить через Γ -функцию.

Таким образом, для $\alpha > 0$ имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{n-1}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt = \Gamma(n) \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^{\nu} \frac{e^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu+1)^n} =$$

$$= \Gamma(n) \left(\frac{e^{-\alpha}}{1^n} \pm \frac{e^{-2\alpha}}{2^n} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^n} \pm \frac{e^{-4\alpha}}{4^n} + \dots \right) \quad (1.3.8)$$

Ряд, стоящий в скобках, в частном случае $\alpha=0$ при положительных знаках переходит в ζ -функцию Римана¹⁾.

Согласно формуле (1.5.6) гл. 2, для $n=3/2$ имеем

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (1.3.9)$$

Тогда из формул (1.3.4), (1.3.8) и (1.3.9) имеем

$$N = \frac{gV}{h^3} (2\pi\mu kT)^{3/2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (\pm 1)^{\nu} \frac{e^{-(\nu+1)\alpha}}{(\nu+1)^{3/2}}. \quad (1.3.10)$$

Для оценки параметра α учтем сначала в (1.3.10) только член с $\nu=0$; тогда получим

$$\alpha = \ln \frac{gV (2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3 N}. \quad (1.3.11)$$

¹⁾ Дзета-функция Римана имеет вид

$$\zeta(n) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(\nu+1)^n} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^n}.$$

Если $\alpha=0$, то при отрицательном знаке в правой части суммы (1.3.8) она преобразуется к виду

$$1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} \pm \dots = \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu+1} \frac{1}{\nu^n} = (1-2^{1-n}) \zeta(n). \quad (1.3.8a)$$

Значения дзета-функции Римана для нескольких значений аргумента приведены в табл. 28.

Таблица 28

Значения дзета-функции Римана

| n | 1,0 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5,0 |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $\zeta(n)$ | ∞ | 2,612 | 1,645 | 1,341 | 1,202 | 1,127 | 1,0823 | 1,0547 | 1,0369 |

В соответствии с уравнением состояния для идеального газа подставим $V/N = kT/P$. Далее, имеем

$$\mu = \frac{M_r}{N_A} \geq \frac{A_H}{N_A} = \frac{1,01}{6,02 \cdot 10^{26}} \text{ кг}, \quad g > 1.$$

(A_H — относительная атомная масса водорода, M_r — относительная масса молекулы.) Поэтому из формулы (1.3.11) следует, что

$$\alpha > \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi A_H}{N_A} - 3 \ln h + \frac{5}{2} \ln kT - \ln P. \quad (1.3.12)$$

При заданных численных значениях для $T = 273 \text{ К}$ и $P = 1,033 \text{ ат}$ находим

$$\begin{aligned} \alpha > 3 \ln \frac{10^{34}}{6,62} - \frac{3}{2} \ln \frac{6,02 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 3,14 \cdot 1,01} - \frac{5}{2} \ln \frac{10^{23}}{1,38 \cdot 273} \\ - \ln 1,033 \cdot 9,81 \cdot 10^4 = 10,56. \end{aligned}$$

Это означает, что

$$e^\alpha > e^{10,56} = 104,59 \gg 1.$$

При нормальных условиях для любого нейтрального или ионного газа можно считать, что $e^\alpha \gg 1$, и пользоваться для чисел заполнения вместо формулы (1.3.1) выражением

$$N_i = \frac{z_i}{\exp(\alpha + \varepsilon_i/kT)},$$

или соответственно

$$dN = \frac{g \, 4\pi V p^2 dp}{h^3 \exp(\alpha + \varepsilon/kT)}. \quad (1.3.13)$$

В выражении (1.3.13) уже никак не проявляется различие между статистиками Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака. Если же подставить сюда α из формулы (1.3.11), то получим

$$\begin{aligned} dN &= N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{p^2}{(2\mu kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) dp = \\ &= N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{(2kT/\mu)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) dv. \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

Эта формула соответствует распределению скоростей идеального газа по статистике Больцмана [см. формулу (1.3.4) гл. 2].

Таким образом, при $e^\alpha \gg 1$, или, согласно (1.3.11), при

$$\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \gg \frac{h}{\sqrt[3]{g} \sqrt{2\pi\mu kT}} = \frac{2}{\pi \sqrt[3]{g}} \lambda_B, \quad (1.3.15)$$

статистики Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака переходят в статистику Больцмана. Здесь через λ_B обозначена длина соответствующей волны де Бройля [см. формулу (3.2.5)].

Если среднее расстояние между микрочастицами велико по сравнению с их дебройлевской длиной волны, то можно вместо квантовой статистики пользоваться классической статистикой Больцмана.

Как можно видеть из выражений (1.3.12) или (1.3.15), квантовые свойства газа материальных частиц проявляются только при очень большом давлении или же очень низких температурах. Эти свойства тем слабее, чем больше масса частицы газа. В общем случае у обычных газов среднее расстояние \bar{r} велико по сравнению с дебройлевской длиной волны, так что применима статистика Больцмана.

Упражнения

- У.1.1. Чему равно число фотонов с частотой в интервале от $\nu = 5,15 \cdot 10^{14}$ до $\nu + d\nu = 5,20 \cdot 10^{14}$ Гц при $T = 3000$ К в полости объемом $V = 1$ м³?
- У.1.2. Определить энергию излучения, приходящуюся на фотоны с частотами от $5,15 \cdot 10^{14}$ до $5,20 \cdot 10^{14}$ Гц при $T = 3000$ К в полости объемом 1 м³.
- У.1.3. Вычислить множитель Лагранжа α для электронов в серебре при $T = 100$ К, $\rho_{Ag} = 10,5$ г/см³, $A_{Ag} = 107,9$.
- У.1.4. Исследовать для серебра, при какой кинетической энергии распределение электронов можно описывать с помощью классической статистики Больцмана ($\alpha + \varepsilon/kT \geq 5$). Температуру T положить равной 100 К.
- У.1.5. Чему равно число электронов с кинетической энергией от 2,0 до 2,1 эВ в 1 см³ серебра при 100 К? Определить полное число свободных электронов.
- У.1.6. Найти множитель Лагранжа α для протонов при $T = 10^6$ К. Плотность протонов $N_0 = 10^{20}$ м⁻³, $g = 2$.
- У.1.7. Найти при какой плотности протонов с температурой $T = 10^6$ К можно пользоваться статистикой Больцмана ($\alpha \geq 5$).
- У.1.8. При какой плотности электроны с температурой $T = 10^6$ К подчиняются статистике Больцмана? Какие выводы можно отсюда сделать для физики плазмы? Весовой множитель g принять равным 2.
- У.1.9. Определить внутреннюю энергию одноатомного газа по статистике Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака.
- У.1.10. Найти значения интеграла

$$J(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{t}{e^{\alpha+t} + 1} dt$$

для $\alpha = +1$ и $\alpha = -1$.

§ 2. ЗАКОНЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Введение

Законы излучения получаются из статистики Бозе—Эйнштейна для частного случая $\alpha = 0$. Согласно формуле (1.1.26), число фотонов с частотами между ν и $\nu + d\nu$, содержащихся в объеме $V = 1$ м³, равно

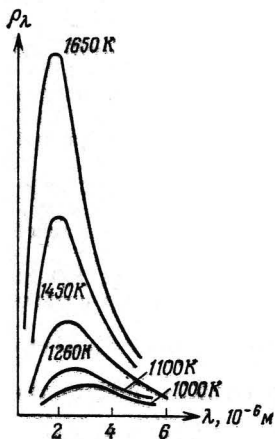
$$dN = \frac{4\pi g \nu^2 d\nu}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (2.1)$$

Отсюда следует закон излучения Планка, определяющий энергию, приходящуюся на фотоны с частотами от ν до $\nu + d\nu$, для

излучения в объеме $V = 1 \text{ м}^3$ (фиг. 49):

$$\rho_\nu d\nu = \epsilon_\nu dN = h\nu dN = \frac{4\pi gh\nu^3 d\nu}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (2.2)$$

Здесь ρ_ν — спектральная плотность энергии.



Фиг. 49. Кривые спектральной плотности энергии, описываемой законом излучения Планка и законом смещения Вина.

Распределение излучения по длинам волн характеризуется спектральной плотностью ρ_λ , определяемой соотношением

$$\rho_\nu |d\nu| = \rho_\lambda |d\lambda|, \text{ или } \rho_\lambda = \rho_\nu \frac{c}{\lambda^2}. \quad (2.3)$$

Из формулы излучения Планка (2.2) можно вывести все другие законы излучения. В предельном случае

$$h\nu \gg kT \quad (2.4)$$

получаем закон излучения Вина

$$\rho_\nu d\nu = \frac{4\pi gh\nu^3 d\nu}{c^3} e^{-h\nu/kT}. \quad (2.5)$$

В противоположном предельном случае

$$h\nu \ll kT \quad (2.6)$$

имеем закон излучения Рэля—Джинса:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{4\pi gkT\nu^2 d\nu}{c^3}. \quad (2.7)$$

Зная спектральные плотности ρ_ν и ρ_λ , можно найти значения частоты или длины волны, при которых плотность излучения максимальна при данной температуре, т. е. получить закон смещения Вина:

$$\nu_{\text{макс}} = \frac{2,822kT}{h} ; \quad \lambda_{\text{макс}} = \frac{hc}{4,965kT} . \quad (2.8)$$

Интегрируя соотношение (2.2) по всем частотам, находим полную энергию излучения, содержащуюся в объеме $V = 1 \text{ м}^3$:

$$U = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{4g}{15} \frac{\pi^5 k^4 T^4}{c^3 h^3} . \quad (2.9)$$

Мощность, излучаемая в единичный телесный угол в направлении нормали к 1 м^2 черной излучающей поверхности в полосе частот от ν до $\nu + d\nu$, называется спектральной плотностью потока энергии, $2K_\nu$. Спектральная плотность энергии и спектральная плотность потока энергии связаны соотношением (см. задачу 2.2):

$$2K_\nu = \frac{c\rho_\nu}{4\pi n_0} , \quad (2.10)$$

где n_0 — показатель преломления. Мощность излучения, испускаемого 1 м^2 излучающей поверхности в полупространство, для случая $n_0 = 1$ определяется законом излучения Стефана — Больцмана:

$$M = 2\pi \int_0^\infty K_\nu d\nu = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} T^4 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4 . \quad (2.11)$$

Задачи

2.1. Максимум спектрального распределения энергии

С помощью закона излучения Планка найти максимум спектрального распределения энергии. Сравнить для $T = 1500 \text{ К}$ значения, соответствующие максимуму по шкале частот и по шкале длин волн. Как сместятся эти максимумы при повышении температуры до 3000 К ?

Решение

Согласно формуле Планка (2.2), спектральная плотность энергии составляет

$$\rho_\nu = \frac{4\pi gh\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} . \quad (2.1.1)$$

Для определения максимума этой функции распределения положим

$$x = \frac{h\nu}{kT}. \quad (2.1.2)$$

Тогда экстремальное значение функции (2.1.1) определяется трансцендентным уравнением

$$\frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{e^x(3-x) - 3}{(e^x - 1)^2} x^2 = 0. \quad (2.1.3)$$

Его корень находим численным расчетом

$$x_{\text{макс}}(\nu) = \frac{h\nu_{\text{макс}}}{kT} = 2,822. \quad (2.1.4)$$

Для частоты $\nu_{\text{макс}}$, соответствующей наибольшей плотности излучения, имеем

$$\nu_{\text{макс}} = \frac{2,822kT}{h} = 5,88 \cdot 10^{10} T \text{ с}^{-1}. \quad (2.1.5)$$

Подставляя численные значения, получаем для $T = 1500 \text{ K}$

$$\nu_{\text{макс}}(1500 \text{ K}) = \frac{2,822 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1500}{6,63 \cdot 10^{-34}} \text{ с}^{-1} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ Гц},$$

а для $T = 3000 \text{ K}$

$$\nu_{\text{макс}}(3000 \text{ K}) = 1,765 \cdot 10^{14} \text{ Гц}.$$

Вычисленные частоты соответствуют длинам волн

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{8,82 \cdot 10^{13}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

и $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Таким образом, максимумы спектрального распределения энергии лежат в инфракрасной области. При увеличении температуры они смещаются по направлению к видимой области спектра.

Во многих экспериментальных исследованиях используется *равномерная шкала длин волн*. Поскольку

$$\rho_\nu |d\nu| = \rho_\lambda |d\lambda|,$$

плотности распределения по частотам ρ_ν и по длинам волн ρ_λ связаны соотношением

$$\rho_\lambda = \rho_\nu \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \rho_\nu \left| \frac{d}{d\lambda} \frac{c}{\lambda} \right| = \frac{c}{\lambda^2} \rho_\nu. \quad (2.1.6)$$

Заменим в спектральной плотности распределения (2.1.1) частоту ν на длину волны, используя соотношение $\nu = c/\lambda$; тогда получим из (2.1.6)

$$\rho_\lambda = \frac{c\rho_\nu}{\lambda^2} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/kT\lambda} - 1)}. \quad (2.1.7)$$

Положим снова

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc}{kT\lambda},$$

тогда для определения экстремума получаем уравнение

$$\frac{d}{dx} \frac{x^5}{e^x - 1} = \frac{e^x(5-x) - 5}{(e^x - 1)^2} x^4 = 0. \quad (2.1.8)$$

Это трансцендентное уравнение имеет следующий корень:

$$x_{\text{макс}}(\lambda) = 4,965.$$

Итак, длина волны $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующая наибольшей плотности излучения по шкале длин волн, равна

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{hc}{4,965 kT} \quad (2.1.9)$$

(закон смещения Вина). Подставляя численные значения, находим для $T = 1500 \text{ K}$

$$\lambda_{\text{макс}}(1500 \text{ K}) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4,965 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1500} = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ м},$$

а для $T = 3000 \text{ K}$

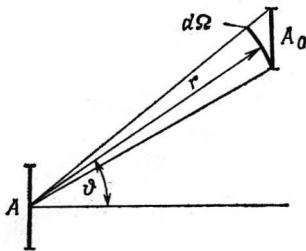
$$\lambda_{\text{макс}}(3000 \text{ K}) = 0,966 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

С увеличением температуры этот максимум сдвигается в сторону более коротких длин волн (фиг. 49).

Максимумы спектрального распределения энергии оказываются различными в зависимости от того, какая шкала используется — частот или длин волн.

2.2. Закон Стефана — Больцмана для полного излучения

Металлическая пластина площадью $A = 40 \text{ м}^2$ с поглощательной способностью ¹⁾ $\epsilon = 0,70$ имеет температуру $T = 900 \text{ K}$. На расстоянии $r = 500 \text{ м}$ от нее в направлении, составляющем угол $\vartheta = 60^\circ$ к нормали к поверхности A , находится стеклянная пластина площадью $A_0 = 25 \text{ м}^2$ с поглощательной



Фиг. 50. К рассмотрению излучения, испускаемого площадью A и попадающего на площадь A_0 .

способностью $\epsilon_0 = 0,90$ (фиг. 50). Плоскости A и A_0 параллельны друг другу. Чему равна энергия излучения, попадающего за 1 ч с металлической пластины на стеклянную?

Решение

Рассмотрим объем, в котором распространяется излучение. Пусть в элементе объема dV в определенный момент времени содержится энергия dU . Предельное значение

$$\rho = \frac{dU}{dV} \quad (2.2.1)$$

¹⁾ Под поглощательной способностью понимается отношение поглощенного телом потока к падающему на него потоку света, равное отношению испускательных способностей данного тела и абсолютно черного тела. — Прим. ред.

дает плотность энергии. Доля ее, приходящаяся на частотный интервал $d\nu$,

$$d\rho = \rho_\nu d\nu, \quad (2.2.1a)$$

определяет спектральную плотность энергии.

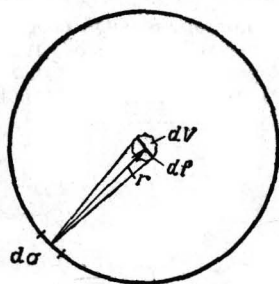
Элемент поверхности $d\mathcal{M}$ испускает в 1 с в телесный угол $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ следующее количество энергии в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ (излучение не поляризовано):

$$dW = d\mathfrak{J}_\nu \cdot d\mathcal{M} d\nu = 2K_\nu d\nu d\mathcal{M} \cdot d\vec{\Omega} = 2K_\nu d\nu d\Omega dA \cos \vartheta. \quad (2.2.2)$$

Здесь ϑ — угол между нормалью к излучающей плоскости и направлением луча (фиг. 50), K_ν характеризует спектральную плотность потока для линейно поляризованного излучения. Ее нужно умножить на $g=2$, так как любое неполяризованное электромагнитное колебание можно разложить на две взаимно перпендикулярные линейно поляризованные составляющие. Полную энергию излучения в области частот от ν до $\nu + d\nu$, испускаемого в полупространство из элемента $d\mathcal{M}$, определяем с помощью интегрирования формулы (2.2.2)

$$W = \mathfrak{J}_\nu \cdot d\mathcal{M} d\nu = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} 2K_\nu d\nu dA \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 2\pi K_\nu d\nu dA. \quad (2.2.3)$$

Чтобы найти связь между плотностью энергии и плотностью потока излучения, рассмотрим элемент объема dV . Опишем вокруг него сферу радиусом r (фиг. 51).



Фиг. 51. К выводу соотношения между плотностью энергии и плотностью потока излучения.

На поверхности сферы выделим элемент площади $d\vec{\sigma}$. Из элемента $d\vec{\sigma}$ элементарный объем dV виден под телесным углом

$$d\Omega = \frac{df}{r^2}, \quad (2.2.4)$$

где df — площадь сечения элементарного объема dV , которое обращено к элементу площади $d\vec{\sigma}$. Тогда для мощности излучения, идущего от $d\vec{\sigma}$ к dV , из формулы (2.2.2) при $\vartheta=0$ находим

$$d\mathfrak{J}_\nu \cdot d\vec{\sigma} d\nu = 2K_\nu d\nu d\sigma d\Omega = 2K_\nu d\nu d\sigma \frac{df}{r^2}. \quad (2.2.5)$$

Следовательно, для излучения, направленного от $d\vec{\sigma}$ к dV , плотность потока энергии равна

$$j_\nu \cdot d\vec{\sigma} d\nu = \frac{d\mathfrak{J}_\nu \cdot d\vec{\sigma} d\nu}{df} = \frac{2K_\nu d\nu d\sigma}{r^2}. \quad (2.2.6)$$

Для всех точек сферы плотность потока, направленного в элемент объема dV , имеет такую же величину, поэтому выражение (2.2.6) нужно умножить на $4\pi r^2/d\sigma$. В итоге для полной плотности потока энергии в объеме dV получаем

$$|j_v| dv = 8\pi K_v dv. \quad (2.2.7)$$

С другой стороны, она связана соотношением

$$|j_v| dv = \rho_v dv \frac{c}{n_0} \quad (2.2.8)$$

со спектральной плотностью ρ_v энергии излучения и со скоростью c/n_0 переноса энергии. Из формул (2.2.7) и (2.2.8) вытекает связь между плотностью энергии и плотностью потока излучения:

$$\rho_v dv \frac{c}{n_0} = 8\pi K_v dv;$$

используя закон излучения Планка (2.2), получаем

$$K_v = \frac{1}{8\pi} \frac{c}{n_0} \rho_v = \frac{h\nu^3}{n_0 c^2 (e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (2.2.9)$$

Выполним интегрирование по всему спектру, для чего воспользуемся формулами (1.3.6)–(1.3.8) при показателе степени $n=4$. В результате находим

$$\int_0^{\infty} 2K_v dv = \frac{2h}{n_0 c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = \frac{2k^4 T^4}{n_0 c^2 h^3} \Gamma(4) \zeta(4).$$

Учитывая, что $\Gamma(4) = 3! = 6$, $\zeta(4) = \pi^4/90 = 1,0823$, имеем

$$\int_0^{\infty} 2K_v dv = \frac{2\pi^4 k^4 T^4}{15 n_0 c^2 h^3}. \quad (2.2.10)$$

Мощность, излучаемая в полупространство, согласно формуле (2.2.3), в π раз превышает эту величину. Приняв $n_0 = 1$, получим для потока энергии, испускаемого в 1 с площадью 1 м², закон излучения Стефана—Больцмана:

$$M = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 c^2 h^3} = \sigma' T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} T^4 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4). \quad (2.2.11)$$

Заключенную в телесном угле $d\Omega$ мощность излучения, испускаемого площадью dA с поглощательной способностью ε и попадающего на площадь dA_0 с поглощательной способностью ε_0 , получим из формулы (2.2.2)

$$|j| = \int_0^{\infty} |j_v| dv = 2dA\varepsilon\varepsilon_0 \cos \vartheta d\Omega \int_0^{\infty} K_v dv.$$

С учетом формулы (2.2.10) имеем

$$|j| = \frac{2\pi^4 k^4}{15 n_0 c^2 h^3} dA\varepsilon\varepsilon_0 \cos \vartheta d\Omega T^4 = \frac{\sigma'}{\pi n_0} dA\varepsilon\varepsilon_0 \cos \vartheta d\Omega T^4. \quad (2.2.12)$$

Из фиг. 50 видно, что

$$d\Omega = \frac{dA_0 \cos \vartheta}{r^2}. \quad (2.2.13)$$

Подставляя заданные значения, находим

$$|\mathfrak{J}| = \frac{5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 40 \cdot 0,7 \cdot 0,9 \cdot 0,5^2 \cdot 25 \cdot 900^4 \cdot 60^2 \cdot 0,239 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 500^2} = 6,4 \text{ ккал/ч.}$$

2.3. Определение h и k по спектру излучения

Мощность, испускаемая при $T = 1000 \text{ К}$ в полупространство абсолютно черным телом с поверхностью $A = 1 \text{ м}^2$, составляет по измерениям Луммера и Принггсгейма $56,53 \text{ кВт}$. Длина волны $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующая наибольшей спектральной плотности распределения при данной температуре, равна $29010 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Найти отсюда квант действия Планка h и постоянную Больцмана k .

Решение

Закон смещения Вина (2.1.9) устанавливает связь между h и k :

$$\frac{h}{k} = \frac{4,965 \lambda_{\text{макс}} T}{c}. \quad (2.3.1)$$

Здесь все величины справа известны или могут быть определены из измерений. Воспользуемся теперь законом Стефана—Больцмана (2.11) для полного излучения черного тела:

$$M = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15c^2 h^3} = \sigma' T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} T^4 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4). \quad (2.3.2)$$

Возведя закон смещения Вина (2.3.1) в куб, умножив на выражение (2.3.2) и разрешив затем относительно постоянной Больцмана, получим

$$k = \frac{4,965^3 \cdot 15}{2\pi^5 c} \frac{\lambda_{\text{макс}}^3 M}{T}. \quad (2.3.3)$$

Подставляя это значение в закон смещения Вина (2.3.1), находим

$$h = \frac{4,965^4 \cdot 15}{2\pi^5 c^2} \lambda_{\text{макс}}^4 M. \quad (2.3.4)$$

При заданных значениях имеем

$$k = \frac{4,965^3 \cdot 15 (2,901 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 56,53 \cdot 10^3}{2\pi^5 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^3} = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К,}$$

$$h = \frac{4,965^4 \cdot 15}{2\pi^5 \cdot (3 \cdot 10^8)^2} \cdot (2,901 \cdot 10^{-6})^4 \cdot 56,53 \cdot 10^3 = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с.}$$

2.4. Термодинамические величины поля излучения.

Давление света

В полости объемом $V = 1000 \text{ м}^3$ температура T составляет 1000 К . Вычислить свободную энергию F , энтропию S и внутреннюю энергию U поля излучения. Чему равно давление излучения? Найти энергию Гиббса G и химический потенциал μ_c .

Решение

Из закона излучения Планка (2.2), записанного для объема V , после интегрирования получим [см. (2.2.10)]

$$U = \int \varepsilon_\nu dN = \frac{4\pi gVh}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{4\pi^5 gVk^4 T^4}{15c^3 h^3}. \quad (2.4.1)$$

Дифференцирование по температуре дает удельную теплоемкость

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{16\pi^5 gVk^4 T^3}{15c^3 h^3}. \quad (2.4.2)$$

Согласно формуле (2.4.3) гл. 2, для теплоемкости имеет место соотношение

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4.3)$$

С точностью до постоянной, зависящей от объема, найдем для энтропии

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT = \frac{16\pi^5 gVk^4 T^3}{45c^3 h^3}. \quad (2.4.4)$$

Отсюда определяем свободную энергию излучения

$$F = U - TS = -\frac{4\pi^5 gVk^4 T^4}{45c^3 h^3}. \quad (2.4.5)$$

Для давления света имеем

$$P_{\text{изл}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{4\pi^5 gk^4 T^4}{45c^3 h^3} = \frac{U}{3V}; \quad (2.4.6)$$

оно, таким образом, не удовлетворяет закону [см. формулу (5.1.7) гл. 2]

$$PV = \frac{2}{3} U.$$

Энергию Гиббса получаем из формул (2.4.5) и (2.4.6)

$$G = F + P_{\text{изл}}V = 0. \quad (2.4.7)$$

Следовательно, химический потенциал μ_c также равен нулю. Для заданных значений имеем

$$F = -\frac{8 \cdot 3,14^5 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3)^4 \cdot 10^3}{45 \cdot (3 \cdot 10^8)^3 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3} = -0,252 \text{ Дж},$$

$$S = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К},$$

$$U = 0,756 \text{ Дж}.$$

Давление излучения равно

$$P_{\text{изл}} = \frac{0,756}{3 \cdot 10^3} \text{ Н/м}^2 = 2,57 \cdot 10^{-9} \text{ ат},$$

т. е. в высоком вакууме и при большой температуре оно может превышать давление газа.

2.5. Число излучаемых фотонов

Чему равно число фотонов, эмиттируемых в 1 с излучающей поверхностью площадью $\sigma = 4 \text{ м}^2$ при 2000 К? Чему равно число фотонов, испускаемых в видимой области спектра ($\lambda = 3900 \cdot 10^{-10} - 7800 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)?

Решение

Согласно закону излучения Планка, плотность энергии в частотном интервале $d\nu$ составляет

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (2.5.1)$$

Предполагается, что излучение неполяризовано. Между числом фотонов с частотой от ν до $\nu + d\nu$ и плотностью энергии существует следующая связь:

$$dN h\nu = \rho_\nu d\nu. \quad (2.5.2)$$

С другой стороны, плотность потока излучения $2K_\nu$ и плотность энергии связаны соотношением (2.2.9):

$$2K_\nu = \frac{1}{4\pi} \frac{c}{n_0} \rho_\nu.$$

Полный поток излучения, испускаемого абсолютно черным телом в полупространство в 1 с, составляет $2\pi K_\nu$. Приняв $n_0 = 1$, находим тогда искомое число фотонов в области спектра от ν до $\nu + d\nu$:

$$dN_\sigma = \sigma \frac{c}{4} \frac{\rho_\nu}{h\nu} d\nu = \sigma \frac{2\pi}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (2.5.3)$$

Интегрируя, получаем полное число фотонов, испускаемых данной поверхностью:

$$N_\sigma = \sigma \frac{2\pi}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{\sigma 2\pi}{c^2} \frac{k^3 T^3}{h^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \quad (2.5.4)$$

Используя результат (1.3.8) при $\Gamma(3) = 2$, $\zeta(3) = 1,202$, находим

$$N_\sigma = \frac{\sigma \cdot 4,808\pi}{c^2} \frac{k^3 T^3}{h^3}. \quad (2.5.5)$$

Для заданных численных значений имеем

$$N_\sigma = \frac{4 \cdot 4,808 \cdot 3,14 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^3 \cdot (2 \cdot 10^3)^3}{(3 \cdot 10^8)^2 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3} = 4,9 \cdot 10^{25} \text{ с}^{-1}.$$

Для вычисления доли фотонов, приходящейся на видимую область, учтем в формуле (2.5.3), что $h\nu/kT \gg 1$. Тогда из (2.5.4) имеем

$$dN_\sigma = \sigma \frac{2\pi}{c^2} \frac{k^3 T^3}{h^3} \int_{x_u}^{x_0} x^2 e^{-x} dx, \quad (2.5.6)$$

где

$$x_u = \frac{hc}{kT\lambda_u} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 7,8 \cdot 10^{-7}} = 9,23,$$

$$x_0 = \frac{7,20 \cdot 10^{-6}}{3,9 \cdot 10^{-7}} = 18,46.$$

Вычисление интеграла дает

$$\int_{x_u}^{x_0} x^2 e^{-x} dx = -[e^{-x} (x^2 + 2x + 2)]_{9,23}^{18,46} = 0,88 \cdot 10^{-2}.$$

С помощью формулы (2.5.6) находим число фотонов в видимой области

$$dN_{\sigma} = \frac{4 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 14 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^3)^3}{(3 \cdot 10^8)^2 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3} \cdot 0,88 \cdot 10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1};$$

это несколько меньше чем 0,5% от общего числа фотонов.

Упражнения

- У.2.1. Точка плавления вольфрама лежит при 3300°C. Вычислить максимум спектрального распределения энергии при этой температуре как по шкале длин волн, так и по шкале частот.
- У.2.2. Для какого интервала температур максимум спектрального распределения энергии лежит в видимой части спектра ($3900 \cdot 10^{-10} \text{ м} < \lambda < 7800 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)?
- У.2.3. Чему равна температура поверхности Сириуса ($\lambda_{\text{макс}} = 2590 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)?
- У.2.4. Максимум солнечного спектра соответствует длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 4700 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (λ — шкала). Вычислить отсюда температуру солнечной поверхности (Солнце считать абсолютно черным телом).
- У.2.5. Рассчитано, что управляемый ядерный синтез будет идти при температуре 10⁷ К. Какой длине волны соответствует максимум плотности излучения?
- У.2.6. Чему равно число фотонов в 1 мм³ в поле излучения черной полости при 300 К?
- У.2.7. Чему равно давление света для излучения абсолютно черного тела с температурой 10⁶ К?
- У.2.8*. Четная периодическая функция $f(x) = 2x^2 - x^4$ определена в интервале $(-1, +1)$. Разложить ее в ряд Фурье и доказать таким способом соотношение:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}.$$

- У.2.9. Чему равна энергия, излучаемая в 1 ч пластиной из оксидированной меди площадью $A = 2 \text{ м}^2$ при 400 К? Поглощательная способность ϵ оксидированной меди составляет 0,72.
- У.2.10. Какая часть потока энергии, излучаемой пластиной площадью 10 м² при температуре 1500 К ($\epsilon = 0,8$), попадет на пластину ($\epsilon = 0,6$) площадью 20 м², которая наклонена под углом 45° к первой пластине и находится от нее на расстоянии 400 м в направлении, составляющем угол $\phi = 30^\circ$ с нормалью к поверхности излучателя (фиг. 50)?

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА И ФЕРМИ—ДИРАКА

Введение

Термодинамические величины в квантовой статистике вычисляются с помощью чисел заполнения, определяемых одним из соотношений

$$N_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \varepsilon_i/kT} \mp 1}, \quad dN = \frac{4\pi g V \rho^2 dp}{h^3 (e^{\alpha + \varepsilon(p)/kT} \mp 1)} \quad (3.1)$$

(верхний знак соответствует распределению Бозе—Эйнштейна, нижний—распределению Ферми—Дирака), и статистического веса соответствующих распределений. Согласно формуле (1.1.11), в случае статистики Бозе—Эйнштейна имеем

$$\ln W_{\text{БЭ}} = \sum_i (z_i \ln z_i - \sum_j Z_{ij} \ln Z_{ij}), \quad (3.2)$$

тогда как в случае статистики Ферми—Дирака, согласно (1.2.5):

$$\ln W_{\text{ФД}} = \sum_i [z_i \ln z_i - N_i \ln N_i - (z_i - N_i) \ln (z_i - N_i)]. \quad (3.3)$$

С помощью соотношения (1.1.14) из формулы (3.2) получим

$$\ln W_{\text{БЭ}} = \sum_i \left[z_i \ln z_i + \sum_j Z_{ij} (\alpha_j + \beta j \varepsilon_i - \gamma_i + 1) \right]. \quad (3.4)$$

Учитывая выражение (1.1.18) и дополнительные условия (1.1.6)—(1.1.9), запишем

$$\ln W_{\text{БЭ}} = - \sum_i z_i \ln (1 - e^{-\alpha - \varepsilon_i/kT}) + \alpha N + \frac{U}{kT}. \quad (3.5)$$

Число ячеек z_i или dz в фазовом объеме $\Delta\Phi_i$, или соответственно $d\Phi$ составляет, согласно формуле (1.1.3):

$$z_i = \frac{4\pi g V \rho_i^2 \Delta\rho_i}{h^3}, \quad \text{или } dz = \frac{4\pi g V \rho^2 dp}{h^3} = \frac{4\pi \sqrt{2} g V \mu^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{h^3}. \quad (3.6)$$

Переходя от суммирования к интегрированию, находим энтропию газа Бозе—Эйнштейна

$$\begin{aligned} S_{\text{БЭ}} &= k \ln W_{\text{БЭ}} = \\ &= - \frac{4 \sqrt{2} \pi g V k \mu^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln (1 - e^{-\alpha - \varepsilon/kT}) d\varepsilon + k\alpha N + \frac{U}{T}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Для распределения Ферми—Дирака из формулы (3.3) следует

$$\ln W_{\text{ФД}} = \sum_i \left(- z_i \ln \frac{z_i - N_i}{z_i} + N_i \ln \frac{z_i - N_i}{N_i} \right). \quad (3.8)$$

Подставим числа заполнения (3.1), тогда имеем

$$\ln W_{\text{Фд}} = \sum_i z_i \ln(1 + e^{-\alpha - \varepsilon_i/kT}) + \alpha N + \frac{U}{kT}. \quad (3.9)$$

Подставив сюда выражение (3.6) и заменив сумму интегралом, получим энтропию газа Ферми—Дирака

$$\begin{aligned} S_{\text{Фд}} &= k \ln W_{\text{Фд}} = \\ &= \frac{4 \sqrt{2} \pi g V k \mu^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 + e^{-\alpha - \varepsilon/kT}) d\varepsilon + \alpha N k + \frac{U}{T}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Свободная энергия $F = U - TS$ для обоих распределений описывается следующим общим выражением:

$$F = \pm \frac{4 \sqrt{2} \pi g V k \mu^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\alpha - \varepsilon/kT}) d\varepsilon - \alpha N k T. \quad (3.11)$$

Определенный интеграл в формуле (3.11) с помощью интегрирования по частям преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \mp e^{-\alpha - \varepsilon/kT}) d\varepsilon &= [\varepsilon^{3/2} \ln(1 \mp e^{-\alpha - \varepsilon/kT})]_0^{\infty} \mp \\ &\mp \frac{2}{3kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} \exp(-\alpha - \varepsilon/kT)}{1 \mp \exp(-\alpha - \varepsilon/kT)} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Произведя замену

$$t = \frac{\varepsilon}{kT}, \quad (3.13)$$

получим

$$F = \frac{8 \sqrt{2} \pi g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2} dt}{e^{\alpha+t} \mp 1} - \alpha N k T. \quad (3.14)$$

Для вычисления интеграла в выражении (3.14) лучше всего воспользоваться формулой (1.2.18) для $\alpha < 0$ и формулой (1.3.8) для $\alpha > 0$.

Множитель Лагранжа α находится из условия сохранения числа частиц. С помощью подстановки

$$t = \frac{p^2}{2\mu kT} \quad (3.15)$$

получим из формулы (3.1) следующее соотношение для его определения:

$$N = \frac{4\sqrt{2}\pi gV}{h^3} (\mu kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t} dt}{e^{\alpha+t} \mp 1}. \quad (3.16)$$

Внутреннюю энергию найдем из формул (3.1) и (3.6), интегрируя по всем энергиям с использованием подстановки (3.15):

$$U = \int_0^\infty \varepsilon dN = \frac{4\sqrt{2}\pi gV\mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt. \quad (3.17)$$

Давление в нерелятивистском случае проще всего получить из термодинамического соотношения, вытекающего из формул (5.3.11) или (5.1.7) гл. 2:

$$P = P_{\text{класс}} = \frac{2U}{3V}. \quad (3.18a)$$

В релятивистском случае при очень высоких температурах имеем

$$P = P_{\text{рел}} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (3.18b)$$

(см. задачи 3.1 и 3.5). Из формул (3.17) и (3.18a) для нерелятивистского случая находим

$$P = \frac{8\sqrt{2}\pi g\mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{3h^3} \int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt. \quad (3.18)$$

Пользуясь этим выражением, можно вычислить и остальные термодинамические функции H , G и т. д. квантовых систем. В частности, из формулы (3.14) получим, подставив давление по формуле (3.18) и разрешив относительно $-\alpha kT$:

$$-\alpha kT = \frac{F + PV}{N} = \frac{G}{N} = \mu_c. \quad (3.19)$$

Таким образом, множитель Лагранжа α и химический потенциал μ_c связаны соотношением

$$\alpha = -\frac{\mu_c}{kT}. \quad (3.20)$$

При выводе термодинамических величин для квантовых систем часто пользуются статистической суммой большого канонического ансамбля:

$$Z = \prod_i \sum_j e^{(\mu_c - \varepsilon_i)/kT} j Z_i \quad (3.21)$$

Здесь Z_i — число ячеек, соответствующих энергии ε_i , j — число заполнения одной ячейки. Суммируя по всем значениям $j=0, 1, \dots, \infty$ для статистики Бозе—Эйнштейна, $j=0, 1$ для статистики Ферми—Дирака, получим после логарифмирования

$$\ln Z = \sum_i Z_i \ln(1 \mp e^{(\mu_c - \varepsilon_i)/kT}) \mp 1. \quad (3.22)$$

Сравнивая с формулами (3.7) и (3.10) и учитывая (3.20), находим

$$kT \ln Z = -U + TS + N\mu_c = -F + G = PV \quad (3.23)$$

Для свободной энергии получим из (3.23) соотношение

$$F = -kT \ln Z + N\mu_c, \quad (3.24)$$

откуда можно получить связь между всеми остальными термодинамическими величинами.

Задачи

3.1. Внутренняя энергия, давление и удельная теплоемкость электронного газа

Вычислить внутреннюю энергию и давление электронного газа при абсолютном нуле температуры и при 300 К. Рассмотреть электронный газ, находящийся в медном бруске длиной $l=1$ м и сечением $A=1$ см². Какой вклад дают электроны в удельную теплоемкость?

Решение

В соответствии с формулами (3.16) и (1.2.22) определим множитель Лагранжа α из соотношения

$$N = \frac{\rho V}{\mu_A} = \frac{4 \sqrt{2\pi} g V}{h^3} (\mu kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t} dt}{e^{\alpha+t} + 1}. \quad (3.1.1)$$

Здесь μ_A — масса атома, μ — масса электрона, ρ — плотность вещества. Для вычисления определенного интеграла воспользуемся равенством (1.2.18). При достаточно большой величине $\delta = -\alpha$ входящим в это равенство рядом из

экспонент можно пренебречь. Тогда

$$N = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} gV \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} (-\alpha)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right). \quad (3.1.2)$$

В первом приближении из формулы (3.1.2) имеем

$$-\alpha_{(1)} = \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\mu kT}. \quad (3.1.3)$$

Подставляя в следующем приближении

$$-\alpha_{(2)} = -\alpha_{(1)} + \Delta \quad (3.1.4)$$

в формулу (3.1.3) и учитывая, что при достаточно низких температурах $-\alpha \gg 1$, находим

$$-\alpha = -\alpha_{(2)} = \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\mu kT} \left[1 - \frac{(\pi\mu kT)^2}{3h^4} \left(\frac{4\pi gV}{N} \right)^{4/3} \right]. \quad (3.1.5)$$

Согласно (3.14), свободная энергия электронов определяется выражением

$$F = - \frac{8\sqrt{2}\pi gV\mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t} + 1} dt - \alpha N kT. \quad (3.1.6)$$

Разложив определенный интеграл с помощью равенства (1.2.18) в ряд и подставив в выражение (3.1.5) для α , получим во втором приближении

$$F = \frac{3h^2}{10} \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{N}{\mu} \left[1 - \frac{5\pi^2}{3} \left(\frac{4\pi gV}{3N} \right)^{4/3} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} \right]. \quad (3.1.7)$$

Отсюда найдем давление

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{h^2}{5} \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{N}{\sqrt{\mu}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{3} \left(\frac{4\pi gV}{3N} \right)^{4/3} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} \right]. \quad (3.1.8)$$

Для внутренней энергии электронного газа в соответствии с (3.17) имеем выражение

$$U = \frac{4\sqrt{2}\pi gV\mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t} + 1} dt. \quad (3.1.9)$$

Вычисляя определенный интеграл с помощью разложения в ряд и используя формулу (3.1.5), находим

$$U = \frac{3h^2}{10} \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{N}{\mu} \left[1 + \frac{5\pi^2}{3} \left(\frac{4\pi gV}{3N} \right)^{4/3} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} \right]. \quad (3.1.10)$$

В итоге для электронов в *нерелятивистском* приближении получаем соотношение (3.18а)

$$P = \frac{2U}{3V}.$$

Из формулы (3.1.10) при $T=0$ находим нулевую энергию электронов

$$U_0 = \frac{3h^2}{10} \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{N}{\mu}. \quad (3.1.11)$$

Обычно для металлов удельную теплоемкость относят к 1 кг вещества. Для вклада электронов имеем

$$c_v = \frac{1}{V\rho} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 k^2 \mu}{h^2} \frac{N}{\rho V} \left(\frac{4\pi gV}{3N} \right)^{2/3} T. \quad (3.1.12)$$

В соответствии с тепловой теоремой Нернста теплоемкость c_v равна нулю при $T=0$ (см. § 5 настоящей главы). Подставив численные значения и учтя значения, приведенные в § 2, найдем нулевую энергию электронов

$$U_0 = \frac{3 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{10} \left(\frac{3,8,4 \cdot 10^{24}}{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \right)^{2/3} \frac{8,4 \cdot 10^{24}}{9,11 \cdot 10^{-31}} = 5,64 \cdot 10^6 \text{ Дж.} \quad (3.1.11a)$$

Зависящий от температуры член формулы (3.1.10) равен

$$\frac{5\pi^2}{3} \left(\frac{4\pi gV}{3N} \right)^{4/3} \frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} = \frac{5 \cdot (3,14)^2}{3} \left(\frac{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{3,8,4 \cdot 10^{24}} \right)^{4/3} \times \\ \times \left[\frac{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right]^2 = 5,6 \cdot 10^{-5}$$

При нагревании металлического бруска от абсолютного нуля до 300 К внутренняя энергия электронов изменяется на величину

$$\Delta U = U - U_0 = 5,6 \cdot 10^{-5} \cdot 5,64 \cdot 10^6 = 316 \text{ Дж.}$$

Согласно формулам (3.18) и (3.1.11), давление электронов при $T=0$ составляет

$$P_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2 \cdot 5,64 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 3,83 \cdot 10^5 \text{ ат.}$$

При нагревании до 300 К давление возрастает на величину

$$P - P_0 = 3,83 \cdot 10^5 \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} = 21,3 \text{ ат.}$$

Поскольку при $T=0$ как U_0 , так и P_0 положительны, значение химического потенциала при абсолютном нуле

$$\mu_{c0} = \frac{U_0 + P_0 V}{N} \quad (3.1.13)$$

во всяком случае отлично от нуля. Вклад электронов в удельную теплоемкость при $T=300$ К найдем по формуле (3.1.12)

$$c_v = \frac{3,14^2 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \frac{8,4 \cdot 10^{24}}{8,9 \cdot 10^3 \cdot 10^{-4}} \times \\ \times \left(\frac{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{3,8,4 \cdot 10^{24}} \right)^{2/3} 300 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Удельная теплоемкость меди составляет 0,093 ккал/(кг·К). На долю электронов приходится только

$$\frac{c_v}{c_{\text{Cu}}} = \frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{93 \cdot 10^{-3}} = 0,61\%.$$

3.2. Максимальная скорость электронов при абсолютном нуле

Вычислить максимальную скорость электронов в кристалле меди при абсолютном нуле температуры. Чему равна дебройлевская длина волны этих электронов?

Решение

При абсолютном нуле состояние электронного газа является *полностью вырожденным*: во всех квантовых состояниях от $p=0$ до $p=p_{\text{макс}}$ находится по одному электрону. Ячейки с большими импульсами остаются пустыми. Это является следствием теоремы Нернста (см. § 5). Интегрирование по всем квантовым состояниям в целиком заполненных шаровых слоях фазового пространства дает полное число электронов:

$$N = gV \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{p_{\text{макс}}} p^2 dp = \frac{4\pi gV p_{\text{макс}}^3}{3h^3}. \quad (3.2.1)$$

Отсюда находим максимальную скорость

$$v_{\text{макс}} = \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi gV} \frac{h}{\mu}}. \quad (3.2.2)$$

Для заданных чисел (используем значение N из задачи 1.2 настоящей главы) получаем

$$v_{\text{макс}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,4 \cdot 10^{24}}{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31}}} \text{ м/с} = 1570 \text{ км/с}.$$

Дебройлевская длина волны определяется из уравнения де Бройля:

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k}. \quad (3.2.3)$$

Здесь \vec{k} — волновой вектор. Его абсолютная величина $k = 2\pi/\lambda$ представляет собой волновое число. Тогда *длина волны де Бройля* равна

$$\lambda = \frac{h}{\mu v}. \quad (3.2.4)$$

Подставив в формулу (3.2.2) выражение (3.2.4), найдем длину волны де Бройля самых быстрых электронов

$$\lambda_{\text{мин}} = \lambda_{v_{\text{макс}}} = \sqrt[3]{\frac{4\pi gV}{3N}}. \quad (3.2.5)$$

Видно, что длина волны де Бройля и среднее расстояние между электронами являются величинами одного порядка, из чего следует необходимость применения квантовой статистики. Подставляя численные значения, получаем

$$\lambda_{\text{мин}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 8,4 \cdot 10^{24}}} = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Замечание. При этих расчетах мы не учитывали отличия эффективной массы от массы покоя электрона.

3.3*. Термоэлектронная эмиссия (эффект Ричардсона)

Никелевый электрод нагрет до $T = 1600 \text{ К}$. Чему равен ток электронов, испускаемых поверхностью $\Delta A = 10^{-4} \text{ м}^2 = 1 \text{ см}^2$?

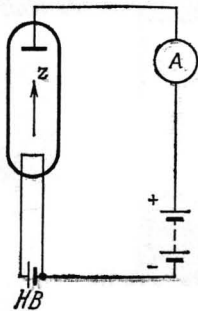
Решение

Выберем в качестве оси z направление нормали к поверхности металла (фиг. 52). Согласно статистической модели, использованной в гл. 2, § 5 для

оценки давления, из всех частиц с компонентой скорости v_z с выделенной площадью 1 м^2 столкнутся за 1 с только те, которые окажутся в объеме $|v_z| \cdot 1 \text{ м}^3$ (v_z — в м/с). Проинтегрировав по всем направлениям импульса и умножив на элементарный заряд, получим плотность тока эмиттированных электронов

$$j = e \int v_z dN = \frac{e}{\mu} \int p_z dN, \quad (3.3.1)$$

где dN — дифференциал числа частиц в объеме $V = 1 \text{ м}^3$.



Фиг. 52. Схема наблюдения термоэлектронной эмиссии (НВ — батарея накала термокатода).

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести цилиндрические координаты и разбить пространство импульсов на элементы объема

$$dp_x dp_y dp_z = dp_r p_r d\varphi dp_z. \quad (3.3.2)$$

Считая $V = 1 \text{ м}^3$, находим число ячеек в фазовом объеме $\Delta\Phi_i$:

$$z_i = \frac{g}{h^3} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{g p_r}{h^3} \Delta p_z \Delta p_r \Delta\varphi. \quad (3.3.3)$$

Энергия электронов в цилиндрической системе координат записывается в виде

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} = \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu}. \quad (3.3.4)$$

Переходя к непрерывному распределению, с помощью этих соотношений в соответствии с формулой (1.2.10) имеем для чисел заполнения

$$dN = \frac{g}{h^3} \frac{p_r p_z dp_r dp_z d\varphi}{\exp\left(\alpha + \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) + 1}. \quad (3.3.5)$$

Предположим, что только те электроны, у которых z -компонента импульса удовлетворяет условию

$$p_z \geq p_0, \quad (3.3.6)$$

могут выйти из металла. Тогда для плотности тока получим

$$j = \frac{eg}{\mu h^3} \int_0^\infty \int_{p_0}^\infty \int_0^{2\pi} \frac{p_r p_z dp_r dp_z d\varphi}{\exp\left(\alpha + \frac{p_r^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) + 1}. \quad (3.3.7)$$

Внутренний интеграл по dp_z равен 2π . Для интегрирования по dp_z произведем подстановку:

$$\exp\left(\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) = y, \quad \exp\left(\frac{p_0^2}{2\mu kT}\right) = y_0, \quad \exp\left(\alpha + \frac{p_r^2}{2\mu kT}\right) = c. \quad (3.3.8)$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^{\infty} \frac{p_z dp_z}{c \exp\left(\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) + 1} &= \mu kT \int_{y_0}^{\infty} \frac{dy}{y(cy + 1)} = \\ &= \mu kT \ln\left(\frac{1}{cy_0} + 1\right) = \mu kT \ln\left[\exp\left(-\alpha - \frac{p_0^2 + p_r^2}{2\mu kT}\right) + 1\right]. \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Интегрирование по частям дает для оставшегося интеграла

$$j = \frac{\pi g e}{h^3 \mu} \int_0^{\infty} \frac{p_r^3 dp_r}{\exp\left(\alpha + \frac{p_0^2 + p_r^2}{2\mu kT}\right) + 1}. \quad (3.3.10)$$

Назовем энергетический барьер, который должны преодолеть электроны для выхода из металла

$$-E_{\text{пот}} = \frac{p_0^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2} v_0^2 = W_a, \quad (3.3.11)$$

внешней работой выхода. Химический потенциал

$$\mu_c = -\alpha kT = W_i \quad (3.3.12)$$

назовем внутренней работой выхода.

Во всех процессах, связанных с внешней эмиссией электронов, основное значение имеет эффективная работа выхода $W_a - W_i$. Она слабо зависит как от геометрии поверхности, так и от физических процессов, приводящих к испусканию электронов (см. табл. П. XIX и табл. 29)¹⁾. Для определения эффективной работы выхода $W_a - W_i$ можно воспользоваться одним из эффектов, перечисленных в табл. 29 (см. задачу 3.4). Для измерения только внеш-

Таблица 29

Эффективная работа выхода (эВ) для различных металлов с гладкой поверхностью, найденная с помощью разных методов

| | Va | Pt | Th | W |
|--------------------------|-----|-----|------|-----|
| Термоэлектронная эмиссия | 2,1 | 5,3 | 3,35 | 4,5 |
| Фотоэмиссия | 2,5 | 6,4 | 3,5 | 4,6 |
| Автоэлектронная эмиссия | 2,4 | 5,4 | 3,35 | 4,4 |

¹⁾ Однако она может сильно зависеть от кристаллографических индексов эмиттирующей поверхности. Например, для вольфрама работы выхода для различных граней отличаются на 0,8 эВ.—Прим. ред.

ней работы выхода можно воспользоваться, например, методом Дэвиссона и Джермера, т. е. исследовать отклонение электронного луча при прохождении через кристаллическую решетку¹⁾.

Подставляя

$$\frac{p_r^2}{2\mu kT} = t. \quad (3.3.13)$$

и учитывая выражения (3.3.11) и (3.3.12), получаем из формулы (3.3.10)

$$j = \frac{2\pi e g \mu k^2 T^2}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{t dt}{\exp\left(t + \frac{W_a - W_i}{kT}\right) + 1}. \quad (3.3.14)$$

Внешняя работа выхода W_a больше внутренней. Обратимся поэтому к формуле (1.3.6). Предполагая, что

$$e^{(W_a - W_i)/kT} \gg 1, \quad (3.3.15)$$

можно ограничиться первым членом разложения в ряд. Тогда формула (3.3.14) приводит в первом приближении к следующему выражению для термоэлектронной эмиссии, выведенному Ричардсоном:

$$j = \frac{2\pi e g}{h^3} \mu k^2 T^2 e^{-(W_a - W_i)/kT}. \quad (3.3.16)$$

В соответствии с формулами (3.1.3) и (3.1.11) внутренняя работа выхода связана с энергией основного состояния U_0 и давлением P_0 при $T=0$ следующим образом:

$$W_i = -\alpha kT = \left(\frac{3N}{4\pi gV}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2\mu} = \frac{5}{3} \frac{U_0}{N} = \frac{5}{2} \frac{P_0 V}{N}. \quad (3.3.17)$$

($V=1$ м³, N —число частиц в 1 м³, $N/V = \rho/\mu_A$).

Найдем численное значение W_i :

$$W_i = \frac{(3 \cdot 8,8 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26})^{2/3} (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{(4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 58,7)^{2/3} \cdot 2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}} = 7,3 \text{ эВ.}$$

Более точные исследования дают $W_i = 11,7$ эВ, $W_a = 16,0$ эВ²⁾. Эффективная работа выхода для никеля при термоэлектронной эмиссии равна $W_a - W_i = 4,3$ эВ. Тогда плотность тока, отнесенная к $\Delta A = 1$ см² = 10^{-4} м², согласно формуле (3.3.16), есть

$$j = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2}{(6,63 \cdot 10^{-34})^3} 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^2 \cdot 1600^2 \times \\ \times 10^{-4} \exp\left[-\frac{(16 - 11,7) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1600}\right] = 9 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2.$$

¹⁾ См. [12], п. 6.1.

²⁾ Формулы (3.3.17) имеют смысл только для сильно упрощенной модели металла, в которой не учитываются кулоновское взаимодействие между электронами и другие факторы. Для реальных металлов следует говорить лишь о непосредственно наблюдаемой величине—эффективной работе выхода.—
Прим. ред.

Для экспериментальной проверки этого закона удобно использовать логарифмический масштаб для плотности тока. Тогда из формулы (3.3.16) имеем

$$\ln \frac{j}{T^2} = C_1 - \frac{C_2}{T}, \quad (3.3.18)$$

т. е. зависимость $\ln(j/T^2)$ от $1/T$ изображается прямой линией.

3.4*. Измерение работы выхода по Фаулеру с помощью фотоэмиссии

Согласно Фаулеру, для определения работы выхода вольфрама, покрытого тонким слоем окиси бария, измеряется ток электронов, вылетающих из металла под действием света различной частоты при разных температурах. При этом интенсивность падающего света все время поддерживается постоянной. Экспериментальные результаты приведены в табл. 30. Значения тока отнесены к току эмиттированных электронов, создаваемых светом с частотой $\nu = \nu_0 = 4,663 \cdot 10^{14}$ Гц при температуре $T = T_0 = 300$ К. Найти из приведенных данных работу выхода.

Таблица 30

Ток фотоэмиссии из вольфрама, покрытого окисью бария, при $T = 300$ К для различных частот света

| $\nu, 10^{14}$ Гц | i/i_0 | $\nu, 10^{14}$ Гц | i/i_0 |
|-------------------|---------|-------------------|---------|
| 4,423 | 0,030 | 4,723 | 1,96 |
| 4,477 | 0,070 | 4,783 | 3,42 |
| 4,543 | 0,194 | 4,888 | 7,35 |
| 4,603 | 0,460 | 5,003 | 12,9 |
| 4,663 | 1,000 | 5,128 | 22,1 |

Решение

Обратимся к задаче 3.3 и будем считать электроны в металле идеальным газом Ферми. Геометрические условия соответствуют фиг. 52. Как постулировано Эйнштейном, под действием света металл могут покинуть только те электроны, для которых справедливо соотношение

$$h\nu + \frac{p_z^2}{2\mu} \geq W_a, \quad \text{или} \quad p_z \geq p_0 = \sqrt{2\mu(W_a - h\nu)}. \quad (3.4.1)$$

Это соотношение следует использовать вместо формулы (3.3.6). Величину (3.3.11) для фотоэмиссии нужно заменить величиной, найденной по формуле (3.4.1):

$$\frac{p_0^2}{2\mu} = W_a \rightarrow \frac{2\mu(W_a - h\nu)}{2\mu} = W_a - h\nu. \quad (3.4.2)$$

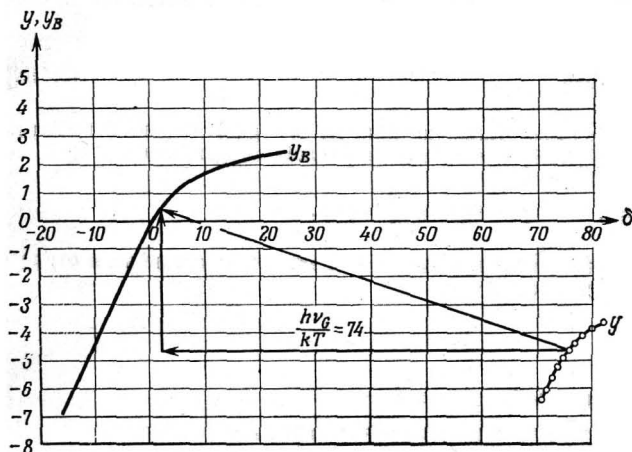
Плотность тока j электронов, вылетающих под действием света с частотой ν , найдем по формуле (3.3.14)

$$j = A \frac{2\pi g e \mu k^2 T^2}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{t dt}{\exp\left(t + \frac{W_a - W_i - h\nu}{kT}\right) + 1}. \quad (3.4.3)$$

Здесь A — постоянная, зависящая от интенсивности падающего света и от вероятности освобождения электрона одним фотоном. Далее положим

$$A_0 = \frac{2\pi g e \mu k^2}{h^3} A, \quad h\nu_G = W_a - W_i, \quad \delta = \frac{h(\nu - \nu_G)}{kT}. \quad (3.4.4)$$

Здесь ν_G — граничная частота. В отличие от предыдущей задачи при вычислении интеграла (3.4.3) нельзя ограничиться только первым членом разложе-



Фиг. 53. К определению эффективной работы выхода $W_a - W_i = h\nu_G$.

ния. Естественно использовать для $\nu \leq \nu_G$ и, следовательно, $\delta \leq 0$ формулу (1.3.8), а для $\nu \geq \nu_G$ или $\delta \geq 0$ — формулу (1.2.18). Объединив результаты, имеем

$$j = A_0 T^2 \Phi(\delta), \quad (3.4.5)$$

где

$$\Phi(\delta) = \begin{cases} e^\delta - \frac{e^{2\delta}}{4} + \frac{e^{3\delta}}{9} \mp \dots, & \delta \leq 0, \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{4} + \frac{e^{-3\delta}}{9} \mp \dots \right), & \delta \geq 0. \end{cases} \quad (3.4.6)$$

Для определения работы выхода и граничной частоты рассмотрим сначала (фиг. 53) график функции

$$y_B = \lg \Phi(\delta). \quad (3.4.7)$$

С помощью приведенных в табл. 30 экспериментальных значений отношения

$$\frac{j}{j_0} = \frac{j(h\nu/kT)}{j(h\nu_0/kT_0)} \quad (3.4.8)$$

составим функцию

$$y = \lg \frac{j}{j_0 T^2} \quad (3.4.9)$$

и на том же графике изобразим полученные значения как функцию независимой переменной

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad (3.4.10)$$

(фиг. 53). Согласно формулам (3.4.5), (3.4.9) и (3.4.10), полученная кривая описывается уравнением

$$y = \lg \frac{A_0}{j_0} + \lg \Phi(x). \quad (3.4.11)$$

Отсюда видно, что экспериментальную кривую $y = y(x)$ можно совместить с теоретической кривой (3.4.7) с помощью параллельного переноса

$$x \rightarrow x - \frac{h\nu_G}{kT} = \delta, \quad y \rightarrow y - \lg \frac{A_0}{j_0} = y_B.$$

При заданных численных значениях имеем для величины смещения в отрицательном направлении оси абсцисс

$$\frac{h\nu_G}{kT} = 74.$$

Отсюда получаем искомую работу выхода

$$\begin{aligned} h\nu_G &= W_a - W_i = 74 \text{ кТ} = 74 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ Дж} = \\ &= \frac{74 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,91 \text{ эВ} \end{aligned}$$

и граничную частоту

$$\nu_G = \frac{74kT}{h} = \frac{74 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 4,63 \cdot 10^{14} \text{ Гц.}$$

3.5. Релятивистский предельный случай вырожденного электронного газа

В звезде большой плотности электронная плотность $N/V = 10^{42} \text{ м}^{-3}$, температура $T = 10^{11} \text{ К}$. Найти вклад электронов в удельную теплоемкость. Чему равно давление электронов?

Решение

Предположим, что кинетическая энергия электронов велика по сравнению с их энергией покоя, и запишем для энергии электронов

$$\varepsilon = cp. \quad (3.5.1)$$

Тогда имеем из формул (3.1) и (3.17) соответственно

$$N = \frac{4\pi gV}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\alpha + \varepsilon/kT} + 1}, \quad (3.5.2)$$

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon dN = \frac{4\pi gV}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\alpha + \varepsilon/kT} + 1}. \quad (3.5.3)$$

Давление найдем из выражений (3.22) и (3.23):

$$PV = \frac{4\pi gVkT}{h^3 c^3} \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-\alpha - \varepsilon/kT}) \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{4\pi gV}{3c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\alpha + \varepsilon/kT} + 1}. \quad (3.5.4)$$

Сравнение с формулой (3.5.3) показывает, что в ультрарелятивистском случае $p^2 \gg \mu_0^2 c^2$ справедливо соотношение

$$P = \frac{U}{3V}. \quad (3.5.5)$$

С помощью подстановки $\varepsilon = kTt$ из формул (3.5.2) и (3.5.3) получим

$$N = \frac{4\pi gVk^3 T^3}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^2 dt}{e^{\alpha + t} + 1}, \quad (3.5.6)$$

$$U = \frac{4\pi gVk^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^3 dt}{e^{\alpha + t} + 1}. \quad (3.5.7)$$

Используя соотношение (1.3.8), находим

$$N = \frac{4\pi gVk^3 T^3}{c^3 h^3} \left[\frac{(-\alpha)^3}{3} + \frac{\pi^2}{3} (-\alpha) + \dots \right], \quad (3.5.8)$$

$$U = \frac{4\pi gVk^4 T^4}{c^3 h^3} \left[\frac{(-\alpha)^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} (-\alpha)^2 + \dots \right]. \quad (3.5.9)$$

Главный член ряда (3.5.8) дает в первом приближении

$$-\alpha = \frac{ch}{kT} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi gV}}. \quad (3.5.10)$$

и в численном виде

$$-\alpha = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{11}} \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{42}}{4 \cdot 3,14 \cdot 2}} = 7,1.$$

По формуле (3.5.9) определим внутреннюю энергию (в единице объема):

$$U = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{11})^4}{(3 \cdot 10^8 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34})^3} \left(\frac{7,1^4}{4} + \frac{\pi^2}{2} 7,1^2 + \dots \right) = 1,0 \cdot 10^{31} \text{ Дж.}$$

Энергия покоя равна

$$U_0 = N\mu_0 c^2 = 10^{42} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} (3 \cdot 10^8)^2 = 8,2 \cdot 10^{28} \text{ Дж,}$$

т. е. ее можно в первом приближении считать малой по сравнению с внутренней энергией.

Давление электронов, согласно формуле (3.5.5), составляет

$$P = \frac{1,0 \cdot 10^{31}}{3} \text{ Н/м}^2 = 3,5 \cdot 10^{25} \text{ ат.}$$

Для определения удельной теплоемкости нужно привлечь второй член формулы (3.5.9). Тогда имеем

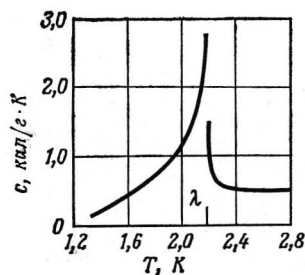
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^3 g k^2}{ch} \left(\frac{3N}{4\pi g V} \right)^{2/3}. \quad (3.5.11)$$

При заданных значениях получим в расчете на 1 м^3 :

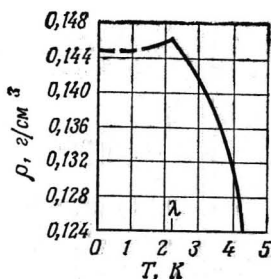
$$c_v = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ ккал/м}^3 \cdot \text{К.}$$

3.6*. Конденсация Бозе — Эйнштейна (λ -точка гелия)

Жидкий гелий обнаруживает вблизи абсолютного нуля ряд замечательных свойств. Удельная теплоемкость увеличивается от $0,14 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$ при $1,32 \text{ К}$ до максимального значения, превышающего $3 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$ при $2,19 \text{ К}$, а затем снова падает в узком температурном интервале в $0,002 \text{ К}$ почти до $0,5 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}$ (λ -кривая удельной теплоемкости, изображенная на фиг. 54). Точно так же



Фиг. 54. Удельная теплоемкость гелия вблизи абсолютного нуля. (По работе [9].)



Фиг. 55. Плотности жидкого гелия вблизи абсолютного нуля. (По работе [9].)

при повышении температуры от 0 К плотность жидкости растет до λ -точки и резко уменьшается после нее (фиг. 55), тогда как электро- и теплопроводность изменяется после λ -точки примерно в 10^6 раз. При $T < 2,19 \text{ К}$ жидкость проявляет свойство *сверхтекучести*, т. е. обладает исчезающе малой вязкостью; в частности из узкого капилляра она вытекает быстрее, чем газ. При ламинарном течении одновременно существуют потоки двух типов: во-первых, сверхтекучий поток, не зависящий от давления и практически не имеющий вязкости, во-вторых, поток, обычным образом зависящий от перепада давлений и от геометрических размеров.

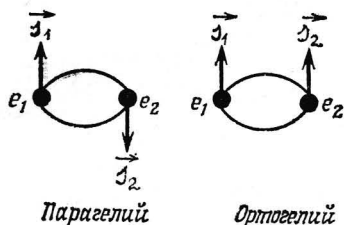
Качественное объяснение этого фазового перехода второго рода впервые дали Лондон и Тисса, которые исходили из модели *идеального газа Бозе — Эйнштейна*.

Исследовать для идеального газа Бозе — Эйнштейна распределение по импульсам $p > 0$ и $p = 0$. При какой температуре $T_{\text{БЭ}}$ наступает вырождение частиц по импульсам $p = 0$ (конденсация Бозе — Эйнштейна)? Найти зависи-

мость доли вырожденных частиц от температуры. Определить, чему равна плотность газа Бозе—Эйнштейна, если идентифицировать температуру λ -точки $T=2,19$ К с температурой конденсации Бозе—Эйнштейна? Найти долю конденсированных атомов при $T=2$ К.

Решение

Существует две модификации гелия, отличающиеся значением полного спина орбитальных электронов. У *парагелия* электронные спины направлены навстречу друг другу, у *ортогелия* спины направлены в одну сторону (фиг. 56). Соответственно спиновое квантовое число n_s для парагелия равно



Фиг. 56. Спиновые состояния пара- и ортогелия.

нулю, а кратность вырождения $g=2n_s+1=1$. Для ортогелия спиновое квантовое число равно единице, кратность вырождения $g=2n_s+1=2\cdot 1+1=3$ ¹⁾.

Для упрощения отождествим жидкий гелий в парасостоянии с идеальным газом Бозе—Эйнштейна. Пусть в объеме V содержится N частиц. Число частиц в состоянии с наименьшей энергией $\varepsilon_0=0$ и импульсом $p_0=0$ положим равным N_0 . Число прочих частиц ($p_i > 0$) обозначим через $N_{p_i > 0}$.

Согласно формуле (1.1.24), полное число частиц с импульсом $p_i > 0$ составляет

$$N_{p_i > 0} = \frac{4\pi g V}{h^3} \sum_i \frac{p_i^2 \Delta p_i}{e^{\alpha + \varepsilon_i/kT} - 1}. \quad (3.6.1)$$

Переходя от суммирования к интегрированию, можно написать

$$N_{p_i > 0} = \frac{4 \sqrt{2\pi} g V}{h^3} (\mu kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{t} dt}{e^{\alpha+t} - 1}. \quad (3.6.2)$$

В интегральной формуле (3.6.2) состояния с $p=0$, или $t=0$, не учитываются, поскольку в числителе подынтегрального выражения стоит \sqrt{t} .

Функцию вырождения в (3.6.2) в соответствии с формулой (1.3.6) представим в виде

$$F_-(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{t} \sum_{m=0}^\infty e^{-(m+1)(\alpha+t)} dt, \quad (3.6.3)$$

¹⁾ В отличие от парасостояния ортосостояние атома гелия—возбужденное.— *Прим. ред.*

откуда после подстановки $x = (m+1)t$ имеем

$$F_-(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-(m+1)\alpha}}{(m+1)^{3/2}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-(m+1)\alpha}}{(m+1)^{3/2}}. \quad (3.6.4)$$

Сумма (3.6.4) сходится только при

$$\alpha = -\frac{\mu_c}{kT} \geq 0. \quad (3.6.5)$$

Это означает, что химический потенциал μ_c бозонов не может быть положительным. Функция (3.6.4) имеет наибольшую величину при $\alpha=0$ и равна в этом случае частному значению ζ -функции Римана

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)^{3/2}} = 2,612. \quad (3.6.6)$$

В результате получаем

$$N_{p_i > 0} \leq 2,612 \frac{gV}{h^3} (2\pi\mu kT)^{3/2} = N_{\text{макс}}(T). \quad (3.6.7)$$

Таким образом, число бозонов с импульсом больше нуля ограничено. При понижении абсолютной температуры, согласно формуле (3.6.7), уменьшается и $N_{\text{макс}}(T)$. Оставшаяся часть бозонов

$$N_0(T) = N - N_{\text{макс}}(T) \quad (3.6.8)$$

накапливается на энергетическом уровне $\varepsilon_0=0$. Этот процесс называется конденсацией Бозе—Эйнштейна.

Согласно формуле (3.6.8), конденсация Бозе—Эйнштейна возможна лишь при условии

$$N_{\text{макс}}(T) \leq N. \quad (3.6.9)$$

Следовательно, она происходит при уменьшении температуры до некоторой величины $T_{\text{БЭ}}$, зависящей от концентрации частиц N/V и определяемой равенством

$$2,612 \frac{g}{h^3} (2\pi\mu kT_{\text{БЭ}})^{3/2} = \frac{N}{V}, \quad (3.6.10a)$$

или соответственно

$$T_{\text{БЭ}} = 0,0839 \frac{h^2}{\mu k} \left(\frac{N}{gV} \right)^{2/3}. \quad (3.6.10)$$

При $T < T_{\text{БЭ}}$ из формул (3.6.7) и (3.6.10) находим число частиц с импульсом $p > 0$

$$N_{p > 0} = N \left(\frac{T}{T_{\text{БЭ}}} \right)^{3/2}. \quad (3.6.11)$$

Число конденсированных частиц с $\varepsilon_0=0$ равно

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{БЭ}}} \right)^{3/2} \right]. \quad (3.6.12)$$

Ниже температуры Бозе—Эйнштейна (называемой также критической) химический потенциал μ_c газа Бозе—Эйнштейна равен нулю.

Концентрацию N/V при заданной температуре $T_{БЭ} = T_\lambda = 2,19 \text{ К}$ найдем из формулы (3.6.10а)

$$\frac{N}{V} = \frac{2,612 \cdot (2 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2,19)^{3/2}}{(6,02 \cdot 10^{26})^{3/2} \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3} = 1,28 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Отсюда получим плотность

$$\rho = \mu \frac{N}{V} = 1,28 \cdot 10^{28} \frac{4}{6,02 \cdot 10^{26}} \text{ кг/м}^3 = 0,085 \text{ г/см}^3.$$

По порядку величины она совпадает с экспериментальным значением (фиг. 55). Доля конденсированных частиц при $T = 2 \text{ К}$ составляет

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{2}{2,19} \right)^{3/2} = 1 - 0,873 = 0,127.$$

При температуре, лежащей всего на $0,19 \text{ К}$ ниже температуры Бозе—Эйнштейна $T_{БЭ} = 2,19 \text{ К}$, более $1/8$ всех частиц Бозе—Эйнштейна находятся на уровне $\varepsilon_0 = 0$. Таким образом, ниже точки фазового перехода конденсация Бозе—Эйнштейна происходит сравнительно быстро.

3.7*. Термодинамические величины газа Бозе—Эйнштейна вблизи критической температуры

Определить внутреннюю энергию, давление и энтропию газа Бозе—Эйнштейна вблизи критической температуры $T_{БЭ}$. Исследовать поведение удельной теплоемкости $C_v(T)$. Чему равна удельная теплоемкость парагелия с плотностью $N/V = 1,28 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и объемом $V = 1 \text{ см}^3$ при температуре: а) $T = T_{БЭ} = 2,19 \text{ К}$, б) $T = 2 \text{ К}$, в) $T = 2,4 \text{ К}$?

Решение

Исследуем сначала состояние при $T < T_{БЭ}$, для которого множитель Лагранжа α и химический потенциал равны нулю. Внутреннюю энергию найдем по формуле (3.17)

$$U = \frac{4 \sqrt{2} \pi g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^t - 1} dt. \quad (3.7.1)$$

Вычисление интеграла дает

$$\int_0^\infty \frac{t^{3/2}}{e^t - 1} dt = \int_0^\infty \sum_{m=0}^\infty t^{3/2} e^{-(m+1)t} dt = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3 \sqrt{\pi}}{4} 1,341. \quad (3.7.2)$$

Следовательно,

$$U = \frac{31,7 g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \quad (3.7.3)$$

Отсюда получим давление при температуре ниже $T_{\text{БЭ}}$:

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{21,1 g \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3}. \quad (3.7.4)$$

Оно зависит только от температуры T , но не от плотности числа частиц N/V . Это — результат конденсации Бозе—Эйнштейна. Поскольку величины U , P и $\mu_c = 0$ известны, энтропия S определяется по соотношению:

$$S = \frac{U + PV - G}{T} = \frac{U + PV - N\mu_c}{T}. \quad (3.7.5)$$

Удельную теплоемкость находим из формулы (3.7.3)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{79,2 g V k^{5/2} (\mu T)^{3/2}}{h^3} = \frac{5}{2} \frac{U}{T}. \quad (3.7.6)$$

Чтобы вычислить внутреннюю (поступательную) энергию газа Бозе—Эйнштейна в области чуть выше температуры $T_{\text{БЭ}}$, рассмотрим число частиц N как функцию множителя Лагранжа α и температуры T . В соответствии с (3.16) запишем

$$N = N(\alpha, T) = N(0, T) + \frac{4\sqrt{2}\pi g V}{h^3} (\mu k T)^{3/2} \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} - 1} - \frac{\sqrt{t}}{e^t - 1} \right) dt. \quad (3.7.7)$$

Величина $N(0, T)$ идентична величине, определяемой выражением (3.6.7):

$$N(0, T) = N_{\text{макс}}(T) = 2,612 \frac{gV}{h^3} (2\pi\mu k T)^{3/2} = N_{\text{макс}}(T_{\text{БЭ}}) \left(\frac{T}{T_{\text{БЭ}}} \right)^{3/2}. \quad (3.7.8)$$

Основной вклад в определенный интеграл дают малые значения t . Поэтому можно приближенно написать

$$J = \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{e^{\alpha+t} - 1} - \frac{\sqrt{t}}{e^t - 1} \right) dt = \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{t}}{\alpha+t} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right) dt = - \int_0^\infty \frac{\alpha dt}{(\alpha+t) \sqrt{t}}.$$

Производя замену $\sqrt{t} = y$, получаем

$$J = - \int_0^\infty \frac{2\alpha dy}{\alpha + y^2} = -2\sqrt{\alpha} \left[\arctg \frac{y}{\sqrt{\alpha}} \right]_0^\infty = -\pi \sqrt{\alpha}. \quad (3.7.9)$$

Подставляя этот результат в соотношение (3.7.7) и разрешая относительно α , находим

$$\alpha = \frac{h^6 [N - N_{\text{макс}}(T)]^2}{32\pi^4 g^2 V^2 (\mu k T)^3}, \quad \mu_c = \frac{-h^6 [N - N_{\text{макс}}(T)]^2}{32\pi^4 \mu^3 (gV k T)^2}. \quad (3.7.10)$$

Затем химический потенциал можно вычислить по точкам. Его ход показан на фиг. 57.

Внутреннюю энергию приближенно определим с помощью выражения

$$U(\alpha, T) = U(0, T) + \alpha \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0}. \quad (3.7.11)$$

Из формулы (3.17) находим

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = - \frac{4 \sqrt{2} \pi g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2} e^{\alpha+t}}{(e^{\alpha+t} - 1)^2} dt. \quad (3.7.12)$$

Интегрирование по частям дает при $\alpha = 0$

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{3/2} e^t}{(e^t - 1)^2} dt = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} \frac{t^{1/2}}{e^t - 1} dt.$$

Применим при интегрировании формулу (1.3.8); тогда имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = - \frac{3}{2} N_{\text{макс}} kT, \quad (3.7.13)$$

а затем по формулам (3.7.11), (3.7.3) и (3.7.10) определяем

$$U = \frac{31,7 g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} - 0,0198 \frac{h^3 [N_{\text{макс}}(T) - N]^2}{g V \mu^{3/2} \sqrt{kT}}, \quad (3.7.14)$$

$$P = \frac{2U}{3V} = 21,1 \frac{g \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} - 0,0132 \frac{h^3 [N_{\text{макс}}(T) - N]^2}{g V^2 \mu^{3/2} \sqrt{kT}}. \quad (3.7.15)$$

Для удельной теплоемкости одноатомного газа Бозе—Эйнштейна в объеме V получим по формуле (3.7.14)

$$C_v = \frac{79,2 g V k^{5/2} (\mu T)^{3/2}}{h^3} - \frac{9,90 \cdot 10^{-3} h^3 (N_{\text{макс}} - N)}{g V \mu^{3/2} \sqrt{kT^3}} \left(4T \frac{dN_{\text{макс}}}{dT} - N_{\text{макс}} + N \right), \quad (3.7.16)$$

где, согласно формуле (3.7.8),

$$\frac{dN_{\text{макс}}}{dT} = 61,7 \frac{gV}{h^3} (\mu k)^{3/2} T^{1/2}. \quad (3.7.16a)$$

В точке $T = T_{\text{БЭ}}$ имеем $N_{\text{макс}}(T_{\text{БЭ}}) = N$. Поэтому дополнительный член, по-



Фиг. 57. Химический потенциал μ_c идеального газа Бозе—Эйнштейна. (По работе [15].)

являющийся при $T \geq T_{\text{БЭ}}$, при температуре Бозе—Эйнштейна равен нулю, т. е. удельная теплоемкость при $T = T_{\text{БЭ}}$ непрерывна.

Подставив в формулу (3.7.16) выражение (3.6.10) для $T = T_{\text{БЭ}}$, найдем удельную теплоемкость

$$C_v(T_{\text{БЭ}}) = \sqrt{0,0839^3} 79,2 N k = 1,92 N k. \quad (3.7.17)$$

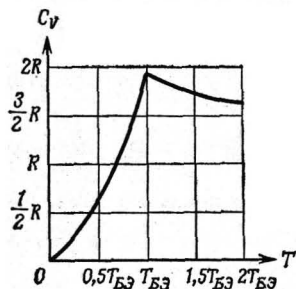
Она оказывается больше, чем для классического идеального газа из одноатомных молекул. Из формул (3.7.6) и (3.7.16) видно, что при повышении температуры удельная теплоемкость возрастает вплоть до температуры Бозе—Эйнштейна $T_{\text{БЭ}}$. Чтобы исследовать поведение C_v при температуре выше критической, продифференцируем ее по T . Производную слева в точке $T_{\text{БЭ}}$ найдем по формуле (3.7.6)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\text{БЭ}}-0} = \frac{118,8 g V \mu^{3/2} k^{5/2} T_{\text{БЭ}}^{1/2}}{h^3} > 0. \quad (3.7.18)$$

Для производной справа имеем, учитывая, что $N_{\text{макс}}(T_{\text{БЭ}}) = N$,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\text{БЭ}}+0} &= \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_{T_{\text{БЭ}}-0} - \frac{150,8 g V \mu^{3/2} k^{5/2} T_{\text{БЭ}}^{1/2}}{h^3} = \\ &= - \frac{32 g V \mu^{3/2} k^{5/2} T_{\text{БЭ}}^{1/2}}{h^3} < 0. \end{aligned} \quad (3.7.19)$$

Таким образом, первая производная удельной теплоемкости при $T = T_{\text{БЭ}}$ испытывает скачок. При повышении температуры от нуля теплоемкость C_v возрастает, достигая при $T = T_{\text{БЭ}}$ наибольшего значения, не являющегося,



Фиг. 58. Удельная теплоемкость идеального газа Бозе—Эйнштейна. (По работе [15].)

однако, экстремумом. При дальнейшем повышении температуры удельная теплоемкость падает (фиг. 58). Для численного расчета вернемся к идеальному газу. Его удельная теплоемкость

$$\begin{aligned} C_{v \text{ ид}} &= \frac{3}{2} N k = \frac{3}{2} \cdot 1,28 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-6} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 0,239 \cdot 10^{-3} = \\ &= 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/К.} \end{aligned}$$

Удельная теплоемкость бозонов в точке перехода $T_{\text{БЭ}} = 2,19 \text{ К}$, согласно формуле (3.7.17), есть

$$C_v(T_{\text{БЭ}}) = C_{v \text{ ид}} \frac{1,92}{1,50} = 8,11 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/К,}$$

и в расчете на $m = 1 \text{ г}$

$$c_v(T_{\text{БЭ}}) = \frac{C_v}{\rho} = \frac{8,11 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{0,085} = 0,954 \text{ кал/(г \cdot К).}$$

Из формул (3.7.8), (3.7.6) и (3.7.3) получим для $T = 2 \text{ К}$

$$C_v(2 \text{ К}) = C_v(T_{\text{БЭ}}) \left(\frac{T}{T_{\text{БЭ}}} \right)^{3/2} = 8,11 \cdot 10^{-5} \left(\frac{2}{2,19} \right)^{3/2} = 7,08 \text{ ккал/К.}$$

Для вычисления удельной теплоемкости при $T = 2,4 \text{ К} > T_{\text{БЭ}}$ используем формулу (3.7.19). Она дает

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_{T_{\text{БЭ}+0}} = - \frac{32 \cdot 10^{-6} \cdot 4^{3/2} \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^{5/2} \cdot (2,19)^{1/2} \cdot 0,239 \cdot 10^{-3}}{(6,02 \cdot 10^{26})^{3/2} (6,63 \cdot 10^{-34})^3} =$$

$$= 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/К}^2.$$

Отсюда находим

$$C_v(2,4 \text{ К}) = C_v(2,19 \text{ К}) + 0,21 \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_{T_{\text{БЭ}+0}} =$$

$$= (8,11 - 0,21 \cdot 1,49) \cdot 10^{-5} = 7,80 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/К,}$$

и в расчете на 1 г

$$c_v(2,4 \text{ К}) = 0,918 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}.$$

Качественно это соответствует поведению удельной теплоемкости, показанному на фиг. 54. Однако количественное различие очень существенно; как видно из фиг. 54, у жидкого гелия рост C_v и последующий спад значительно круче. Количественные характеристики жидкого гелия модель идеального газа бозонов передает неудовлетворительно.

Упражнения

- У.3.1. Определить давление электронов в серебре при $T = 0$ ($\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ г/см}^3$, $A_{\text{Ag}} = 107,9$).
- У.3.2. Чему равен абсолютный и относительный прирост внутренней энергии электронов в 1 см^3 серебра при нагревании от абсолютного нуля до 1000 К ?
- У.3.3. Вычислить максимальную скорость электронов в серебре при абсолютном нуле.
- У.3.4. Чему равна дебройлевская длина волны наиболее быстрых электронов в серебре при абсолютном нуле?
- У.3.5. Чему равен абсолютный и относительный вклад электронов в удельную теплоемкость серебра при 0°С ? $c_{\text{Ag}} = 0,056 \text{ ккал/(кг} \cdot \text{К)}$.
- У.3.6*. Ток термоэлектронной эмиссии с вольфрамового электрода с площадью $A = 2 \text{ см}^2$ при температуре $T = 3500 \text{ К}$ составляет 1170 А . Вычислить по этим данным эффективную работу выхода $W_a - W_i$.
- У.3.7*. Ток электронов I при фотоэмиссии с вольфрамового электрода, покрытого окисью бария ($W_a - W_i = 1,9 \text{ эВ}$), составляет $0,1 \text{ А}$. Температура $T = 1000 \text{ К}$, частота света $\nu = 10^{15} \text{ Гц}$. Какова должна быть частота, чтобы электронный ток при неизменной температуре увеличился в 10 раз?
- У.3.8*. Вычислить давление P_0 и энергию U_0 при $T = 0$ для никеля ($W_a - W_i = 4,3 \text{ эВ}$, $W_a = 16 \text{ эВ}$, $\rho = 8,3 \text{ г/см}^3$, $A_{\text{Ni}} = 58,7$).
- У.3.9. Чему равно давление электронов в звезде с плотностью числа электронов $N/V = 10^{40} \text{ м}^{-3}$ и температурой $T = 10^{10} \text{ К}$?
- У.3.10. Вычислить для условий, указанных в предыдущем упражнении, удельную теплоемкость, отнесенную к 1 м^3 .
- У.3.11*. Чему равно число столкновений в единицу поверхности стенки в релятивистском полностью вырожденном электронном газе с плотностью $N/V = 10^{40} \text{ м}^{-3}$ ($v \approx c$)?

- У.3.12*. Вычислить температуру Бозе—Эйнштейна $T_{БЭ}$ для параводорода ($g=1$) с плотностью $N/V=10^{29}$ м⁻³.
- У.3.13*. Чему равна доля микрочастиц с импульсом $p > 0$ в параводороде с плотностью $N/V=10^{29}$ м⁻³ при температуре $T=12$ К?
- У.3.14*. Вычислить поступательную часть внутренней энергии, энтропии, а также давления в параводороде при $T=12$ К, $N/V=10^{29}$ м⁻³, $V=1$ см³.
- У.3.15. Как изменится давление параводорода с температурой 12 К, если уменьшить плотность N/V от 10^{29} до $0,75 \cdot 10^{29}$ м⁻³? Насколько изменится давление при дальнейшем уменьшении плотности до $0,50 \cdot 10^{29}$ м⁻³?
- У.3.16*. Вычислить множитель Лагранжа α и химический потенциал μ_c для параводорода при $T=100$ К, $N/V=10^{29}$ м⁻³.
- У.3.17*. Вычислить поступательную часть внутренней энергии и давления для 1 кмоль параводорода с температурой 100 К. Чему равны относительные отклонения от значений, предсказываемых классической статистикой? ($N/V=10^{29}$ м⁻³).

§ 4. КВАНТОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХ- И МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Введение

Для объяснения температурной зависимости молярной теплоемкости и увеличения числа степеней свободы системы следует учитывать квантование движения микрочастиц, из которых построены молекулы. Особое значение для термодинамических параметров имеют вращательные и колебательные движения. При не слишком больших температурах электронные переходы на высшие энергетические уровни и вращение микрочастиц вокруг собственной оси не играют существенной роли.

При образовании многоатомной молекулы из отдельных микрокомпонент окружающей среде передается излишек энергии. Поэтому возникшая сложная частица находится как бы в потенциальной яме: ее энергия основного состояния ϵ_g отрицательна. *Наинизшие уровни* особенно существенны для физического исследования химических процессов, явлений абсорбции, растворения и др.

В первом приближении различные квантовые состояния можно считать не связанными друг с другом, т. е. энергию можно представить в виде суммы не зависящих друг от друга величин:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_a + \epsilon_K + \epsilon_g. \quad (4.1)$$

Согласно квантовой теории, колебательная энергия $\epsilon_{\text{кол}}$ двухатомной молекулы определяется следующим выражением:

$$\epsilon_{\text{кол}} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = n_{\text{кол}} = 0, 1, 2, \dots). \quad (4.2)$$

Здесь ω_0 — частота колебания, $n_{\text{кол}}$ — квантовое число, $\hbar\omega_0/2$ — энергия нулевых колебаний осциллятора. В энергию основного состояния ϵ_g энергия нулевых колебаний не включается.

При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает; при этом становится существенным *ангармонизм колебаний*, что приводит к появлению дополнительного члена в формуле (4.2), вместо которой имеем теперь

$$\epsilon_{\text{кол}} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - x\hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (4.3)$$

Здесь x — зависящий от вещества числовой множитель, связанный с энергией диссоциации (см. гл. 5, задача 1.2).

Квантовомеханическое рассмотрение жесткого ротатора приводит к следующему выражению для *вращательной энергии* $\epsilon_{\text{вр}}$ двухатомной молекулы:

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1) \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}, l = n_{\text{вр}} = 0, 1, 2, \dots \right). \quad (4.4)$$

Введем момент инерции системы из двух материальных точек

$$J = \mu r^2 = \frac{\mu_A \mu_B}{\mu_A + \mu_B} (r_A + r_B)^2; \quad (4.5)$$

тогда их вращательное движение можно свести к движению одной частицы с массой μ , определяемой соотношением:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B}. \quad (4.6)$$

Здесь $r = r_A + r_B$ — расстояние между вращающимися атомами.

Величина ϵ_a в формуле (4.1) представляет собой энергию *возбужденных электронных состояний*, ϵ_K — энергия, связанная с *ядерным спином*.

Проведя суммирование по всем состояниям, получим *статистическую сумму для одной частицы*:

$$\begin{aligned} \sum e^{-\epsilon/kT} &= \sum e^{-\epsilon_{\text{кол}}/kT} e^{-\epsilon_{\text{вр}}/kT} e^{-\epsilon_a/kT} e^{-\epsilon_K/kT} e^{-\epsilon_g/kT} = \\ &= Z_{\text{кол}}^{(1)} Z_{\text{вр}}^{(1)} Z_a^{(1)} Z_K^{(1)} Z_g^{(1)}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

В этом выражении учтены все рассмотренные выше факторы.

Для двухатомной молекулы колебательный вклад в статистическую сумму, согласно формулам (4.7) и (4.2), равен

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}}^{(1)} &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0(n+1/2)}{kT}\right) = \frac{\exp(-\hbar\omega_0/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)} = \\ &= \frac{\exp(-T_0/2T)}{1 - \exp(-T_0/T)} \end{aligned}, \quad (4.8)$$

где

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \quad (4.9)$$

При рассмотрении *вращательных движений* нужно учесть, что, согласно квантовой теории, каждому квантовому числу $n_{\text{вр}} = l$ соответствует $2l + 1$ возможных значений проекций момента на направление внешнего поля. Поэтому для вращательной части статистической суммы имеем

$$\begin{aligned} Z_{\text{вр}}^{(1)} &= \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right) = \\ &= \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)T_R}{T}\right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}. \quad (4.11)$$

Величина τ для молекул из одинаковых атомов равна двум, а для молекул из разных атомов — единице (см. гл. 2, задачу 3.3).

Для вычисления $Z_{\text{вр}}^{(1)}$ при температурах $T > T_R$ удобно использовать *разложение Эйлера—Маклорена*

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \\ &- \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) \pm \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

Тогда из формулы (4.10) получим *формулу Мулхолланда* (см. задачу 4.3)

$$Z_{\text{вр}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \frac{4}{315} \frac{T_R^3}{T^3} + \dots \right). \quad (4.13)$$

Энергия ϵ_K , связанная с ядерным спином, настолько мала, что обычно можно считать

$$e^{-\epsilon_K/kT} = 1.$$

Поэтому часть статистической суммы

$$Z_K = \sum e^{-\epsilon_K/kT}, \quad (4.14a)$$

связанная со спином ядра \vec{s} , равна статистическому фактору вырождения g_K , определяемому числом различных спиновых состояний ядра.

Часто бывает целесообразно рассматривать одновременно спиновые состояния и другие квантовые состояния, в особенности вращательные. Статистическую сумму нужно тогда просто умножить на число g_K различных значений ядерного спина, возможных при данном вращательном состоянии.

Кратность вырождения g_K определяется спиновым квантовым числом ядра n_s (см. табл. П.ХХ). Для *одноатомной молекулы* имеем

$$g_K = 2n_s + 1 \quad (4.146)$$

В *двухатомной молекуле* \boxed{AA} , состоящей из одинаковых атомов, ядерный спин и молекулярное вращение связаны. Четному (нечетному) значению векторной суммы $\vec{s}_1 + \vec{s}_2$ двух спинов соответствует четное (нечетное) значение вращательного квантового числа l для основного электронного состояния. Кратность вырождения ядерных уровней различна для четных и нечетных l . Если снова через n_s обозначить спиновое квантовое число ядра, то для молекул с *ферми-ядрами* ($n_s = 1/2, 3/2, \dots$) кратность вырождения при четном полном спине, или четном вращательном квантовом числе, составляет

$$g_g = n_s (2n_s + 1), \quad (4.14в)$$

тогда как при нечетном полном спине молекулы

$$g_u = (n_s + 1) (2n_s + 1). \quad (4.14г)$$

Для молекул с *бозе-ядрами* ($n_s = 0, 1, 2, \dots$) имеем, напротив

$$g_g = (n_s + 1) (2n_s + 1), \quad g_u = n_s (2n_s + 1). \quad (4.14д)$$

Таким образом, вращательная статистическая сумма для молекулы, у которой атомные ядра представляют собой фермионы, например, для молекулы водорода ($n_s = 1/2$), имеет вид

$$\boxed{Z_{\text{вп}}^F = n_s (2n_s + 1) Z_g + (n_s + 1) (2n_s + 1) Z_u}, \quad (4.15а)$$

тогда как для молекулы, у которой атомные ядра — бозоны, например, молекулы дейтерия ($n_s = 1$)

$$\boxed{Z_{\text{вп}}^B = (n_s + 1) (2n_s + 1) Z_g + n_s (2n_s + 1) Z_u}, \quad (4.15б)$$

причем

$$\left[\begin{aligned} Z_g &= \frac{1}{\tau} \sum_{l=0, 2, 4, \dots} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right), \\ Z_u &= \frac{1}{\tau} \sum_{l=1, 3, 5, \dots} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right) \end{aligned} \right], \quad (4.16)$$

где $\tau = 2$.

В случае высоких температур формулы (4.15а) и (4.15б) принимают вид

$$Z_{\text{вп}}^{(1)}(K) = \frac{1}{\tau} (2n_s + 1)^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)T_R/T}. \quad (4.15в)$$

Здесь, как и в формулах (4.15а) и (4.15б), уже учтен вклад ядерного спина во вращательную статистическую сумму. Кратность вырождения за счет ядерного спина составляет

$$g_K = (2n_s + 1)^2. \quad (4.15г)$$

В молекуле \overline{AB} , состоящей из двух различных атомов, вращательное квантовое число и ядерный спин независимы друг от друга. Для всех вращательных состояний кратность вырождения по ядерному спину одинакова:

$$g_K = (2n_{sA} + 1)(2n_{sB} + 1), \quad (4.17)$$

где n_{sA} и n_{sB} — ядерные спины атомов А и В. *Электронные возбужденные состояния* дают лишь малый вклад в статистическую сумму, поскольку расстояние между уровнем энергии ϵ_1 основного состояния и более высокими возбужденными уровнями весьма велико. Для учета возбужденных электронных состояний положим энергию ϵ_1 основного состояния равной нулю, чтобы энергия возбуждения $\epsilon_{ai} = \epsilon_i$ ($i = 2, 3, \dots$) определяла положение возбужденного уровня. Тогда для множителя $Z_a^{(1)}$ в одночастичной статистической сумме получим

$$Z_a^{(1)} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (4.18)$$

Суммирование распространяется на все возбужденные состояния и на основное состояние с $\epsilon_1 = 0$.

Фактор вырождения g_i в (4.18) учитывает *расщепление электронных возбужденных уровней* на g_i близко расположенных подуровней, связанное со спином и с орбитальным моментом электронов. Если обозначить через L результирующее орби-

тальное квантовое число, а через n_s — результирующее спиновое квантовое число, то имеем¹⁾

$$g_i = (2L + 1)(2n_s + 1). \quad (4.18a)$$

Пример 27

В общем случае основное состояние (главное квантовое число $n_e = 1$) есть синглет, так что $g_1 = 1$. Однако у *кислорода* основное состояние расщепляется на три близко расположенных подуровня. Поэтому для кислорода в основном состоянии нужно положить $g_1 = 3$. Первый возбужденный уровень кислорода расщеплен в дублет, поэтому здесь $g_2 = 2$.

Молекулы из трех и более атомов имеют настолько большой момент инерции, что вращательные состояния полностью возбуждены уже при нескольких градусах выше абсолютного нуля. Поэтому для многоатомной молекулы вращательную часть статистической суммы можно вычислять по классической формуле (3.4.7) гл. 2.

Для колебательной части статистической суммы многоатомной молекулы имеем аналогично формуле (4.8):

$$Z_{\text{кол}}^{(1)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)}. \quad (4.19)$$

В отличие от вращательных колебательные степени свободы, как правило, полностью возбуждаются только при очень высоких температурах.

Статистическая сумма Z для *квантовых состояний N молекул* получается из параметров, выведенных для одной молекулы, путем возведения в степень N . В итоге с учетом поступательного члена для статистической суммы газа из N частиц имеем выражение

$$Z = \frac{Z^{(1)N}}{N!} = \frac{1}{N!} (Z_{\text{пост}}^{(1)} Z_{\text{вр}}^{(1)} Z_{\text{кол}}^{(1)} Z_a^{(1)} Z_g^{(1)} Z_K^{(1)})^N, \quad (4.20)$$

где, согласно формуле (3.1.8) гл. 2,

$$Z_{\text{пост}}^{(1)} = \frac{V(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \quad (4.21)$$

¹⁾ Строго говоря, орбитальный момент L для молекулы смысла не имеет из-за отсутствия сферической симметрии. Однако имеет смысл величина Λ — проекция момента на ось молекулы, пробегающая значения 0, 1, 2, ... Все электронные состояния с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены, а с $\Lambda = 0$ не вырождены. У кислорода в основном состоянии $\Lambda = 0$, $S = 1$, а в первом возбужденном $S = 0$, $\Lambda \neq 0$, чем и объясняется приведенная в примере 27 величина его статистического веса. — *Прим. ред.*

и член, соответствующий основному состоянию,

$$Z_g^{(1)} = e^{-\varepsilon_g/kT}. \quad (4.22)$$

При больших значениях N для $N!$ можно пользоваться приближенной формулой $N! \approx N^N/e^N$.

Задачи

4.1. Термодинамические величины для двухатомного газа.

Вклад колебаний

Путем исследования полосатого спектра молекулярного водорода¹⁾ установлено, что круговая частота ω_0 нормальных колебаний двух атомов составляет $8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Вычислить отсюда колебательную часть молярной теплоемкости водорода и вывести формулы для энтропии и для внутренней энергии. Как ведут себя найденные величины при высоких и при низких температурах?

Решение

Согласно формуле (4.8), имеем для колебательной части статистической суммы:

$$Z_{\text{кол}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega_0}{kT} \right] = \frac{\exp(-\hbar\omega_0/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)}. \quad (4.1.1)$$

Отсюда для колебательного вклада в свободную энергию, отнесенного к 1 кмоль, находим

$$F_{\text{кол}} = -N_A kT \ln Z_{\text{кол}}^{(1)} = \frac{N_A \hbar\omega_0}{2} + N_A kT \ln(1 - e^{-\hbar\omega_0/kT}). \quad (4.1.2)$$

Для энтропии получаем

$$S_{\text{кол}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = -R \ln(1 - e^{-\hbar\omega_0/kT}) + \frac{N_A \hbar\omega_0}{T(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1)}, \quad (4.1.3)$$

внутренняя энергия равна

$$U_{\text{кол}} = N_A \varepsilon_{\text{кол}} = F_{\text{кол}} + TS_{\text{кол}} = N_A \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} - \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \right). \quad (4.1.4)$$

Из формулы (4.1.4) находим вклад колебаний в молярную теплоемкость идеального газа при постоянном объеме:

$$C_{V \text{ кол}} = \left(\frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/kT}}{(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1)^2}. \quad (4.1.5)$$

Для обсуждения выведенных формул положим

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \quad (4.1.6)$$

В данном случае

$$T_0 = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 8,28 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 6300 \text{ К}. \quad (4.1.6a)$$

¹⁾ См. [12], п. 6.4.

При низких температурах $T \ll T_0$ можно считать $\exp(T_0/T) \gg 1$, тогда из формулы (4.1.5) следует

$$(C_{v \text{ кол}})_{T \ll T_0} = R \left(\frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 e^{-\hbar \omega_0/kT}. \quad (4.1.7)$$

В соответствии с законом Нернста колебательная часть удельной теплоемкости стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Согласно формуле (4.1.3), аналогичным образом ведет себя и энтропия, в то время как свободная и внутренняя энергии, как видно из формул (4.1.2) и (4.1.4), стремятся к энергии нулевых колебаний

$$U_0 = N_A \frac{\hbar \omega_0}{2}. \quad (4.1.8)$$

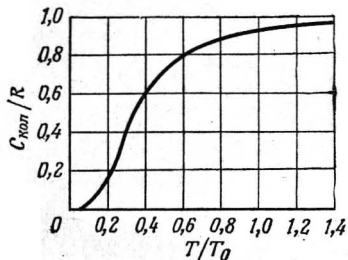
В случае очень высоких температур $T \gg T_0$ экспоненциальную функцию в выражении (4.1.5) можно заменить на $1 + T_0/T$; тогда

$$(C_{v \text{ кол}})_{T \gg T_0} = R \left(1 - \frac{1}{12} \frac{T_0^2}{T^2} \pm \dots \right). \quad (4.1.9)$$

Для термодинамических функций F , U , S имеем

$$\begin{aligned} (F_{\text{кол}})_{T \gg T_0} &= \frac{N_A \hbar \omega_0}{2} - RT \ln \frac{T}{T_0}, & (S_{\text{кол}})_{T \gg T_0} &= \frac{R}{1 + \ln T/T_0}, \\ (U_{\text{кол}})_{T \gg T_0} &= \frac{N_A \hbar \omega_0}{2} + RT. \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Таким образом, при высоких температурах двухатомная молекула ведет себя так, будто она имеет *две колебательные степени свободы*, каждая из которых в соответствии с законом равнораспределения обеспечивает вклад во внутреннюю энергию, равный $kT/2$.



Фиг. 59. Колебательная часть молярной теплоемкости. (По работе [17].)

На фиг. 59 показана зависимость колебательной части молярной теплоемкости от температуры T . Для водорода полный вклад колебаний, соответствующий закону равнораспределения, достигается только при температуре выше $T_0 = 6300$ К, когда уже происходит диссоциация молекул.

4.2. Колебательная часть термодинамических величин. Учет ангармонизма

При больших амплитудах колебания становятся ангармоническими. Тогда энергию состояний приближенно можно представить в виде

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \left[1 - x \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (n=0, 1, 2, \dots). \quad (4.2.1)$$

Вычислить поправку к молярной теплоемкости C_V , возникающую из-за ангармонизма, для основного состояния водорода при температуре $T = 1220^\circ\text{C}$. Связь коэффициента ангармонизма x с энергией диссоциации ϵ_D (см. гл. 5, § 1) и круговой частотой ω_0 определяется выражением

$$x = \frac{\hbar\omega_0}{8\pi\epsilon_D}. \quad (4.2.2)$$

Энергия диссоциации ϵ_D для водорода равна 4,47 эВ, круговая частота колебаний $\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{с}^{-1}$.

Решение

Будем исходить из статистической суммы

$$Z_{\text{кол}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(n+1/2)\hbar\omega [1-x(n+1/2)]}{kT} \right\}. \quad (4.2.3)$$

Для упрощения положим

$$u = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

и тогда получим из формулы (4.2.3), преобразуя и разлагая в ряд

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}}^{(1)} &= e^{-(u/2)(1-x/2)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu[1-x(n+1)]} = \\ &= e^{-(u/2)(1-x/2)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu[1+(n+1)nx+\dots]}. \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Воспользовавшись соотношениями

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu} &= \frac{1}{1-e^{-u}}, \quad \frac{d}{du} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu} = -\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nu}, \quad \frac{d^2}{du^2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-nu}, \end{aligned}$$

с учетом того, что $e^{-\hbar\omega/kT} \ll 1$, можно переписать выражение (4.2.4) в виде

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}}^{(1)} &= e^{-(u/2)(1-x/2)} \left[\frac{1}{1-e^{-u}} + xu \left(\frac{d^2}{du^2} - \frac{d}{du} \right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nu} + \dots \right] = \\ &= e^{-(\hbar\omega/2kT)(1-x/2)} \left[1 + 2x \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\hbar\omega/kT} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

Внутреннюю энергию на 1 кмоль найдем по формулам (3.16) и (3.12) гл. 2:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -RT \left(\ln Z_{\text{кол}}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z_{\text{кол}}^{(1)} \right) = RT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}^{(1)}}{\partial T}. \quad (4.2.6)$$

Следовательно,

$$U = N_A \frac{\hbar\omega}{2} \left(1 - \frac{x}{2} \right) + 2xRT^2 \frac{d}{dT} \left[\frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\hbar\omega/kT} \right]. \quad (4.2.7)$$

Для водорода мы нашли [см. (4.1.6а)], что

$$T_0 = \frac{\hbar\omega}{k} = 6300 \text{ К.}$$

Поэтому для заданной температуры действительно можно считать, что

$$e^{-\hbar\omega/kT} \ll 1.$$

Тогда из формулы (4.2.7) найдем зависящую от температуры часть поправки к энергии U :

$$\Delta U = 2xRT^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\hbar\omega/kT} \right) = 2xRT_0 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) e^{-T_0/T}. \quad (4.2.8)$$

Из (4.2.8) находим поправку к теплоемкости при $T \ll T_0$

$$\Delta C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 2xR \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{T_0}{T} - 2 \right) e^{-T_0/T}. \quad (4.2.9)$$

Подставляя численные значения, получаем по формуле (4.2.2) коэффициент ангармонизма x :

$$x = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 8,28 \cdot 10^{14}}{8,314 \cdot 4,47 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}} = 0,030.$$

Отсюда имеем поправку к энергии

$$\Delta U = 2 \cdot 0,030 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 6300 \left(-1 + \frac{6300}{1493} \right) e^{-6300/1493} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Дж}$$

и поправку к теплоемкости

$$\Delta C_v = 2 \cdot 0,030 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 2,39 \cdot 10^{-4} \left(\frac{6300}{1493} \right)^2 \left(\frac{6300}{1493} - 2 \right) e^{-6300/1493} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Относительное отклонение от измеренной величины $C_v(1493) \approx C_v(1500) = 2,89 R$ (см. табл. П.Х) составляет

$$\frac{\Delta C_v}{2,89R} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{2,89 \cdot 1,987} = 0,009,$$

т. е. чуть меньше 1%.

4.3. Вращательная часть удельной теплоемкости

Получить формулу для вращательной части термодинамических функций F и S . Чему равен вращательный вклад в удельную теплоемкость хлористого водорода HCl при температуре -85°C (точка кипения при нормальном давлении)? Момент инерции J составляет $2,60 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Решение

Согласно формуле (4.10), вращательная часть статистической суммы для двухатомной молекулы имеет вид

$$Z_{\text{вр}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT} \right]. \quad (4.3.1)$$

В рассматриваемом случае $\tau = 1$. Вырождение по ядерному спину в данной задаче несущественно.

Для малых значений

$$T < T_R = \frac{\hbar^2}{2Jk} \quad (4.3.2)$$

можно ограничиться первыми двумя членами суммы и написать

$$Z_{\text{вп}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} (1 + 3e^{-2T_R/T}). \quad (4.3.3)$$

Для больших значений $T > T_R$ используем формулу Эйлера — Маклорена (4.12). Обозначив

$$(2l+1) \exp \left[-\frac{l(l+1)T_R}{T} \right] = f(l), \quad (4.3.4)$$

получим

$$Z_{\text{вп}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \left[\int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) \pm \dots \right]. \quad (4.3.5)$$

Произведя в первом члене замену

$$\frac{l(l+1)T_R}{T} = \xi, \quad (4.3.6)$$

найдем

$$\int_0^{\infty} f(l) dl = \frac{T}{T_R} \int_0^{\infty} e^{-\xi} d\xi = \frac{T}{T_R}. \quad (4.3.7)$$

Далее, имеем

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{T_R}{T}, \quad f'''(0) = -12 \frac{T_R}{T} + 12 \frac{T_R^2}{T^2} - \frac{T_R^3}{T^3}, \quad (4.3.8)$$

поэтому из формулы (4.3.5) следует

$$Z_{\text{вп}}^{(1)} = \frac{T}{\tau T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right). \quad (4.3.9)$$

Из формул (4.3.3) и (4.3.5) находим вращательную часть свободной энергии, отнесенную к 1 кмолю

$$F_{\text{вп}} = -RT \ln Z_{\text{вп}}^{(1)} = \begin{cases} -RT \ln (1 + 3e^{-2T_R/T}) + RT \ln \tau & (T < T_R), \\ -RT \left[\ln \frac{T}{T_R} + \ln \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right) - \ln \tau \right] & (T > T_R). \end{cases} \quad (4.3.10)$$

С помощью разложения в ряд получаем по формуле (3.15) гл. 2

$$S_{\text{вп}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} 6R \frac{T_R}{T} e^{-2T_R/T} \left(1 + \frac{T}{2T_R} + \dots \right) - R \ln \tau & (T < T_R), \\ R \left(1 + \ln \frac{T}{T_R} - \frac{1}{90} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right) - R \ln \tau & (T > T_R), \end{cases} \quad (4.3.11)$$

а отсюда по формуле (2.7) гл. 2

$$C_{v \text{ вp}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} 12R \frac{T_R^2}{T^2} e^{-2T_R/T} & (T < T_R), \\ R \left(1 + \frac{1}{45} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right) & (T > T_R). \end{cases} \quad (4.3.12)$$

Из верхней формулы (4.3.12) видно, что вращательная часть удельной теплоемкости стремится к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю. При этом газ ведет себя, как одноатомный. При увеличении температуры $C_{v \text{ вp}}$ растет до максимального значения $1,1R$, а затем асимптотически приближается к R .

Для хлористого водорода имеем

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2Jk} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2,60 \cdot 10^{-47} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}} = 15,4 \text{ К}.$$

Для точки кипения при нормальном давлении ($T = -85^\circ \text{C} = 188 \text{ К}$) по нижней формуле (4.3.12) находим

$$(C_{v \text{ вp}})_{\text{вp}} = R \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{15,4}{188} \right)^2 \right] = 1,00015 R.$$

Отклонение от классического значения составляет всего 0,015%.

4.4. Относительное содержание орто- и парамолекул в водороде и дейтерии

Водород, как и его изотоп дейтерий, представляет собой смесь двух модификаций, отличающихся ядерными спинами (орто- и парасостояние). Молекулы *водорода* с нечетным суммарным ядерным спином называются орточастицами, молекулы с четным полным ядерным спином — парачастицами. Наоборот, молекулы *дейтерия* с четным суммарным спином называются орточастицами, с нечетным суммарным спином — парачастицами. Поскольку при соударениях вероятность изменения ядерного спина очень мала, содержание этих компонентов в смеси изменяется очень медленно. По указанной причине термодинамическое равновесие устанавливается за очень долгое время (см. задачу 3.5 гл. 5).

Найти относительное содержание орто- и парамолекул в равновесном состоянии при очень высоких и очень низких температурах. Моменты инерции молекул водорода и дейтерия равны соответственно $0,47 \cdot 10^{-47}$ и $0,93 \cdot 10^{-47}$ кг·м² (см. задачу 1.8 гл. 5).

Решение

У двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов, суммарный ядерный спин и вращательное квантовое число имеют одинаковую четность. Вращательный член статистической суммы водорода определяется формулой (4.15а)

$$Z_{\text{вp}}^{\text{H}_2} = n_s (2n_s + 1) Z_g + (n_s + 1) (2n_s + 1) Z_u. \quad (4.4.1)$$

Для атома водорода спиновое квантовое число $n_s = 1/2$.

Для дейтерия, согласно формуле (4.15б), имеем

$$Z_{\text{вp}}^{\text{D}_2} = (n_s + 1) (2n_s + 1) Z_g + n_s (2n_s + 1) Z_u, \quad (4.4.2)$$

где $n_s = 1$. Формулы (4.4.1) и (4.4.2) относятся к одной частице.

Согласно формуле (4.16), можно написать

$$Z_g = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{l(l+1) T_R}{T} \right], \quad (4.4.3)$$

$$Z_u = \frac{1}{\tau} \sum_{l=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{l(l+1) T_R}{T} \right], \quad (4.4.4)$$

где

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}. \quad (4.4.5)$$

С помощью формулы (4.4.1) находим содержание орто- и параводорода:

$$\frac{N(\text{орто-}H_2)}{N(\text{пара-}H_2)} = \frac{Z(\text{орто-}H_2)}{Z(\text{пара-}H_2)} = \frac{(n_s+1) Z_u}{n_s Z_g} = \frac{(1/2+1) Z_u}{Z_g/2} = 3 \frac{Z_u}{Z_g}, \quad (4.4.6)$$

а с помощью формулы (4.4.2) — содержание орто- и парадейтерия:

$$\frac{N(\text{орто-}D_2)}{N(\text{пара-}D_2)} = \frac{Z(\text{орто-}D_2)}{Z(\text{пара-}D_2)} = \frac{(n_s+1) Z_g}{n_s Z_u} = \frac{(1+1) Z_g}{Z_u} = 2 \frac{Z_g}{Z_u}. \quad (4.4.7)$$

При очень низких температурах из формул (4.4.3) и (4.4.4) следует, что

$$Z_g \rightarrow 1, \quad Z_u \rightarrow 0.$$

Тогда формула (4.4.6) дает

$$\left[\frac{Z(\text{орто-}H_2)}{Z(\text{пара-}H_2)} \right]_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (4.4.8)$$

т. е. при очень низких температурах водород постепенно переходит в парасостояние $l=0, 2, 4, \dots$. Наоборот, из формулы (4.4.7) видно, что

$$\left[\frac{Z(\text{орто-}D_2)}{Z(\text{пара-}D_2)} \right]_{T \rightarrow 0} \rightarrow \infty. \quad (4.4.9)$$

У дейтерия равновесие при низких температурах сдвигается в сторону ортосостояния $l=0, 2, 4, \dots$.

Для определения равновесного состояния при очень высоких температурах $T \gg T_R$ запишем вместо выражений (4.4.3) и (4.4.4):

$$Z_g = \sum_{l'=0}^{\infty} f_1(l') = \sum_{l'=0}^{\infty} (4l'+1) \exp \left[-\frac{2l'(2l'+1) T_R}{T} \right], \quad (4.4.10)$$

$$Z_u = \sum_{2l'=0}^{\infty} f_2(l') = \sum_{2l'=0}^{\infty} (4l'+3) \exp \left[-\frac{(2l'+1)(2l'+2) T_R}{T} \right]. \quad (4.4.11)$$

Введем в формулах (4.4.10) и (4.4.11) обозначения

$$\frac{2l'(2l'+1) T_R}{T} = \xi_1, \quad (4.4.12)$$

$$\frac{(2l'+1)(2l'+2) T_R}{T} = \xi_2 \quad (4.4.13)$$

и применим формулу Эйлера—Маклорена (4.12). Ограничиваясь двумя первыми членами этого ряда, получаем

$$Z_g = \frac{T}{2T_R} \int_0^{\infty} e^{-\xi_1} d\xi_1 + \frac{1}{2} f_1(0) + \dots = \frac{T}{2T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \dots \right), \quad (4.4.14)$$

$$Z_u = \frac{T}{2T_R} \int_0^{\infty} e^{-\xi_2} d\xi_2 + \frac{1}{2} f_2(0) + \dots = \frac{T}{2T_R} \left(1 + \frac{7}{3} \frac{T_R}{T} e^{-2T_R/T} + \dots \right). \quad (4.4.15)$$

Поэтому молекулы водорода в равновесии при очень высоких температурах

$$T \gg T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 0,47 \cdot 10^{-47}} = 85 \text{ К}, \quad (4.4.5a)$$

согласно формуле (4.4.6), смешаны в пропорции

$$\left[\frac{N(\text{орто-Н}_2)}{N(\text{пара-Н}_2)} \right]_{T \gg 85 \text{ К}} = 3 \frac{Z_u}{Z_g} = 3, \quad (4.4.16)$$

т. е. на три орточастицы приходится одна парачастица.

Аналогично дейтерий при температурах

$$T \gg T_R = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 0,93 \cdot 10^{-47}} = 43 \text{ К}$$

представляет собой смесь, в которой

$$\left[\frac{N(\text{орто-D}_2)}{N(\text{пара-D}_2)} \right] = 2 \frac{Z_g}{Z_u} = 2; \quad (4.4.17)$$

при высоких температурах в равновесии приходится две орточастицы на одну парачастицу.

4.5. Возбужденные состояния электронов

Вычислить для 1 кмоль водорода поправку к свободной энергии, к которой приводит учет первого возбужденного электронного состояния. Температура T составляет 5000 К.

Решение ¹⁾

Согласно квантовой теории, водород в основном состоянии $n_e = 1$ обладает синглетным термом, т. е. $g_1 = 1$. Первое возбужденное состояние $n_e = 2$ расщепляется на три состояния

$${}^2P_{1/2} \left(l_e = 1, j = l_e + s_e = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \right), \quad {}^2P_{3/2} \left(l_e = 1, j = \frac{3}{2} \right), \\ {}^2S_{1/2} \left(l_e = 0, j = \frac{1}{2} \right),$$

¹⁾ Эту задачу следует рассматривать как сугубо модельную, так как возбужденное состояние молекулы — не то же самое, что возбужденное состояние входящего в нее атома. Энергия возбуждения атома может превышать энергию диссоциации молекулы, как оно и оказывается в этой задаче.—
Прим. ред.

т. е. $g_2=3$. Два состояния ${}^2P_{1/2}$, ${}^2S_{1/2}$ в отсутствие внешнего поля совпадают, а третье состояние ${}^2P_{3/2}$ только незначительно отличается от двух других. Поэтому для энергии возбуждения по теории Бора можно написать

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -\frac{e^4\mu}{8e_0^2h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3e^4\mu}{32e_0^2h^2}. \quad (4.5.1)$$

Здесь $e_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ А·с/В·м — электрическая постоянная, μ — масса электрона, e — заряд ядра.

Вращательная статистическая сумма, согласно формулам (4.4.1), (4.4.14); (4.4.15), при $n_s = 1/2$, $\tau = 2$ имеет вид

$$Z_{\text{вр}}^{(1)} = n_s (2n_s + 1) Z_g + (n_s + 1) (2n_s + 1) Z_u = \frac{T}{T_R} (1 + \dots). \quad (4.5.2)$$

Для статистической суммы получаем отсюда и из формул (4.4.7), (4.4.8)

$$\begin{aligned} Z^{(1)} &= (Z_{\text{вр}}^{(1)} Z_{\text{кол}}^{(1)} Z_a^{(1)})_{n_e=1} + (Z_{\text{вр}}^{(1)} Z_{\text{кол}}^{(1)} Z_a^{(1)})_{n_e=2} = \\ &= \frac{T}{T_R(1)} (1 + \dots) \frac{e^{-T_0(1)/2T}}{1 - e^{-T_0(1)/T}} g_1 + \\ &+ \frac{T}{T_R(2)} (1 + \dots) \frac{e^{-T_0(2)/2T}}{1 - e^{-T_0(2)/T}} g_2 e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}, \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

т. е. различие между пара- и ортосостояниями водорода при достаточно высоких температурах становится незначительным [см. (4.15в)]. Согласно формулам (4.9) и (4.11), имеем соответственно

$$T_0(i) = \frac{\hbar\omega_0(i)}{k}, \quad (4.5.4)$$

$$T_R(i) = \frac{\hbar^2}{2kJ(i)} = \frac{h^2}{8\pi^2kJ(i)} \quad (i = 1, 2). \quad (4.5.5)$$

Частота колебаний ω_0 и момент инерции J молекулы в возбужденном состоянии несколько отличаются от их значений для основного состояния. В статистической сумме (4.5.3) это показано обозначениями $T_0(i)$, $T_R(i)$, а в формулах (4.5.4) и (4.5.5) обозначениями $\omega_0(i)$, $J(i)$.

Поправку к свободной энергии, отнесенную к 1 кмоль, получаем из формулы (4.5.3)

$$\begin{aligned} \Delta F &= -RT \ln \left[1 + \frac{(Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_a)_{n_e=2}}{(Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_a)_{n_e=1}} \right] = \\ &= -RT \frac{g_2 T_R(1) e^{-T_0(2)/2T}}{g_1 T_R(2) e^{-T_0(1)/2T}} \frac{1 - e^{-T_0(1)/T}}{1 - e^{-T_0(2)/T}} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}. \end{aligned} \quad (4.5.6)$$

Отсюда по формулам, приведенным в гл. 2, § 3, можно вычислить поправки и к другим термодинамическим величинам.

Решающее значение имеет энергия возбуждения $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Проведем численный расчет¹⁾, найдем из формулы (4.5.1)

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{3}{4} \cdot 13,6 \text{ эВ} = \frac{3}{4} \cdot 13,6 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} = 1,63 \cdot 10^{-18} \text{ Дж},$$

¹⁾ См. [12], п. 6.3.

отсюда имеем для данной температуры:

$$\frac{\Delta \epsilon}{kT} = \frac{1,63 \cdot 10^{-18}}{5 \cdot 10^3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}} = 23,6, \quad e^{-23,6} = 0,57 \cdot 10^{-10}.$$

Энергия возбужденного состояния электрона сильно отличается от энергии основного состояния, поэтому влияние возбужденных состояний на термодинамические величины, описываемое множителем $\exp(-\Delta \epsilon/kT)$, очень мало. Оценим поправку для водорода только по порядку величины, пренебрегая изменением частоты колебаний и момента инерции. Тогда из формулы (4.5.6) имеем

$$\Delta F \approx -1,987 \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 0,57 \cdot 10^{-10} \approx -2 \cdot 10^{-6} \text{ ккал.}$$

4.6. Удельная теплоемкость водорода при низких температурах

Вычислить молярную теплоемкость C_v водорода в равновесном состоянии при $T = 100 \text{ К}$.

Решение

Определим сначала отдельно теплоемкости орто- и параводорода. Статистические суммы для одной частицы, согласно формулам (4.4.3) и (4.4.4), имеют вид

$$Z_g = \frac{1}{\tau} (1 + 5e^{-6T/R} + 9e^{-20T/R} + \dots), \quad (4.6.1)$$

$$Z_u = \frac{1}{\tau} (3e^{-2T/R} + 7e^{-12T/R} + \dots), \quad (4.6.2)$$

где, согласно (4.4.5),

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2Jk} = 85 \text{ К}. \quad (4.6.3)$$

Отсюда найдем теплоемкость C_v :

$$\begin{aligned} C_{v \text{ вр}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{g,u}}{\partial T^2} \right)_V = \\ &= -R \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln Z_{g,u}}{\partial (1/T)} \right). \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

Последний способ записи особенно удобен, так как в формулах (4.6.1) и (4.6.2) T стоит в знаменателе показателей экспонент.

Поскольку экспоненциальная функция быстро убывает, можно ограничиться при достаточно низких температурах только первыми двумя слагаемыми в выражениях (4.6.1) и (4.6.2). Тогда, используя (4.6.1) и (4.6.2), получим по формулам (4.6.4) и (4.6.2)

$$\begin{aligned} C_{v \text{ вр}} (\text{пара-Н}_2) &= -R \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial}{\partial (1/T)} (5e^{-6T/R} + \dots) \right] = \\ &= 180R \left(\frac{T_R}{T} \right)^2 e^{-6T/R} + \dots, \end{aligned} \quad (4.6.5)$$

$$\begin{aligned} C_{v \text{ вр}} (\text{орто-Н}_2) &= -R \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial}{\partial (1/T)} \left(\ln 3 - \frac{2T_R}{T} + \frac{7}{3} e^{-10T/R} + \dots \right) \right] = \\ &= R \frac{700}{3} \left(\frac{T_R}{T} \right)^2 e^{-10T/R} + \dots \end{aligned} \quad (4.6.6)$$

Для $T = 100$ К имеем при заданных значениях:

$$C_{v \text{ вр}} (\text{пара-Н}_2) = 180 \left(\frac{85}{100} \right)^2 e^{-6 \cdot 85/100} R = 0,793 R, \quad (4.6.5a)$$

$$C_{v \text{ вр}} (\text{орто-Н}_2) = \frac{700}{3} \left(\frac{85}{100} \right)^2 e^{-10 \cdot 85/100} R = 0,034 R. \quad (4.6.6a)$$

Для двух модификаций водорода обнаруживается отчетливое различие в удельных теплоемкостях при низких температурах. У параводорода вращательные степени свободы начинают сказываться значительно раньше, чем у ортоводорода.

Для равновесной смеси, согласно формуле (4.4.6), имеем

$$\frac{N (\text{орто-Н}_2)}{N (\text{пара-Н}_2)} = 3 \frac{Z_u}{Z_g} = 3 \frac{3e^{-2T R/T} (1 + (7/3)e^{-10T R/T} + \dots)}{1 + 5e^{-6T R/T}}$$

и в численном выражении

$$\frac{N (\text{орто-Н}_2)}{N (\text{пара-Н}_2)} = 9 \frac{e^{-1,7} (1 + (7/3)e^{-8,5})}{1 + 5e^{-5,1}} = 1,60.$$

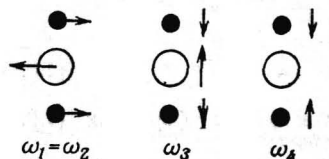
Для вращательной теплоемкости получаем

$$C_{v \text{ вр}} = \frac{1,6 \cdot 0,034 + 1 \cdot 0,793}{2,6} R = 0,326 R.$$

Найденные значения несколько завышены, так как мы учитывали только первые члены. Согласно табл. П.Х, имеем $C_v (100 \text{ К}) = 1,714 R$, т. е. вращательный вклад $C_{v \text{ вр}} = 0,214 R$.

4.7. Термодинамические параметры линейной молекулы (CO_2)

Двуокись углерода состоит из линейных молекул (фиг. 60). Вообще, линейная молекула из n атомов обладает тремя поступательными, двумя вращательными и $3n - 5$ колебательными степенями свободы. В данном случае



Фиг. 60. Типы колебаний линейной молекулы.

$n = 3$. Исходные данные для CO_2 : относительная молекулярная масса $M_r = 44,01$, момент инерции $J = 7,11 \cdot 10^{-46}$ кг·м²; частоты колебаний: $\omega_1 = \omega_2 = 1,256 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, $\omega_3 = 2,61 \cdot 10^{14}$ с⁻¹, $\omega_4 = 4,59 \cdot 10^{14}$ с⁻¹. Вывести формулу для внутренней энергии U . Чему равна теплоемкость C_v при $T = 800$ К?

Решение

Запишем статистическую сумму

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} \quad (4.7.1)$$

как произведение статистических сумм для поступательного, вращательного и колебательного движения. Другие статистические множители для данной

задачи несущественны. Согласно формуле (3.1.8) гл. 2, имеем

$$Z_{\text{пост}} = \left[\frac{eV}{h^3 N} (2\pi\mu kT)^{3/2} \right]^N, \quad (4.7.2)$$

откуда по формуле (3.1.9) гл. 2 получаем свободную энергию

$$F_{\text{пост}} = -kT \ln Z_{\text{пост}} = -NkT \left[1 + \ln \frac{V(2\pi\mu kT)^{3/2}}{Nh^3} \right]. \quad (4.7.3)$$

Учитывая симметрию атомов кислорода по отношению к их перестановке, по формуле (4.10) найдем статистическую сумму для вращательных движений

$$Z_{\text{вр}} = \left[\frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\frac{\hbar^2}{2} JkT} \right]^N, \quad (4.7.4)$$

где $\tau=2$.

Поскольку

$$\frac{\hbar^2}{2JkT} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 7,11 \cdot 10^{-46} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 800} = \frac{T_R}{800 \text{ К}} = \frac{0,562}{800} = 7,02 \cdot 10^{-4},$$

в соответствии с выражением (4.13) вместо формулы (4.7.4) можно написать

$$Z_{\text{вр}} = \left[\frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \dots \right) \right]^N. \quad (4.7.5)$$

Тогда свободная энергия есть

$$F_{\text{вр}} = -NkT \left(\ln \frac{T}{\tau T_R} + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \dots \right). \quad (4.7.6)$$

Для колебательной статистической суммы, согласно формуле (4.8), имеем

$$Z_{\text{кол}} = \left(\prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)} \right)^N. \quad (4.7.7)$$

Обозначив

$$T_i = \frac{\hbar\omega_i}{k}, \quad (4.7.8)$$

получим отсюда вклад в свободную энергию

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln Z_{\text{кол}} = NkT \sum_{i=1}^{3n-5} \left[\frac{1}{2} \frac{T_i}{T} + \ln(1 - e^{-T_i/T}) \right]. \quad (4.7.9)$$

Соответствующие части внутренней энергии найдем по формуле (3.16) гл. 2

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

воспользовавшись соотношениями (4.7.3), (4.7.6) и (4.7.9), подстановкой $N = N_A$. В результате находим

$$U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} RT, \quad (4.7.10)$$

$$U_{\text{вр}} = RT \left(1 - \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} - \dots \right), \quad (4.7.11)$$

$$U_{\text{кол}} = R \sum_{i=1}^4 \left(\frac{1}{2} T_i + \frac{T_i e^{-T_i/T}}{1 - e^{-T_i/T}} \right). \quad (4.7.12)$$

Это дает

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}R + R(1 - \dots) + R \sum_{i=1}^4 \left(\frac{T_i}{T}\right)^2 \frac{e^{-T_i/T}}{(1 - e^{-T_i/T})^2}. \quad (4.7.13)$$

Отброшенные члены в выражении для вращательной энергии по порядку величины меньше $(T_{вр}/T)^2$, т. е. для рассматриваемых температур меньше 10^{-6} .

Подставляя численные значения, из формулы (4.7.8) имеем

$$T_{1,2} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 1,256 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 956 \text{ К}, \quad T_3 = 1990 \text{ К}, \quad T_4 = 3490 \text{ К}.$$

Формула (4.7.13) дает

$$C_v = R \left(\frac{3}{2} + 1 + 2 \cdot 0,89 + 0,61 + 0,25 \right) = 5,14R.$$

Согласно табл. П.Х, точное экспериментальное значение C_v составляет $5,186R$. Расхождение оказывается меньше 1%. Оно связано с ангармонизмом колебаний, с возбуждением высших энергетических уровней, а также со свойствами реального газа.

4.8. Термодинамические величины для многоатомных молекул

Как показывают спектроскопические измерения, молекулы NH_3 имеют следующие моменты инерции: $J_\xi = 4,4 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $J_\eta = J_\zeta = 2,8 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Круговые частоты колебаний составляют: $\omega_1 = 1,76 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 6,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_3 = \omega_4 = 3,08 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_5 = \omega_6 = 6,43 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Вычислить молярную теплоемкость при $T = 400 \text{ К}$.

Решение

Поступательное движение дает в молярную теплоемкость вклад, равный $3R/2$. Рассмотрим теперь вращательный вклад. Поскольку

$$T \gg T_{R\eta} = \frac{\hbar^2}{2J_\eta k} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-47} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}} = 14,3 \text{ К} > T_{R\xi}, \quad (4.8.1)$$

можно заключить, что при 400 К вращательные степени свободы возбуждены полностью. Поэтому вращательный вклад также составляет $(3/2)R$. Вклад колебаний определим по формуле (4.19). В полной аналогии с формулой (4.6.4) имеем

$$C_{v \text{ кол}} = -N_A k \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}^{(1)}}{\partial (1/T)} \right] = -R \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial}{\partial (1/T)} \sum_{i=1}^6 \ln \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)} \right]. \quad (4.8.2)$$

Учитывая, что

$$e^{-\hbar\omega_i/kT} = \exp\left(-\frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 1,76 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}\right) = e^{-3,36} = 0,035 \ll 1,$$

можно приближенно написать

$$C_{v \text{ кол}} = R \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^6 \frac{\hbar\omega_i}{k} \left(\frac{1}{2} + e^{-\hbar\omega_i/kT} \right) = R \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega_i/kT}. \quad (4.8.3)$$

В итоге получаем

$$C_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 0,39R + 0,001R + 2 \cdot 0,098R + 2 \cdot 0,001R = 3,59R.$$

Упражнения

- У.4.1. Частота ω_0 нормального колебания молекулы азота составляет $4,45 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Вычислить колебательную часть молярной теплоемкости для $T = 500 \text{ К}$.
- У.4.2. Определить, при какой температуре полностью возбуждятся колебательные степени свободы кислорода. Частота колебаний $\omega_0 = 2,98 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.
- У.4.3. С помощью фиг. 59 определить вклад колебаний в молярную теплоемкость для Cl_2 , Br_2 , J_2 при $T = 500 \text{ К}$. Частоты колебаний составляют $1,06 \cdot 10^{14}$, $0,61 \cdot 10^{14}$ и $0,40 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$.
- У.4.4. Определить вращательную и колебательную части молярной теплоемкости O_2 при 300 К . Сравнить результат с экспериментальными данными, приведенными в табл. П.Х ($\omega_0 = 2,98 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $J_{\text{O}_2} = 1,91 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$).
- У.4.5. Найти поправку, вызванную ангармонизмом, к колебательной части молярной теплоемкости водорода при $T = 3000 \text{ К}$ ($\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $x = 0,027$).
- У.4.6. Исследовать, при какой температуре вращательная часть термодинамических величин для азота достигает классических значений ($J_{\text{N}_2} = 1,38 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$).
- У.4.7. Для 1 кмоль хлористого водорода при $T = 20 \text{ К}$ вычислить в третьем приближении вращательную часть внутренней энергии ($J = 2,60 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$).
- У.4.8. Вычислить вращательную часть теплоемкости газообразного кислорода при температуре 1 К .
- У.4.9. Чему равна в третьем приближении вращательная часть удельной теплоемкости хлористого водорода при $T = 20 \text{ К}$?
- У.4.10. Найти максимум вращательной части удельной теплоемкости. Какой температуре соответствует этот максимум у HCl и H_2 ? ($J_{\text{HCl}} = 2,60 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $J_{\text{H}_2} = 0,47 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$).
- У.4.11. Вычислить вращательный вклад в теплоемкость для орто- и параводорода при $T = 150 \text{ К}$.
- У.4.12. Чему равно равновесное содержание числа орто- и парамолекул в водороде при $T = 150 \text{ К}$?
- У.4.13. Найти равновесное содержание орто- и парамолекул в дейтерии при $T = 300 \text{ К}$.
- У.4.14. Чему равен вклад первого возбужденного электронного состояния кислорода в его теплоемкость при 3000 К ? Кратность вырождения основного состояния равна трем, а первого возбужденного — двум. Энергия возбуждения составляет $1,0 \text{ эВ}$. Изменением частоты колебаний и момента инерции пренебречь.
- У.4.15. Определить теплоемкость водяного пара при 100°C . Частоты колебаний составляют: $\omega_1 = 3,01 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_2 = 6,78 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_3 = 7,03 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Для вращательного вклада можно использовать классическое выражение.
- У.4.16. Найти статистическую сумму для метана CH_4 при $T = 300 \text{ К}$. Ядерный спин n_s атомов водорода равен $1/2$, атома углерода — нулю.
- У.4.17*. Определить «коэффициент симметрии» τ и кратность вырождения g для CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 .

§ 5. ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ. ТЕОРЕМА НЕРНСТА—ПЛАНКА

Введение

В классической термодинамике абсолютная величина энтропии S остается неопределенной. Поэтому свободная энергия $F=U-TS$ и энергия Гиббса $G=U-TS+PV$ определяются лишь с точностью до линейной функции температуры. Для расчетов, проводимых в рамках классической физики, это ограничение несущественно (см. задачу 3.1 гл. 2), нужно следить только, чтобы начало отсчета энтропии сохранялось при любом изменении состояния системы. Однако при изучении химического равновесия вопрос о *величине энтропии при абсолютном нуле* приобретает решающее значение. Его удастся решить, только учитывая дискретность состояний квантовой системы.

Внутренняя энергия тела определяется выражением

$$U(T) = \int_0^T C(T) dT + U_0. \quad (5.1)$$

Поскольку $C \geq 0$, энергия не может убывать с ростом температуры, если только внешние условия не изменяются (например, если давление или объем остаются постоянными). Поэтому предельному случаю наименьшей возможной температуры $T=0$ должно соответствовать квантовое состояние с наименьшей энергией $U=U_0$ (основное состояние). Если допустить, что при абсолютном нуле вырождение отсутствует, то статистический вес системы при этом равен единице. Тогда для энтропии имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} k \ln W = 0. \quad (5.2)$$

При абсолютном нуле температуры энтропия однородного вещества равна нулю (*теорема Нернста—Планка*).

Энтропия *смесей* содержит дополнительное слагаемое, обусловленное смешиванием, поэтому для смесей теорема Нернста не выполняется. В соответствии с формулами (3.29) и (3.30) гл. 2 можно представить энтропию как в виде функции температуры и объема $S=S(T, V)$, так и виде функции температуры и давления $S=S(T, P)$. С другой стороны, теорема Нернста справедлива независимо от конкретных значений давления

и объема. Поэтому формулу (5.2) нужно уточнить, а именно заменить ее двумя соотношениями:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(T, P) = 0. \quad (5.3)$$

Поскольку при абсолютном нуле энтропия не зависит от давления и объема, имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (5.4)$$

Удельная теплоемкость определяется соотношениями

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_P. \quad (5.5)$$

Если $T \rightarrow 0$, то $\ln T \rightarrow -\infty$ и $S \rightarrow 0$, как видно из формулы (5.2). Поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0. \quad (5.6)$$

Когда температура стремится к абсолютному нулю, теплоемкости C_p и C_v также стремятся к нулю.

Из теоремы Нернста—Планка следует, что температура, точно равная абсолютному нулю, не может быть достигнута (см. задачу 5.2). Однако утверждение о недостижимости абсолютного нуля нельзя рассматривать как эквивалентную формулировку закона Нернста. Обращение в нуль энтропии при $T=0$ удастся однозначно связать с недостижимостью абсолютного нуля только в том случае, если теплоемкости стремятся к нулю, в соответствии с опытом, по крайней мере как T^3 .

Согласно статистической интерпретации, значение $S=0$ соответствует наибольшей упорядоченности. Однако о времени установления такого равновесного состояния сказать ничего нельзя. Из-за „вымерзания“ степеней свободы при $T \rightarrow 0$ для установления равновесия может потребоваться бесконечно большое время. Эти утверждения имеют смысл предельных законов.

Пример 28

Как известно, стеклообразное состояние является неравновесным. Кристаллическое состояние характеризуется большей упорядоченностью и поэтому меньшей энтропией. Несмотря на это, за измеримое время не наблюдается перехода стекол в кристаллическое состояние.

Задачи

5.1. Термодинамические величины при абсолютном нуле

При абсолютном нуле температуры внутренняя энергия U и свободная энергия F при любых значениях давления P и объема V связаны следующими предельными соотношениями:

$$\lim_{T \rightarrow 0} F(T) = \lim_{T \rightarrow 0} U(T), \quad (5.1.1)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial U(T)}{\partial T}. \quad (5.1.2)$$

Вычислить для $T=0$ энтропию S , изобарный коэффициент расширения α , изохорный коэффициент давления β и разность $C_P - C_V$ молярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

Решение

Согласно формуле (3.16) гл. 2, для свободной энергии справедливо дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{F - U}{T}. \quad (5.1.3)$$

При абсолютном нуле в силу условия (5.1.1) как числитель, так и знаменатель в правой части равны нулю. В соответствии с правилом Лопиталя продифференцируем числитель и знаменатель; это дает

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.1.4)$$

Согласно условию (5.1.2), это выражение обращается в нуль. Поэтому для абсолютного нуля из формулы (3.15) гл. 2 имеем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (5.1.5)$$

Это соотношение справедливо для любых значений давления и температуры. Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T=0} = 0. \quad (5.1.6)$$

Согласно формулам (1.4.1) и (1.4.2) гл. 3, изобарный коэффициент расширения α и изохорный коэффициент давления β определяются следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (5.1.7)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (5.1.8)$$

В соответствии с формулами (3.24) гл. 2 имеем соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (5.1.9)$$

При абсолютном нуле в силу соотношения (5.1.6) эти величины обращаются в нуль. Следовательно, получим

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0. \quad (5.1.10)$$

Изобарный коэффициент расширения α и изохорный коэффициент давления β при абсолютном нуле обращаются в нуль.

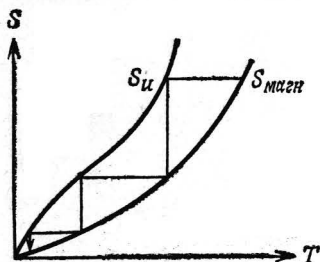
Разность теплоемкостей $C_p - C_v$ найдем по формуле (2.4.16) гл. 2

$$C_p - C_v = -T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha \beta P V T. \quad (5.1.11)$$

Поскольку $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 0$, разность $C_p - C_v$ стремится к нулю быстрее, чем T .

5.2. Охлаждение до сверхнизких температур с помощью размагничивания. Недостижимость абсолютного нуля

Быстрое размагничивание парамагнитного вещества вызывает понижение его температуры. Если попеременно производить адиабатическое размагничивание, а затем изотермическое намагничивание (фиг. 61), то можно достичь



Фиг. 61. К обсуждению недостижимости абсолютного нуля.

Диаграмма T, S иллюстрирует процесс охлаждения, состоящий из адиабатического размагничивания (горизонтальные линии) и изотермического намагничивания (вертикальные линии). В неупорядоченном размагниченном состоянии система обладает большей энтропией, чем в упорядоченном намагниченном. Поэтому кривая S_u лежит выше кривой $S_{\text{магн}}$. В соответствии с законом Нернста обе кривые пересекаются при абсолютном нуле.

температур, лежащих всего на несколько милликельвинов выше абсолютного нуля. Вычислить, насколько охладятся железо-аммониевые квасцы при адиабатическом размагничивании, если начальная температура составляет 1,0 К. Магнитное поле меняется от 10^6 А/м до нуля. Установить, можно ли таким способом достичь абсолютного нуля. Для молярной теплоемкости при постоянной намагниченности использовать выражение

$$C_{\mathfrak{M}} = C_{\mathfrak{Z}} = \frac{\beta}{T^2}, \quad (5.2.1)$$

где $\beta = 0,029$ ккал·К/кмоль. Намагниченность \mathfrak{Z} , отнесенная к 1 кмоль, при низких температурах подчиняется закону Кюри—Ланжевена

$$\mathfrak{Z} = \frac{C\mathfrak{H}}{T}, \quad (5.2.2)$$

где $C = 3,49 \cdot 10^{-4}$ м³·К/кмоль. Магнитные величины связаны следующими соотношениями:

$$\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H} = \mu_0\mathfrak{H} + \mathfrak{M}, \quad (5.2.3)$$

где

$$\mathfrak{M} = \mu_0 \chi \mathfrak{H} \quad (5.2.4)$$

есть магнитный момент 1 м³; χ — магнитная восприимчивость. Для намагниченности \mathfrak{J} имеем

$$\mathfrak{J} = \chi \mathfrak{H}, \quad \chi = \frac{M_r}{\rho} \kappa \quad (5.2.5)$$

(M_r — относительная молекулярная масса, ρ — плотность). Величина B измеряется в В·с/м², величина H — в А/м.

Решение

Для изменения намагниченности 1 кмоль вещества к нему нужно подвести энергию

$$dW_{\text{вр}} = \mathfrak{B} \cdot d\mathfrak{J} = BdJ. \quad (5.2.6)$$

В дальнейшем предполагается, что направления векторов \mathfrak{B} и \mathfrak{J} совпадают.

Если к системе, кроме магнитной, подводится еще и тепловая энергия δQ , то изменение внутренней энергии равно

$$dU = \delta Q + BdJ. \quad (5.2.7)$$

Сравнивая это выражение с первым законом

$$dU = \delta Q - PdV,$$

приходим к выводу, что формулы, выведенные в гл. 2, § 2 и 3, можно использовать и для магнитных явлений, если произвести замену

$$V \rightarrow J, \quad P \rightarrow -B, \quad (5.2.8)$$

т. е. заменить объем на намагниченность, давление на отрицательное значение магнитной индукции. В соответствии с первым законом напишем

$$dS = \frac{1}{T} (dU + P dV) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV \right]. \quad (5.2.9)$$

С помощью замены (5.2.8) получим отсюда

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_J dT + \left(\frac{\partial U}{\partial J} \right)_T dJ - B dJ \right]. \quad (5.2.10)$$

В соответствии с формулами (3.15) гл. 2 и (3.24) гл. 2 на основании соотношения $U = F - TS$ имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T^2 \left[\frac{\partial (P/T)}{\partial T} \right]_V. \quad (5.2.11)$$

Снова с помощью (5.2.8) находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial J} \right)_T = -T^2 \left[\frac{\partial (B/T)}{\partial T} \right]_J. \quad (5.2.12)$$

При адиабатическом процессе дифференциал энтропии dS в формуле (5.2.10) равен нулю. Первое слагаемое в квадратных скобках в (5.2.10) можно заменить на $C_3 dT$, где C_3 — теплоемкость при постоянной намагниченности. Тогда из формул (5.2.10) и (5.2.12) найдем

$$C_3 dT - T^2 \left[\frac{\partial(B/T)}{\partial T} \right]_J dJ - B dJ = 0. \quad (5.2.13)$$

Дифференциал намагниченности представим в виде

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial J}{\partial B} \right)_T dB \quad (5.2.14)$$

и подставим в формулу (5.2.13). Тогда для приращения температуры получаем

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial B/\partial T)_J (\partial J/\partial B)_T dB}{C_3 - T (\partial B/\partial T)_J (\partial J/\partial T)_B}. \quad (5.2.15)$$

Из формул (5.2.2) — (5.2.4) имеем

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_3 = \frac{\mu J}{C}, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial B} \right)_T = \frac{C}{\mu T}, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_B = -\frac{J}{T}.$$

Эти величины можно подставить в уравнение (5.2.15) и проинтегрировать

$$\int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = \int_H^0 \frac{CH dH}{\beta/\mu + CH^2} = \frac{1}{2} \int_{CH^2}^0 \frac{d(CH^2)}{\beta/\mu + CH^2}. \quad (5.2.16)$$

Здесь T_A — температура при включенном поле, T_B — температура без поля. Вычисляя интегралы в (5.2.16), получаем

$$\boxed{\frac{T_B}{T_A} = \sqrt{\frac{\beta}{\beta + \mu CH^2}}}. \quad (5.2.17)$$

Подставляя численные значения, находим

$$\frac{T_B}{1,0\text{K}} = \sqrt{\frac{0,029 \cdot 4,19 \cdot 10^3}{0,029 \cdot 4,19 \cdot 10^3 + 1,256 \cdot 10^{-6} \cdot 3,49 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{12}}} = 0,466$$

соответственно $T_B \approx 0,47$ К. При адиабатическом охлаждении энтропия системы остается постоянной. Она определяется выражением

$$S = S(J, T) = S(J, 0) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_J dT \quad (5.2.18)$$

при $J=0$. Согласно теореме Нернста, $S(J, 0) = 0$. При повышении температуры энтропия растет. Из формулы (5.2.18) следует, что $S(0, T) > 0$. Правда, при изотермическом намагничивании энтропия уменьшается, однако она остается больше нуля. Адиабатическое размагничивание вызывает понижение температуры, энтропия же остается постоянной. Таким образом, можно как угодно близко подойти к абсолютному нулю, однако достигнуть его нельзя. Аналогично приводится доказательство и для других физических методов,

5.3. Поведение квантового газа

С учетом теоремы Нернста вывести формулу для энтропии одноатомного газа при высоких температурах и исследовать поведение газа при абсолютном нуле.

Решение

Закон Нернста справедлив и для однокомпонентного газа. Рассмотрим сначала поведение газа, состоящего из фермионов или бозонов, вблизи абсолютного нуля.

Для бозонов химический потенциал μ_c , а также множитель Лагранжа α равны нулю (см. задачу 3.6). Поэтому из выражений (3.17) и (3.14) получаем, что для всех значений T , при которых $\mu_c = 0$, или $\alpha = 0$,

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{20 \sqrt{2} \pi g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{3h^3 T} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2} dt}{e^t - 1}. \quad (5.3.1)$$

Интеграл, стоящий справа, имеет конечную величину. Поэтому $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Для фермионов поступим так же, как в задаче 3.1. Путем разложения в ряд получаем для свободной энергии F и для внутренней энергии U в соответствии с формулами (3.1.7) и (3.1.10) выражения вида

$$F = C_1 - C_2 T^2, \quad U = C_1 + C_2 T^2. \quad (5.3.2)$$

Отсюда имеем

$$S = \frac{U - F}{T} = 2C_2 T, \quad \text{т. е.} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (5.3.3)$$

Таким образом, теорема Нернста выполняется как для бозонов, так и для фермионов. Напротив, для идеального газа эта теорема несправедлива. При высоких температурах, как показано в задаче 1.3, статистики Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака переходят в классическую статистику Больцмана. С другой стороны, любой газ при достаточно низких температурах вырождается в газ бозонов или фермионов, поэтому в предельном случае $T = 0$ энтропия S всех газов равна нулю.

Множитель Лагранжа α для газа при высоких температурах получим по формуле (1.3.11)

$$\alpha = \ln \frac{gV (2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3 N}. \quad (5.3.4)$$

Свободную энергию найдем по формуле (3.14)

$$F = - \frac{8 \sqrt{2} \pi g V \mu^{3/2} (kT)^{5/2}}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t} \mp 1} dt - \alpha N kT. \quad (5.3.5)$$

Считая температуру достаточно высокой, так что $e^{\alpha} \gg 1$, можно пренебречь в знаменателе слагаемым ∓ 1 . Тогда для интеграла в выражении (5.3.5) имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{3/2}}{e^{\alpha+t}} dt = \frac{3 \sqrt{\pi}}{4} e^{-\alpha}. \quad (5.3.6)$$

Подставляя (5.3.4) и (5.3.6) в (5.3.5), получаем

$$F = - N kT \left[\ln \frac{gV (2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3 N} + 1 \right]. \quad (5.3.7)$$

Эта формула совпадает с выражением (3.1.9) гл. 2, если положить $g=1$, т. е. если в соответствии с классической физикой не учитывать ядерный спин. Для энтропии одноатомного газа имеем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = kN \left[\ln \frac{V}{N} \frac{g (2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right], \quad (5.3.8)$$

что совпадает с выражением (3.1.10) гл. 2.

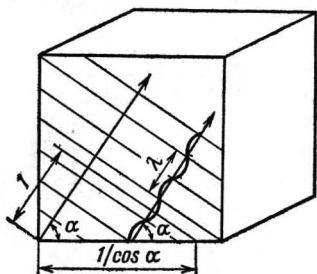
Таким образом, если отвлечься от поправки на ядерный спин, теорема Нернста не приводит ни к каким видоизменениям формул, выведенных в гл. 2 для идеального газа.

5.4*. Число нормальных колебаний в среде по Рэлею и Джинсу

Чему равно число возможных поперечных нормальных колебаний в интервале от $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ Гц до $\nu + d\nu = 5,1 \cdot 10^{14}$ Гц в прозрачном теле объемом $V = 1 \text{ см}^3$ с показателем преломления $n = 1,5$?

Решение

Как можно доказать в общем случае, число волн не зависит от формы тела. Поэтому для упрощения расчета рассмотрим распространение волн в кубическом теле со стороной a . Направление ребер куба примем за оси x, y, z системы координат. Из-за наложения падающих и отраженных от



Фиг. 62. Волны в ограниченной среде.

поверхности волн в рассматриваемом теле образуются стоячие волны. В зависимости от типа рассматриваемых колебаний на ограничивающую поверхность приходится либо узлы, либо пучности (например, узлы для электрического поля в идеальном проводнике или для колебаний троса, закрепленного на концах, пучности — для продольной составляющей поля H в волноводе). Расстояние между двумя соседними узлами или пучностями равно $\lambda/2$ (полуволна). Поэтому для волны, фронт которой распространяется параллельно одной из граничных поверхностей, имеем условие

$$a = m \frac{\lambda}{2}. \quad (5.4.1)$$

Выберем волну с произвольной пространственной ориентацией волнового фронта; для нее направление нормали описывается уравнением

$$\mathbf{n} = i \cos \alpha + j \cos \beta + k \cos \gamma. \quad (5.4.2)$$

Рассмотрим единичный отрезок в направлении волновой нормали. Он содержит $2/\lambda$ полуволн. Проецируя этот отрезок на ось x , получим отрезок длины $1/\cos \alpha$, на котором укладывается $2/\lambda$ полуволн (фиг. 62). Следовательно, в единице длины оси x содержится $(2 \cos \alpha)/\lambda$ полуволн рассматриваемого коле-

бания. Те же соображения справедливы и для двух других осей. Из граничных условий имеем

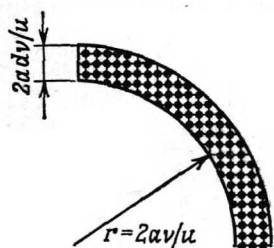
$$a \cos \alpha = n_x \frac{\lambda}{2}, \quad a \cos \beta = n_y \frac{\lambda}{2}, \quad a \cos \gamma = n_z \frac{\lambda}{2} \\ (n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots). \quad (5.4.3)$$

Отсюда получаем

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 = \frac{\lambda^2}{4a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \\ = \frac{u^2}{4a^2 v^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (5.4.4)$$

где u — фазовая скорость.

Уравнение (5.4.4) описывает в пространстве n_x, n_y, n_z сферу радиусом $2av/u$. Число возможных стоячих волн в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, т. е. число возможных значений n_x, n_y, n_z , равно числу узлов кристалли-



Фиг. 63. К подсчету числа колебаний в кристаллической решетке.

ческой решетки в октанте шарового слоя с радиусом $2av/u$ и толщиной $2a dv/u$ (фиг. 63). Для больших значений $2/\lambda$ это число равно объему октанта шарового слоя

$$\frac{4\pi}{8} \left(\frac{2av}{u} \right)^2 \frac{2a dv}{u} = 4\pi V \frac{v^2 dv}{u^3}. \quad (5.4.5)$$

Здесь $V = a^3$ — объем рассматриваемого тела.

Результат (5.4.5) справедлив для колебаний с заданным направлением поляризации, например для продольных или поперечных колебаний с фиксированной поляризацией. Поскольку поперечные волны можно разложить на две волны с взаимно перпендикулярными направлениями поляризации, а скорости распространения поперечных и продольных волн различны, число возможных акустических волн в теле объемом V запишется в виде¹⁾

$$f(\nu) d\nu = 4\pi V \nu^2 \left(\frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3} \right) d\nu. \quad (5.4.6)$$

Здесь $u_T = u_T(\nu)$ и $u_L = u_L(\nu)$ — фазовые скорости соответственно поперечных и продольных волн.

В данном частном случае $u_T = u/n = 3 \cdot 10^8 / 1,5$ м/с. Следовательно, число возможных поперечных волн в области частот от $5 \cdot 10^{14}$ до $5,1 \cdot 10^{14}$ Гц для тела объемом $V = 10^{-6}$ м³ равно

$$f(\nu) d\nu = 4\pi \cdot 10^{-6} \cdot (5 \cdot 10^{14})^2 \cdot \frac{2}{(2 \cdot 10^8)^3} \cdot 0,1 \cdot 10^{14} = 7,85 \cdot 10^{12}.$$

¹⁾ В среде возможны только поперечные электромагнитные волны, причем каждому волновому вектору соответствуют две поперечные волны со взаимно перпендикулярными направлениями поляризации. Однако в случае акустических колебаний каждому волновому вектору, кроме двух поперечных, соответствует еще одно продольное колебание. — Прим. ред.

5.5*. Удельная теплоемкость твердых тел по теории Дебая

Вычислить молярную теплоемкость свинца при $T=300$ К и алюминия при $T=50$ К. Дебаевская, или характеристическая, температура T_D составляет для алюминия 400 К, для свинца 90 К.

Решение

Твердое кристаллическое тело, состоящее из N структурных единиц, можно рассматривать как систему связанных осцилляторов. Каждый атом кристалла может участвовать в колебаниях по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Поэтому полное возможное число осцилляторов в твердом теле равно $3N$. В соответствии с этим Дебай (1912) полное число волн на 1 кмоль твердого тела принял равным $3N_A$.

Далее, Дебай предположил, что в твердом теле возбуждаются все волны, допускаемые крайними условиями, вплоть до некоторой предельной частоты ν_g . Если использовать результат (5.4.6) для полного числа стоячих волн, то из допущения Дебая следует

$$4\pi V_m \left(\frac{1}{u_L^3} + \frac{2}{u_T^3} \right) \int_0^{\nu_g} \nu^2 d\nu = 3N_A, \quad (5.5.1)$$

где V_m — молярный объем твердого тела. Найдем отсюда предельную частоту ν_g :

$$\nu_g = \sqrt[3]{\frac{9N_A}{4\pi V_m (2/u_T^3 + 1/u_L^3)}} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V (2/u_T^3 + 1/u_L^3)}}. \quad (5.5.2)$$

Рассматривая кристаллическое твердое тело как совокупность осцилляторов, найдем его статистическую сумму и его термодинамические функции. Удельную теплоемкость проще всего определить, исходя из формулы (4.1.4) для внутренней энергии осциллятора:

$$\epsilon_{\text{осц}} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (5.5.3)$$

Распределение по частотам описывается формулой (5.4.6). Исходя отсюда, найдем внутреннюю энергию твердого тела в расчете на 1 кмоль:

$$U = \int_0^{\nu_g} f(\nu) \epsilon_{\text{осц}}(\nu) d\nu = \frac{9N_A h}{\nu_g^3} \int_0^{\nu_g} \left(\frac{\nu^3}{2} + \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) d\nu. \quad (5.5.4)$$

Проинтегрировав первое слагаемое и произведя во втором слагаемом замену

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad x_g = \frac{h\nu_g}{kT}, \quad (5.5.5)$$

получим из (5.5.4)

$$U = \frac{9N_A h\nu_g}{8} + \frac{9RT}{x_g^3} \int_0^{x_g} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (5.5.6)$$

Отсюда видно, что энергия нулевых колебаний связана с предельной частотой посредством соотношения

$$U_0 = \frac{9}{8} N_A h \nu_g \quad (5.5.7)$$

Величина

$$T_D = \frac{h \nu_g}{k} = \frac{8}{9} \frac{U_0}{R} \quad (5.5.8)$$

называется дебаевской, или *характеристической температурой* твердого тела.

Для вычисления теплоемкости при высоких температурах T и соответственно малых x разложим подынтегральную функцию в (5.5.6) в ряд

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^2}{1 + x/2 + x^2/6 + x^3/24 + \dots} = x^2 \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} \mp \dots \right) \quad (5.5.9)$$

Отсюда имеем

$$U = 3RT + \frac{3}{20} R \frac{T_D^2}{T} \pm \dots \quad (5.5.10)$$

и молярную теплоемкость

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \left(1 - \frac{1}{20} \frac{T_D^2}{T^2} \pm \dots \right) \quad (5.5.11)$$

В предельном случае $T \gg T_D$ получаем закон Дюлонга и Пти [см. формулу (2.2.2) гл. 2].

Для противоположного случая низких температур T и соответственно больших x запишем

$$\int_0^x \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \int_{x_g}^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5.5.12)$$

Вычислим первое слагаемое, используя формулы (1.3.8) и (1.3.8а),

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \Gamma(4) \zeta(4) = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (5.5.13)$$

второе слагаемое представим следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{x_g}^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \int_0^\infty \frac{(\xi + x_g)^3}{e^{\xi + x_g} - 1} d\xi = e^{-x_g} \int_0^\infty (\xi + x_g)^3 e^{-\xi} (1 + \dots) d\xi = \\ &= e^{-x_g} (6 + 6x_g + 3x_g^2 + x_g^3) + \dots \end{aligned}$$

Для достаточно больших значений $x_g = T_D/T$ можно ограничиться первым слагаемым. Следовательно,

$$U = \frac{9}{8} RT_D + \frac{3\pi^4}{5} \frac{RT^4}{T_D^3} \quad (5.5.14)$$

и

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (5.5.15)$$

Для свинца получим по формуле (5.5.11)

$$C = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{90}{300} \right)^2 \pm \dots \right] = 0,991 \cdot 3R,$$

и в расчете на 1 кг

$$c = \frac{3 \cdot 0,991 R}{A_r} = \frac{3 \cdot 0,991 \cdot 1,987}{207,2} = 0,029 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

[экспериментальное значение $c = 0,031$ ккал/(кг·К)]. Расчет для алюминия по формуле (5.5.15) дает

$$C = \frac{12 \cdot 3,14^4 R}{5} \left(\frac{50}{400} \right)^3 = 0,456 R,$$

и в расчете на 1 кг

$$c = \frac{C}{A_r} = \frac{0,456 R}{26,98} = 0,0336 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

5.6. Термодинамические параметры квантовой жидкости при абсолютном нуле температуры

Вывести формулу для свободной энергии жидкого гелия в окрестности абсолютного нуля и вычислить молярную теплоемкость при $T = 0,4$ К. Скорость звука u принять равной 240 м/с, плотность $\rho = 0,144$ г/см³.

Решение

В жидкостях существует сильное межмолекулярное взаимодействие, зависящее от вида молекул. Амплитуда колебаний возрастает настолько, что уже нельзя пользоваться линейной связью между смещением и упругой силой. Только непосредственно у абсолютного нуля можно не учитывать взаимодействия и предположить линейную связь

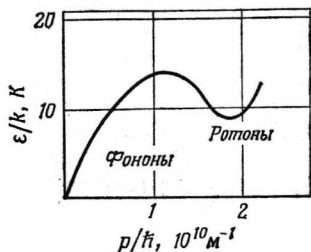
$$\varepsilon = u\rho \quad (5.6.1)$$

между энергией ε и импульсом ρ элементарных возбуждений (фиг. 64). Через u обозначена скорость звука в жидкости ¹⁾

¹⁾ Необходимо иметь в виду следующее. Специфика жидкостей и газов состоит в том, что в них невозможны поперечные акустические колебания, продольные акустические колебания в них возможны, но лишь если их длина волны достаточно велика. Для этих длинноволновых колебаний при любых температурах справедлива линейная связь между частотой и волновым вектором $\omega = uk$. С понижением температуры, с одной стороны, расширяется интервал длин волн, в котором такое соотношение выполняется, а с другой стороны, увеличивается относительный вклад в термодинамические величины длинноволновых колебаний, так как их легче всего возбудить. Поэтому при

Существует только одно вещество, *гелий II*, которое при соответствующих значениях давления остается жидким вплоть до абсолютного нуля. Именно на гелии проводятся все экспериментальные исследования.

При температурах от абсолютного нуля примерно до 1 К можно рассматривать слабо возбужденные колебательные состояния как совокупность отдельных элементарных возбуждений. Эти квазичастицы (*фононы*), движущиеся в жидкости, обладают определенными энергиями и импульсами. Для газа фононов выполняется закон сохранения энергии, но не закон сохранения числа



Фиг. 64. Энергия и импульс He II вблизи абсолютного нуля.

частиц. Его полный спин может изменяться только на целое кратное числа \hbar . Для фононов справедливы уравнения, аналогичные дебройлевским:

$$\epsilon = \hbar\omega = h\nu, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (5.6.2)$$

Здесь ϵ и \vec{p} — энергия и импульс элементарного возбуждения, k и ω — волновое число и круговая частота колебания. Молярную теплоемкость можно вывести двумя способами:

1. Целочисленность спина означает, что фононы, как и фотоны, подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна. Вследствие этого для чисел заполнения справедливы формулы (1.1.24) и (1.1.25). Термодинамические величины можно взять из задачи 2.4. При этом нужно учесть, что для жидкости скорость света c нужно заменить скоростью звука u . Весовой множитель g для жидкости равен единице, так как возможны только продольные колебания. Кроме того, нужно добавить нулевую энергию U_0 . Тогда по формуле (2.4.1) найдем внутреннюю энергию жидкости

$$U = U_0 + \frac{4\pi^5}{15} \frac{k^4 T^4}{h^3 u^3} V. \quad (5.6.3)$$

Дифференцируя, получаем отсюда удельную теплоемкость

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{16\pi^5}{15} \frac{k^4 T^3}{h^3 u^3} V. \quad (5.6.4)$$

2. С помощью интерполяционного метода Дебая можно вычислить число стоячих волн в теле с объемом V (см. задачи 5.4 и 5.5) и отсюда определить

$T \rightarrow 0$ можно ограничиться учетом только вклада длинноволновых колебаний. Для их описания вводятся кванты акустических колебаний — фононы, сходные по своим свойствам с квантами электромагнитных колебаний — фотонами. Связь между энергией и импульсом фононов дается соотношением (5.6.1). — Прим. ред.

термодинамические величины. Поскольку поперечные колебания отсутствуют, из формул (5.5.1) и (5.5.2) следует

$$v_g = u_L \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}}. \quad (5.6.5)$$

В соответствии с формулой (5.5.14) имеем в расчете на N частиц:

$$U = \frac{9}{8} NkT_D + \frac{3\pi^4}{5} \frac{NkT^4}{T_D^3}, \quad (5.6.6)$$

где, согласно формулам (5.5.8) и (5.6.5),

$$T_D = \frac{hu_L}{k} \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}}. \quad (5.6.7)$$

Подставляя формулу (5.6.7) в (5.6.6), находим

$$U = U_0 + \frac{4\pi^5 k^4 T^4 V}{15 h^3 u_L^3}, \quad (5.6.8)$$

что совпадает с формулой (5.6.3). Отсюда получаем выражение (5.6.4) для теплоемкости. Подставив в формулу (5.6.4) численные значения, имеем

$$C = \frac{16 \cdot (3,14)^5 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^4 \cdot 0,4^3 \cdot 4,003 \cdot 2,388 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 240^3 \cdot 0,144 \cdot 10^3} = \\ = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

С увеличением температуры зависимость энергии от импульса для квазичастиц, дающих основной вклад в термодинамические величины, все больше отклоняется от линейной. Поэтому для более высоких температур нужно рассматривать, следуя Ландау, некоторые особые соотношения внутри квантовой жидкости (теория фононов и ротоннов).

Упражнения

- У.5.1. Железо-аммониевые квасцы охлаждаются с помощью адиабатического размагничивания в два этапа. Магнитное поле при этом уменьшается от $5 \cdot 10^5$ А/м до нуля. Вычислить конечную температуру, если исходная температура составляет 4 К ($C = 3,49 \cdot 10^{-4}$ м³/К, $\beta = 0,029$ ккал·К/кмоль).
- У.5.2. Для условий, указанных в предыдущем упражнении, найти число этапов, необходимое для получения температуры ниже 0,05 К.
- У.5.3*. Чему равно число возможных продольных волн в области частот от 440 до 445 Гц в среде объемом $10\,000$ м³? ($c = 340$ м/с).
- У.5.4*. Определить ширину полосы частот для одного возможного неполяризованного колебания с частотой $3 \cdot 10^{22}$ Гц (верхний предел допустимых частот) в кубической полости со стороной $3 \cdot 10^{-15}$ м ($u_T = c$).
- У.5.5*. Найти молярную теплоемкость алмаза при $T = 100$ К. Температура Дебая T_D равна 1843 К.
- У.5.6*. Чему равна нулевая энергия меди ($T_D = 315$ К)?
- У.5.7. Найти предельную частоту колебаний для КВг ($T_D = 180$ К).
- У.5.8. Чему равна молярная теплоемкость гелия при 0,1 К? ($u_L = 240$ м/с, $\rho = 0,145$ г/см³).

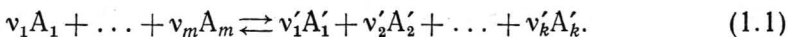
Глава 5

СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МИКРОЧАСТИЦ

§ 1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Введение

Любая химическая реакция всегда протекает в двух направлениях:



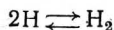
Из веществ A_1, A_2, \dots, A_m образуются вещества A'_1, A'_2, \dots, A'_k ; последние также реагируют между собой, образуя опять исходные вещества A_1, \dots, A_m . В результате прямой и обратной реакции в системе по истечении большего или меньшего промежутка времени устанавливается состояние динамического равновесия, при котором количество каждого из участвующих в реакции веществ остается неизменным (*химическое равновесие*). Ниже мы будем рассматривать химические реакции между идеальными газами. Уравнение химической реакции (1.1) целесообразнее всего записать в виде

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0, \quad (1.2)$$

где величины ν_1, \dots, ν_m — положительные, а величины $\nu_{m+1} = -\nu'_1, \dots, \nu_n = -\nu'_k$ — отрицательные целые числа. Кроме того, $A_{m+1} = A'_1, \dots, A_n = A'_k$.

Пример 29

Реакция



записывается в виде

$$2\text{H} - \text{H}_2 = 0.$$

Для нее, следовательно, $\nu_1 = \nu_{\text{H}} = 2$, $\nu_2 = \nu_{\text{H}_2} = -1$.

Предположим, что реакция идет при постоянной температуре T и постоянном давлении P ; при таких условиях должна стремиться к минимуму энергия Гиббса системы:

$$\delta G(P, T) \leq 0, \quad \delta T = 0, \quad \delta P = 0. \quad (1.3)$$

Из условия (1.3) следует, что в состоянии равновесия

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} \delta N_2 + \dots = 0. \quad (1.4)$$

Вариации числа частиц δN_i связаны друг с другом уравнением реакции (1.2). Отсюда следует, что

$$\frac{\delta N_1}{\nu_1} = \frac{\delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\delta N_i}{\nu_i}, \quad (1.5)$$

т. е. изменение числа частиц N_i пропорционально коэффициентам ν_i . Учитывая, что, согласно формуле (3.4а) гл. 3, справедливо соотношение [ср. формулу (1.1.11) настоящей главы]

$$\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial \sum G_i}{\partial N_i} = \frac{G_i}{N_i} = \frac{F_i + P_i V}{N_i} = \frac{-kT \ln Z_i + P_i V}{N_i} = \mu_{ci}, \quad (1.6)$$

получаем из (1.4)

$$\sum \mu_{ci} \delta N_i = 0. \quad (1.7)$$

Парциальные давления P_i связаны с числами частиц N_i равенствами

$$\frac{P_i}{P} = \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N}. \quad (1.8)$$

Согласно соотношениям (1.5), число степеней свободы вариаций δN_i равно единице; иными словами, они определяются заданием одной из величин δN_i . Поэтому можно выразить все величины δN_i , например, через вариацию δN_1 и, используя (1.7), представить условие химического равновесия в виде

$$\frac{\delta N_1}{\nu_1} \sum_i \nu_i \mu_{ci} = 0, \quad \text{или} \quad \boxed{\sum_i \nu_i \mu_{ci} = 0}. \quad (1.9)$$

Подставляя сюда (1.6) и записывая парциальное давление с помощью уравнения газового состояния в виде $P_i = N_i kT/V$, находим

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = kT \sum_i \nu_i \left(1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) = 0. \quad (1.10)$$

На основании формулы (4.20) гл. 4, используя формулу Стирлинга [см. формулу (1.8а) гл. 2], можно записать статистическую сумму в виде

$$\ln Z_i = N_i \left(\ln \frac{e}{N_i} + \ln Z_i^{(1)} \right), \quad (1.11)$$

где $Z_i^{(1)}$ — статистическая сумма, отнесенная к одной частице. Выделяя из статистической суммы $Z_i^{(1)} = Z_i^{(1)}_{\text{пост}} Z_i^{(1)}_{\text{вращ}} Z_i^{(1)}_{\text{кол}} Z_i^{(1)}_{\text{ia}} Z_i^{(1)}_{\text{ig}} Z_i^{(1)}_{\text{ik}}$

множитель $Z_i^{(1)\text{пост}}$, связанный с поступательным движением, согласно формуле (4.21) гл. 4, с учетом уравнения состояния идеального газа находим

$$\ln \frac{e}{N_i} + \ln Z_i^{(1)\text{пост}} = 1 + \ln \frac{V (2\pi\mu kT)^{3/2}}{N_i h^3} = 1 + \ln \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2} kT}{P_i h^3}. \quad (1.12)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \left(1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) &= \\ &= \sum_i \nu_i \left[\ln P_i - \ln kT \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} Z_i^{(1)\text{вращ}} Z_i^{(1)\text{кол}} Z_{ia}^{(1)} Z_{ig}^{(1)} Z_{ik}^{(1)} \right] = 0. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Если все величины отнести к объему $V = 1 \text{ м}^3$, то на основании формулы (4.21) гл. 4 можно положить

$$\left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} = Z_i^{(1)\text{пост}} \quad (V = 1 \text{ м}^3). \quad (1.14a)$$

Тогда из (1.13) получим закон действующих масс

$$\sum_i \nu_i \ln P_i = \sum_i \nu_i \ln kT Z_i^{(1)} = \ln K_p(T),$$

или

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i (kT Z_i^{(1)})^{\nu_i} = K_p(T). \quad (1.14)$$

Определим относительную концентрацию следующим образом:

$$c_i = \frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N}, \quad (1.15)$$

где

$$P = \sum_i P_i, \quad N = \sum_i N_i.$$

С учетом этого закон действующих масс приобретает вид

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c = K_p P^{-\sum_i \nu_i}. \quad (1.16)$$

Считая удельные теплоемкости постоянными, легко определить константу химического равновесия K_p , если ввести химические постоянные ξ и j . Поскольку химические процессы обычно происходят при внешнем давлении $P = 1 \text{ атм}$, будем далее выра-

жать все давления в физических атмосферах и соответствующим образом учитывать это при определении остальных величин.

Если представить энтропию в виде

$$S = -R \ln P + C_p \ln T + S_0, \quad (1.17)$$

где S_0 — часть энтропии, не зависящая от температуры и давления, то химической постоянной по определению называется величина

$$\zeta = \frac{S_0 - C_p}{R}. \quad (1.17a)$$

Химическая постоянная однозначно определяется теоремой Нернста—Планка. Величина j по определению равна

$$j = \zeta \lg e = 0,4343\zeta. \quad (1.18)$$

Следовательно, j и ζ связаны соотношением

$$10^j = e^{\zeta}. \quad (1.19)$$

При расчете химических процессов спин ядра обычно не учитывается, поскольку появляющиеся за счет него множители в уравнении закона действующих масс взаимно уничтожаются. Поэтому при расчетах, основанных на законе действующих масс, полагают, как правило, $g_K = 1$.

Пример 30

Согласно формуле (3.1.10) гл. 2, отнесенная к 1 кмоль энтропия одноатомного газа определяется формулой

$$S = R \left[\ln \frac{V}{N_A} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right] = -R \ln P + \frac{5}{2} R \ln T + S_0, \quad (1.20)$$

где

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2} 9,869 \cdot 10^{-5}}{h^3}. \quad (1.21)$$

Множитель $9,869 \cdot 10^{-5}$ появляется при переходе от Н/м^2 к атм. Выведенный в гл. 4, § 5 дополнительный множитель, обусловленный ядерным спином, как было сказано, здесь не учитывается. Поскольку $C_p = 5R/2$, имеем из (1.21)

$$\begin{aligned} \zeta^{(1)} &= \frac{S_0 - C_p}{R} = \ln \frac{(2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2} 9,869 \cdot 10^{-5}}{h^3} = \\ &= \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} 9,869 \cdot 10^{-5}}{N_A^{3/2} h^3} + \frac{3}{2} \ln A_r, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где A_r — относительная атомная масса. Подставляя числовые величины, находим

$$\zeta^{(1)} = 7,872 - 11,526 + \frac{3}{2} \ln A_r = -3,654 + \frac{3}{2} \ln A_r. \quad (1.23)$$

Далее, на основании (1.18) имеем

$$j^{(1)} = 0,4343 \zeta^{(1)} = -1,587 + \frac{3}{2} \lg A_r \quad (1.24)$$

В частности, для водорода без учета спина ядра

$$j_H = -1,582.$$

В случае, когда необходимо учитывать *вырожденные или возбужденные квантовые состояния*, в частности когда надо учитывать ядерный спин, химическая постоянная ζ в единицах СИ (давление в Н/м²) определяется равенством

$$\zeta = \ln \frac{g (2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \quad (1.22a)$$

Пример 31

Для электронов $g=2$. Следовательно, химическая постоянная электрона равна

$$\zeta_e = \ln \frac{2 (2 \cdot 3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31})^{3/2} (1,38 \cdot 10^{-23})^{5/2}}{(6,63 \cdot 10^{-34})^3} = -0,405.$$

При постоянной теплоемкости внутренняя энергия i -го компонента реакции (отнесенная к 1 кмоль) определяется уравнением

$$U_i = U_{oi} + C_{vi} T, \quad (1.25)$$

где

$$U_{oi} = N_A \left(\varepsilon_{gi} + \frac{\hbar\omega_i}{2} \right) \quad (1.25a)$$

— полная энергия основного состояния 1 кмоль реагента. При этом ε_{gi} представляет определенную в гл. 4, § 4 энергию основного состояния i -го вещества.

Имея в виду, что $C_p - C_v = R$, получаем из (1.25) и (1.20) химический потенциал

$$\mu_{ci} = \frac{U_i - TS_i + P_i V}{N_A} = \frac{U_{oi}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT \zeta_i. \quad (1.26)$$

Умножая это выражение на $1/kT$ и используя условие химического равновесия (1.9), находим

$$\sum_i \ln P_i^{y_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \ln T + \zeta_i - \frac{U_{oi}}{RT} \right) = \ln K_p(T), \quad (1.27)$$

или, переходя к десятичным логарифмам,

$$\sum_i \lg P_i^{y_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \lg T + j_i - 0,4343 \frac{U_{oi}}{RT} \right) = \lg K_p(T) \quad (1.28)$$

Задачи

1.1*. Термодинамические величины для смеси идеальных газов

Исследуется газовая смесь, состоящая из молекулярного и атомарного водорода. Требуется установить, достигнуто ли состояние термодинамического равновесия. Температура равна 500 К, парциальные давления атомарного и молекулярного водорода составляют соответственно $P_1 = 10$ атм и $P_2 = 15$ атм. Вычислить энергию Гиббса G , а также химические потенциалы μ_c обоих компонентов ($V = 1$ м³, энергия диссоциации $\varepsilon_D = 4,46$ эВ).

Решение

Энергии основного состояния 1 кмоль молекулярного водорода и атомарного водорода составляют соответственно $E_{0H_2} = -N_A \varepsilon_D = -6,02 \cdot 10^{26} \cdot 4,47 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} = -4,31 \cdot 10^5$ кДж и $E_{0H} = 0$. Взаимодействием молекул, по определению идеального газа, пренебрегаем. Поэтому термодинамические величины газовой смеси аддитивны до тех пор, пока каждый из ее компонентов можно рассматривать как идеальный газ.

Следовательно, свободная энергия смеси идеальных газов равна сумме свободных энергий каждой из составных частей смеси:

$$F = F_1 + F_2. \quad (1.1.1)$$

Свободную энергию i -го газа следует вычислять таким образом, как если бы все остальные газы отсутствовали, а рассматриваемый газ один занимал весь имеющийся объем. Тогда парциальное давление идентично величине

$$P_i = \frac{N_i kT}{V} = \frac{N_i}{N} P \quad \left(\sum_i P_i = P, \quad \sum_i N_i = N \right). \quad (1.1.2)$$

Поступательная часть свободной энергии, согласно формуле (3.1.9) гл. 2, равна

$$\begin{aligned} (F_{\text{пост}})_i &= -N_i kT \left[\ln \frac{V (2\pi\mu_i kT)^{3/2}}{N_i h^3} + 1 \right] = \\ &= -N_i kT \left[\ln \frac{(2\pi\mu_i)^{3/2} k^{5/2} T^{5/2}}{h^3 P_i} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

В рассматриваемом случае будем считать, что $i=1$ обозначает атомарный водород, $i=2$ — молекулярный. Вращательные движения при $T = 500$ К полностью возбуждены. Тогда в соответствии с формулой (3.3.3) гл. 2 имеем

$$(F_{\text{вращ}})_1 = 0, \quad (F_{\text{вращ}})_2 = -N_2 kT \ln \frac{4\pi^2 J kT}{h^2}. \quad (1.1.4)$$

В то же время колебания молекул еще не возбуждены.

За счет ядерных спинов в случае атомарного и молекулярного водорода в статистических суммах появляются множители 2^{N_1} и 2^{2N_2} соответственно. Кроме того, необходимо учесть энергии основного состояния атомов и молекул водорода. При использовании формы записи (1.25а) соответствующие им множители в выражении для статистической суммы можно представить в виде

$$\left[\exp \left(-\frac{\varepsilon_H}{kT} \right) \right]^{N_1} = \exp \left(-\frac{N_1 E_{01}}{N_A kT} \right)$$

или

$$\exp \left(-\frac{\varepsilon_{H_2}}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\hbar\omega_{H_2}}{2kT} \right)^{N_2} = \exp \left(-\frac{N_2 E_{02}}{N_A kT} \right),$$

где $\varepsilon_H = 0$ и ε_{H_2} — соответственно энергии основного состояния атома и молекулы водорода. Тогда для свободной энергии газовой смеси имеем

$$F = -N_1 kT \left[\ln \frac{2V(2\pi\mu_1 kT)^{3/2}}{N_1 h^3} + 1 - \frac{E_{0H}}{N_A kT} \right] - N_2 kT \left[\ln \frac{4V(2\pi)^{7/2} \mu_2^{3/2} J (kT)^{5/2}}{N_2 h^5} + 1 - \frac{E_{0H_2}}{N_A kT} \right]. \quad (1.1.5)$$

Это выражение можно представить в виде

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T). \quad (1.1.6)$$

При выводе формул для энергии Гиббса необходимо учесть, что последняя является функцией числа частиц, давления и температуры. Имея в виду, что $P_i V = N_i kT$, получаем

$$G_1 = F_1 + P_1 V = -N_1 kT \ln \frac{2(2\pi\mu_1)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 P_1} + \frac{N_1 E_{0H}}{N_A}, \quad (1.1.7)$$

$$G_2 = F_2 + P_2 V = -N_2 kT \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} \mu_2^{3/2} J k^{7/2} T^{7/2}}{h^5 P_2} + \frac{N_2 E_{0H_2}}{N_A}. \quad (1.1.8)$$

Запишем теперь энергию Гиббса газовой смеси в виде функции величин N_1 , N_2 , P , T , т. е. исключим зависимость от P_1 и P_2 :

$$G = G_1 + G_2 = -N_1 kT \ln \frac{2(2\pi\mu_1)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 P} + N_1 kT \ln \frac{N_1}{N} + \frac{N_1 E_{0H}}{N_A} - N_2 kT \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} \mu_2^{3/2} J (kT)^{7/2}}{h^5 P} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N} + \frac{N_2 E_{0H_2}}{N_A}. \quad (1.1.9)$$

Согласно Гиббсу, химические потенциалы μ_{ci} отдельных компонентов смеси определяются соотношениями

$$\mu_{ci} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{V, S, T, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, N_j} \quad (i \neq j). \quad (1.1.10)$$

При выводе соответствующих формул примем во внимание, что многократно встречающееся полное число частиц

$$N = \sum_i N_i$$

тоже зависит от отдельных величин N_i . Тогда получим

$$\mu_{c1} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{P, T, N_2} = \frac{G_1}{N_1}, \quad \mu_{c2} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{P, T, N_1} = \frac{G_2}{N_2}. \quad (1.1.11)$$

Таким образом, химический потенциал μ_{ci} газа в смеси соответствует химическому потенциалу чистого газа с парциальным давлением P_i .

При заданных числовых значениях числа частиц составляют $N_1 = 1,47 \cdot 10^{26}$, $N_2 = 2,20 \cdot 10^{26}$. Используя величины, приведенные в табл. П. XXI (см. при-

ложения), находим

$$G_1 = -1,47 \cdot 10^{26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500 \times \\ \times \left[\ln \frac{2 \cdot (2 \cdot 3,14 \cdot 1,01)^{3/2} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500)^{5/2}}{(6,02 \cdot 10^{26})^{3/2} (6,63 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 10 \cdot 1,013 \cdot 10^5} \right] \text{ Дж} = -10\,500 \text{ кДж},$$

$$G_2 = -2,20 \cdot 10^{26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500 \times \\ \times \ln \left[\frac{4 (2 \cdot 3,14)^{7/2} \cdot 2,02 \cdot 0,47 \cdot 10^{-47} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500)^{7/2}}{(6,02 \cdot 10^{26})^{3/2} \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^5 \cdot 15 \cdot 1,013 \cdot 10^5} \right] - \\ - \frac{2,20 \cdot 10^{26}}{6,02 \cdot 10^{26}} 4,31 \cdot 10^8 \text{ Дж} = -19\,300 - 157\,500 = -176\,800 \text{ кДж}.$$

Следовательно, энергия Гиббса рассматриваемой смеси составляет $-187\,300$ кДж. Используя (1.1.7), (1.1.8) и (1.1.11), находим потенциалы

$$\mu_{c1} = \frac{G_1}{N_1} = -7,1 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad \mu_{c2} = \frac{G_2}{N_2} = -8,03 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

В соответствии с этим имеем

$$2\mu_{c1} - \mu_{c2} \neq 0.$$

Это означает, что при заданной температуре и парциальных давлениях атомарный и молекулярный водород не находятся в равновесии.

1.2. Вычисление константы химического равновесия $K_p(T)$ с помощью статистической суммы (реакция $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$)

Найти константу равновесия для диссоциации молекулярного водорода при $T = 5000$ К. Чему равно парциальное давление атомарного водорода, если суммарное давление составляет $P = 10$ атм? Энергия диссоциации молекулы водорода $\epsilon_D = 4,47$ эВ; $T_R = 85$ К, $T_0 = 6300$ К.

Решение

В соответствии с законом действующих масс (1.14) состояние равновесия для рассматриваемой реакции определяется соотношением

$$\frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{H}}^2 N_A kT}{n_{\text{H}_2}} = K_p(T) = kT \frac{Z_{\text{H}}^{(1)2}}{Z_{\text{H}_2}^{(1)}}. \quad (1.2.1)$$

Здесь n_{H} и n_{H_2} есть числа киломолей, отнесенные к объему $V = 1$ м³. Статистические суммы $Z_{\text{H}}^{(1)}$ и $Z_{\text{H}_2}^{(1)}$ определяются выражениями (4.20) гл. 4. Непосредственно из статистической суммы целесообразно исходить в тех случаях, когда теплоемкости нельзя рассматривать как постоянные величины. В соответствии с задачей 4.5 гл. 4 при заданной здесь температуре можно пренебречь как возбуждением высших электронных уровней, так и различием между орто- и парасостояниями. С помощью формул (4.8), (4.13) и (4.22) гл. 4 находим статистическую сумму для одной молекулы водорода при $V = 1$ м³:

$$Z_{\text{H}_2}^{(1)} = \frac{4}{h^3} (2\pi\mu_{\text{H}_2} kT)^{3/2} \frac{T}{2T_R} \frac{\exp(-\hbar\omega_0/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{H}_2}}{kT}\right). \quad (1.2.2)$$

Атом водорода не имеет ни вращательных, ни колебательных уровней. Следовательно,

$$Z_{\text{H}}^{(1)} = \frac{2}{h^3} (2\pi\mu_{\text{H}}kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{H}}}{kT}\right). \quad (1.2.3)$$

Множители 4 в формуле (1.2.2) и 2 в формуле (1.2.3) обусловлены ядерным спином в соответствии с соотношением (4.15 г) гл. 4. Подставляя (1.2.2) и (1.2.3) в (1.2.1) и имея в виду, что $\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{H}}$, находим

$$K_p(T) = \frac{2k^{5/2} (\pi\mu_{\text{H}}T)^{3/2}}{h^3} T_R \left[1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \right] \times \\ \times \exp\left(-\frac{2\varepsilon_{\text{H}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - 0,5\hbar\omega_0}{kT}\right). \quad (1.2.4)$$

Отсюда видно, что множители, связанные с ядерным спином, снова не вошли в выражение для $K_p(T)$.

В общем случае при реакции распада $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$ в выражении для закона действующих масс за счет энергии основного состояния появляется множитель вида

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_D}{kT}\right) = \\ = \frac{\exp(-\hbar\omega_{\text{A}}/2kT) \exp(-\hbar\omega_{\text{B}}/2kT) \exp(-\varepsilon_{\text{A}}/kT) \exp(-\varepsilon_{\text{B}}/kT)}{\exp(-\hbar\omega_{\text{AB}}/kT) \exp(-\varepsilon_{\text{AB}}/kT)}, \quad (1.2.5a)$$

где ε_i ($i = \text{A}, \text{B}, \text{AB}$) характеризует энергию основного состояния молекулы i -го компонента (без учета энергии нулевых колебаний $\hbar\omega_i/2$). Величина

$$\varepsilon_D = \varepsilon_D(\text{AB}) = -\varepsilon_{\text{AB}} + \varepsilon_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{B}} - \frac{\hbar\omega_{\text{AB}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\text{A}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\text{B}}}{2} \quad (1.2.5)$$

называется энергией диссоциации; ее значения приведены в табл. П. XXI. Далее,

$$U_{0i} = N_A \left(\varepsilon_{0i} + \frac{\hbar\omega_i}{2} \right) \quad (1.2.56)$$

представляет полную энергию основного состояния 1 кмоль i -го компонента [ср. формулу (1.25a) настоящей главы]. Логарифмируя, находим (A_{H} — относительная атомная масса водорода)

$$\ln K_p(T) = \ln 9,869 \cdot 10^{-6} + \ln \frac{2\pi^{3/2} k^{5/2}}{h^3 N_A^{3/2}} + \ln A_{\text{H}}^{3/2} T_R (1 - e^{-T_0/T}) + \\ + \frac{3}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_D}{kT} = -11,53 + 7,52 + 4,11 + 12,78 - \frac{4,47 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 5000} = 2,52.$$

Отсюда при $P_{\text{H}} + P_{\text{H}_2} = 10$ атм имеем

$$\frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{H}}^2}{10 - P_{\text{H}}} = e^{2,52} = 10^{1,095} \text{ атм.}$$

Решая квадратное уравнение

$$P_{\text{H}}^2 + 12,4P_{\text{H}} - 124 = 0,$$

находим $P_{\text{H}} = 6,5$ атм, $P_{\text{H}_2} = 3,5$ атм.

Если определить температуру диссоциации посредством соотношения

$$kT_D = \varepsilon_D,$$

то при заданных числовых значениях получим

$$T_D = \frac{4,47 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 51\,800 \text{ К.}$$

Таким образом, газ почти на $\frac{2}{3}$ состоит из атомарного водорода, несмотря на то, что температура $T = 5000$ К существенно ниже температуры диссоциации.

1.3. Уравнение Вант-Гоффа. Теплота реакции

Найти энергию, высвобождающуюся при химической реакции $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ при температуре $T = 298$ К. Как изменится энергия реакции при повышении температуры до 800 К? ($\varepsilon_D = 4,47$ эВ, $T_0 = 6300$ К, $J_{\text{H}_2} = 0,47 \cdot 10^{-47}$ кг·м²).

Решение

Будем исходить из уравнения реакции (1.2)

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = 0. \quad (1.3.1)$$

Предположим, что в системе произошло определенное число δN элементарных актов превращения вида (1.3.1). Вызванное этим изменение энергии Гиббса при учете соотношения (1.6) можно записать в виде

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_{ci}(T, P_{i0}) \delta N_i, \quad (1.3.2)$$

где P_{i0} — парциальное давление i -го компонента в исходном состоянии. В результате δN реакций между элементарными частицами концентрация i -го компонента изменяется на величину

$$\delta N_i = -\nu_i \delta N. \quad (1.3.3)$$

Отсюда имеем

$$\delta G = -\delta N \sum_i \nu_i \mu_{ci}(T, P_{i0}). \quad (1.3.4)$$

Начальные давления P_{i0} необходимо отличать от парциальных давлений P_i , которые определяются законом действующих масс (1.15) и при которых величины δG , определяемые формулой (1.3.4), обращаются в нуль. Выражая химический потенциал с помощью (1.6) и используя (1.14), находим

$$\delta G = -kT\delta N \sum_i \nu_i (\ln P_{i0} - \ln kTZ_i^{(1)}) = -kT\delta N \sum_i \nu_i \ln P_{i0} + kT\delta N \ln K_p(T). \quad (1.3.5)$$

Отсюда, применяя формулу (3.21) гл. 2 и учитывая постоянство значений P_{i0} , получаем

$$-T^2 \left(\frac{\partial \delta G}{\partial T} \frac{\delta G}{T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial \delta G}{\partial T} \right)_P + \delta G = (\delta H)_P = -kT^2 \delta N \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_P. \quad (1.3.6)$$

Таким образом, при постоянных давлении и температуре изменение энтальпии δH дает теплоту реакции. При $\delta N = N_A$ имеем из (1.3.6) уравнение Вант-Гоффа

$$\Delta H_P = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_P(T)}{\partial T} \right)_P. \quad (1.3.7)$$

Подставляя сюда константу равновесия (1.2.4), находим изменение энтальпии при образовании 1 кмоль молекулярного водорода в реакции $2H \rightarrow H_2$

$$\Delta H_P = -Q_P = -N_A \varepsilon_D - \frac{3}{2} RT + RT_0 \frac{e^{-T_0/T}}{1 - e^{-T_0/T}}. \quad (1.3.8)$$

Теплота реакции при $T = 298$ К определяется формулой

$$Q_P = N_A \varepsilon_D + \frac{3}{2} R \cdot 298 - RT_0 \frac{e^{-T_0/298}}{1 - e^{-T_0/298}}, \quad (1.3.9)$$

или, после подстановки числовых значений,

$$Q_P = [6,02 \cdot 10^{26} \cdot 4,47 \cdot 3,83 \cdot 10^{-23} + 1,986 (1,5 \cdot 298 - 6300 \cdot 10^{-9,18})] = \\ = 104,0 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль} = 104 \text{ ккал/моль.}$$

В соответствии с этим при $T = 298$ К возбуждением колебательных состояний можно пренебречь.

При $T = 800$ К теплота реакции возрастает по сравнению со значением (1.3.9) на величину

$$\Delta Q_P = 1,5 \cdot 1,987 \cdot 502 \text{ ккал/кмоль} = 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Из этого следует, что теплота реакции лишь незначительно зависит от температуры и в первом приближении может считаться постоянной. Величина ΔH_P есть энергия, которую получила химическая система; она положительна при эндотермических и отрицательна на экзотермических реакциях. При *эндотермических реакциях*, которые сопровождаются поглощением тепла, имеем

$$(\Delta H_P)_{\text{эндотерм}} > 0, \text{ или } \left(\frac{\partial \ln K_P(T)}{\partial T} \right)_{\text{эндотерм}} < 0. \quad (1.3.7a)$$

Следовательно, при эндотермических процессах константа равновесия уменьшается с повышением температуры. В результате химическое равновесие сдвигается слева направо, т. е. в сторону увеличения образования продуктов реакции. В рассматриваемой реакции диссоциации повышение температуры приводит к возрастанию доли диссоциированных частиц. В противоположность этому при *экзотермических реакциях*, сопровождающихся выделением тепла, имеем

$$(\Delta H_P)_{\text{экзотерм}} < 0, \text{ или } \left(\frac{\partial \ln K_P(\tau)}{\partial T} \right)_{\text{экзотерм}} > 0. \quad (1.3.7b)$$

В этом случае повышение температуры приводит к сдвигу равновесия справа налево, т. е. в сторону возрастания концентрации исходных веществ, при одновременном уменьшении концентрации продуктов реакции. Равенство

$$Q_p = -\Delta H_p \quad (1.3.8a)$$

является определением используемой в физической химии величины, называемой *теплотой реакции*. Она положительна при экзотермических и отрицательна при эндотермических процессах.

1.4. Химические постоянные

Вычислить химические постоянные ξ и j для хлористого водорода и водорода.

Решение

Согласно (1.17a), химическая постоянная ξ определяется формулой

$$\xi = \frac{S_0 - C_p}{R}, \quad (1.4.1)$$

где S_0 — не зависящая от давления и температуры часть энтропии

$$S = S_0 - R \ln P + C_p \ln T. \quad (1.4.2)$$

Ядерный спин, как мы уже говорили, не учитывается, поскольку соответствующие члены выпадают из уравнения закона действующих масс.

В случае двухатомных идеальных газов, согласно формуле (3.1.10) гл. 2, имеем для 1 кмоль

$$S_{\text{пост}} = R \left[\ln \frac{(2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2} T^{5/2}}{h^3 P} + \frac{5}{2} \right], \quad (1.4.3)$$

а согласно формулам (3.2.14) гл. 2 или (3.3.4) гл. 2,

$$S_{\text{вращ}} = R \left(\ln \frac{8\pi^2 J k T}{\tau h^2} + 1 \right). \quad (1.4.4)$$

Величина τ равна единице в случае различных атомов и двум в случае одинаковых. Пусть температуры столь низки, что колебательные состояния не возбуждены. Принимая во внимание, что в соответствии с законом равнораспределения (2.2) гл. 2 и соотношением (2.4.19) гл. 2 изобарная теплоемкость двухатомного газа $C_p = 7R/2$, можно записать S в виде

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} = -R \ln P + C_p \ln T + S_0, \quad (1.4.5)$$

где

$$S_0 = R \left(\ln \frac{2^{9/2} \pi^{7/2} \mu^{3/2} J k^{7/2}}{\tau h^5} + \frac{7}{2} \right). \quad (1.4.6)$$

Отсюда для химических постоянных имеем

$$\xi = \ln \frac{2^{9/2} \pi^{7/2} \mu^{3/2} J k^{7/2}}{\tau h^5} = \zeta^{(1)} + \ln \frac{2^{9/2} \pi^2 J k}{\tau h^2}, \quad (1.4.7)$$

где

$$\zeta^{(1)} = -3,65 + \frac{3}{2} \ln M_r \quad \text{или} \quad j^{(1)} = \zeta^{(1)} \lg e = -1,59 + \frac{3}{2} \lg M_r \quad (1.4.8)$$

— химические постоянные одноатомного газа, применяемые при расчетах с использованием натуральных и десятичных логарифмов, соответственно (ср. пример 30).

Подставляя численные значения, находим из (1.4.7) и (1.4.8)

$$\begin{aligned}\zeta_{\text{HCl}} &= -3,65 - 2,74 + 5,39 = -1,00, \text{ или } j_{\text{HCl}} = 0,4343 \cdot (-1,00) = -0,43, \\ \zeta_{\text{H}_2} &= -3,65 - 5,14 + 1,05 = -7,74, \text{ или } j_{\text{H}_2} = 0,4343 \cdot (-7,74) = -3,36.\end{aligned}$$

Для температур, при которых колебания полностью возбуждены, колебательная часть энтропии, согласно формуле (3.5.5) гл. 2, определяется выражением

$$S_{\text{кол}} = R \left(1 + \ln \frac{kT}{\hbar\omega_0} \right) = R \ln T + R + R \ln \frac{k}{\hbar\omega_0}. \quad (1.4.9)$$

Имея в виду, что колебательный вклад в теплоемкость равен R , находим из (1.4.1) колебательную часть химической постоянной

$$\zeta_{\text{кол}} = \ln \frac{k}{\hbar\omega_0}.$$

С учетом этого получаем для химических постоянных значения

$$\begin{aligned}\zeta_{\text{HCl}} &= -1,00 - 8,36 = -9,36, & \zeta_{\text{H}_2} &= -7,74 - 8,75 = -16,49, \text{ или} \\ j_{\text{HCl}} &= -4,06, & j_{\text{H}_2} &= -7,16.\end{aligned}$$

В области температур, соответствующих неполному возбуждению колебательных степеней свободы, при расчете константы химического равновесия целесообразнее всего исходить из статистической суммы (4.20) гл. 4 и использовать общую формулу (1.14) настоящей главы (ср. задачу 1.2 настоящей главы). Если входящие в (1.27) и (1.15) величины приближенно рассматривать как постоянные внутри соответствующего интервала температур и давлений, то при определении химических постоянных следует исходить из этих формул. Учитывая, что теплоемкость определяется выражением (4.7.13) гл. 4, получим для колебательной части химической постоянной:

$$\zeta_{\text{кол}} = \sum_i \zeta_{i \text{ кол}} = - \sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_i/kT}}{(e^{\hbar\omega_i/kT} - 1)^2} \ln T - \sum \ln (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}). \quad (1.4.10)$$

При $T \ll \hbar\omega_i/k = T_i$ имеем $\zeta_{i \text{ кол}} = 0$. В противоположном предельном случае $T \gg T_i$ находим

$$\zeta_i = \ln \frac{k}{\hbar\omega_i}. \quad (1.4.11)$$

1.5. Поведение энтропии при процессах с постоянной теплоемкостью

В результате реакции между 2 кмоль атомарного водорода, протекающей при внешнем давлении $P = 1$ атм и температуре $T = 298$ К, образуется молекулярный водород. Определить обусловленное этим процессом изменение энтропии. Теплоемкости считать постоянными и равными соответственно $(C_p)_{\text{H}} = 5R/2$ и $(C_p)_{\text{H}_2} = 7R/2$. Значения j взять из табл. П.ХХIII.

Решение

В соответствии с формулой (1.17) при постоянной теплоемкости энтропию можно представить в виде

$$S = -R \ln P + C_p \ln T + C_p + R\xi. \quad (1.5.1)$$

Химические постоянные, согласно (1.18), связаны друг с другом соотношением

$$\xi = j \ln 10 = 2,3026j. \quad (1.5.2)$$

Находим

$$\xi_{\text{H}} = -3,64, \quad \xi_{\text{H}_2} = -8,47.$$

Подставляя ξ_{H} и ξ_{H_2} в (1.5.1) и учитывая, что $P = 1$ атм, получаем

$$S_{\text{H}}(298 \text{ K}, 1 \text{ атм}) = R \left(\frac{5}{2} \ln 298 + \frac{5}{2} - 3,64 \right) = 26,0 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{K},$$

$$S_{\text{H}_2}(298 \text{ K}, 1 \text{ атм}) = R \left(\frac{7}{2} \ln 298 + \frac{7}{2} - 8,47 \right) = 29,8 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{K}.$$

В соответствии с этим энтропия в рассматриваемом процессе уменьшается на величину

$$2S_{\text{H}} - S_{\text{H}_2} = (52,0 - 29,8) = 22,2 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{K}.$$

1.6. Определение константы равновесия с помощью энтальпии образования и энтропии (диссоциация двуокиси углерода)

Определить константу равновесия для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ при $T = 1500 \text{ K}$. Чему равны парциальные давления окиси углерода и кислорода, если парциальное давление углекислого газа составляет 100 атм? Значения энтальпии образования H_{298}^0 и энтропии S_{298}^0 при комнатной температуре (25°C) взять из табл. 31 (ср. также табл. ПХХIV).

Таблица 31

Значения энтальпии образования и энтропии при 25°C и 1 атм

| Вещество | H_{298}^0 , 10^3 ккал/кмоль | S_{298}^0 , ккал/кмоль·K |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------|
| CO | -26,4 | 47,3 |
| O ₂ | 0 | 49,0 |
| CO ₂ | -94,0 | 51,1 |

Решение

Согласно формуле (1.26), химический потенциал i -го компонента определяется соотношением

$$\mu_{ci} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT \xi_i. \quad (1.6.1)$$

При этом давление необходимо выражать в физических атмосферах. Предполагается, что теплоемкости C_{pi} и химические постоянные ξ_i остаются неизменными.

Обозначим через μ_{ci0} химический потенциал при некотором определенном парциальном давлении, которое мы положим равным $P_0 = 1$ атм. Тогда химический потенциал можно записать в виде

$$\mu_{ci} = \mu_{ci0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0}. \quad (1.6.2)$$

Из условия равновесия (1.9) следует, что

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} G_i = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} (H_i - TS_i) = 0. \quad (1.6.3)$$

С другой стороны, согласно (1.6.2), имеем

$$\sum_i \nu_i \mu_{ci} = \sum_i \nu_i \left(\mu_{ci0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0} \right) = 0. \quad (1.6.4)$$

С учетом (1.6.3) получим отсюда

$$\ln K_p = \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} = -\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{ci0} = -\sum_i \frac{\nu_i}{N_A kT} (H_{i0} - TS_{i0}), \quad (1.6.5)$$

или

$$\lg K_p = \sum_i \nu_i \lg \frac{P_i}{P_0} = -0,434 \left(\sum_i \frac{\nu_i H_{i0}}{RT} - \sum_i \frac{\nu_i S_{i0}}{R} \right). \quad (1.6.6)$$

В рассматриваемом случае имеем $\nu_1 = \nu_{CO} = 2$, $\nu_2 = \nu_{O_2} = 1$, $\nu_3 = \nu_{CO_2} = -2$. С помощью табл. 31 находим

$$\sum_i \nu_i H_{i0} = [2(-26,4 \cdot 10^3) - 2(-94,0 \cdot 10^3)] = 135,2 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль},$$

$$\sum_i \nu_i S_{i0} = (2 \cdot 47,3 + 1 \cdot 49,0 - 2 \cdot 51,1) = 41,4 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}.$$

Следовательно,

$$\sum_i \nu_i \lg \frac{P_i}{P_0} = \lg K_p = -0,434 \left(\frac{135,2 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 1500} - \frac{41,4}{1,987} \right) = -10,65.$$

Имея в виду, что $P_0 = 1$ атм, получим

$$\frac{P_{CO}^2 P_{O_2}}{P_{CO_2}^2} = 10^{-10,65} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ атм}.$$

Поскольку до начала диссоциации кислород и окись углерода отсутствовали, парциальное давление окиси углерода в два раза превышает давление кислорода. Поэтому пишем

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ атм}, \text{ или } P_{CO} = \sqrt[3]{4,4 \cdot 10^{-11} P_{CO_2}^2}.$$

При $P_{CO_2} = 100$ атм имеем

$$P_{CO} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ атм}, \quad P_{O_2} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ атм}.$$

Результат, полученный с помощью формулы (1.6.6) с использованием значений из табл. П.ХХIV, следует рассматривать как нулевое приближение, поскольку при этом не учитывалась зависимость энтальпии образования и энтропии от давления и температуры.

1.7*. Константа равновесия при постоянной теплоемкости. Коэффициент выхода

Определить коэффициент выхода хлора в равновесной реакции $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ при температуре $T = 1800 \text{ K}$ и давлении $P = 1 \text{ атм.}$ При решении использовать данные, приведенные в табл. 32.

Таблица 32

| Вещество | C_p , при 1800 K, ккал/кмоль | ω_i , с ⁻¹ | j | ε_D , эВ | H_{298}^0 , 10 ³ ккал/кмоль |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|----------------------|--|
| HCl | 8,29 | 5,63 | -0,43 | 4,34 | -21,9 |
| H ₂ | 8,00 | 8,28 | -3,36 | 4,47 | 0 |
| Cl ₂ | 8,92 | 1,06 | 1,30 | 2,47 | 0 |

Решение

Согласно соотношению (1.28), при постоянной теплоемкости константа равновесия определяется выражением

$$\lg K_p(T) = \sum_i \lg P_i^{v_i} = \sum_i v_i \left(j_i + \frac{C_{pi}}{R} \lg T - 0,4343 \frac{E_{0i}}{RT} \right), \quad (1.7.1)$$

где вместо U использовано обозначение E .

Определяющую роль здесь играет выражение, составленное из энергий основного состояния:

$$\sum_{i=1}^3 v_i E_{0i} = 2E_{0\text{HCl}} - E_{0\text{H}_2} - E_{0\text{Cl}_2}. \quad (1.7.2)$$

Используя определение энергии диссоциации (1.2.5), можно представить это выражение в виде

$$-\sum_i \frac{v_i E_{0i}}{N_A} = 2\varepsilon_D(\text{HCl}) - \varepsilon_D(\text{H}_2) - \varepsilon_D(\text{Cl}_2). \quad (1.7.3)$$

Подставляя сюда приведенные в табл. П.ХХI значения энергий диссоциации $\varepsilon_D(\text{HCl})$, $\varepsilon_D(\text{Cl}_2)$ и $\varepsilon_D(\text{H}_2)$, получаем

$$-\sum_i \frac{v_i E_{0i}}{N_A} = (2 \cdot 4,43 - 4,47 - 2,47) = 1,92 \text{ эВ.} \quad (1.7.3a)$$

Для 1 кмоль имеем

$$-\sum_i v_i E_{0i} = 6,02 \cdot 10^{26} \cdot 1,92 \cdot 3,83 \cdot 10^{-23} = 44,2 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль.} \quad (1.7.3b)$$

Если энергии диссоциации неизвестны, то энергии основного состояния можно вычислить с помощью приведенных в табл. П.ХХIV значений энтальпии.

Согласно уравнению Вант-Гоффа (1.3.7), энтальпия реакции и константа равновесия связаны соотношением

$$\Delta H_p = -RT^2 \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \quad (1.7.4)$$

Подставляя сюда выражение (1.7.1) для константы равновесия и переходя от десятичных логарифмов к натуральным, получаем

$$\Delta H_p = - \sum_i (\nu_i E_{0i} + \nu_i C_{pi} T). \quad (1.7.5)$$

С помощью соотношения

$$\Delta H_p = - \sum_i \nu_i H_{298}^{0i} \quad (1.7.6)$$

можно выразить отнесенную к $T_0 = 298$ К, $P_0 = 1$ атм энтальпию реакции ΔH_p через приведенные в табл. П. XXIV значения H_{298}^0 . Последние определены таким образом, что изменение энтальпии соответствует разности энтальпий начального и конечного состояний.

С помощью табл. П. XXIV или табл. 32 находим

$$\Delta H_p = -(-2.21,9 \cdot 10^3) = 43,8 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль.}$$

Из (1.7.5) имеем

$$- \sum_i \nu_i E_{0i} = \Delta H_p + \sum_i \nu_i C_{pi} T_0. \quad (1.7.7)$$

Подставляя численные значения, получаем

$$- \sum_i \nu_i E_{0i} = 43,8 \cdot 10^3 - 0,34 \cdot 298 = 43,7 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль.} \quad (1.7.7a)$$

Расхождение между (1.7.36) и (1.7.7a) объясняется погрешностью, внесенной при округлении.

Подставим вычисленное значение (1.7.3a) в выражение (1.7.1). Тогда для основного члена стоящей справа суммы получим

$$-0,4343 \sum_i \frac{\nu_i E_i}{RT} = \frac{0,4343 \cdot 1,92 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 9,67 \cdot 10^3}{1,38 \cdot 10^{-23} T} = \frac{9,67 \cdot 10^3}{T}. \quad (1.7.8)$$

При $T = 1800$ К имеем

$$-0,4343 \sum_i \frac{\nu_i E_{0i}}{1800 R} = 5,37.$$

Как видно из табл. 32, при заданной температуре $T = 1800$ К колебательные состояния полностью возбуждены только у хлора. Для последнего колебательная часть химической постоянной, согласно формулам (1.4.11) и (1.18), равна

$$j_{\text{кол}} = \zeta_{\text{кол}} \lg e = - \lg \frac{\hbar \omega_i}{k} = -2,91, \quad j(\text{Cl}_2) = -2,91 + 1,30 = -1,61. \quad (1.7.9)$$

Что касается водорода и хлористого водорода, то у них колебания возбуждены лишь частично. Поэтому для вычисления химической постоянной в этом случае следует воспользоваться формулой (1.4.10). При $T = 1800$ К имеем

$$j_{\text{кол}}^{1800}(\text{H}_2) = -1,27, \quad j^{1800}(\text{H}_2) = -1,27 - 3,36 = -4,63, \quad (1.7.10)$$

$$j_{\text{кол}}^{1800}(\text{HCl}) = -2,06, \quad j^{1800}(\text{HCl}) = -2,06 - 0,43 = -2,49. \quad (1.7.11)$$

Отсюда находим

$$\sum_i \nu_i j_i = -2 \cdot 2,49 + 1,61 + 4,63 = 1,26. \quad (1.7.12)$$

Наконец, второй член в сумме (1.7.1) равен

$$\sum_i \nu_i \frac{C_{pi}}{R} \lg T = \frac{2 \cdot 8,29 - 8,00 - 8,92}{1,986} \lg 1800 = -0,56. \quad (1.7.13)$$

Суммируя (1.7.8а), (1.7.12) и (1.7.13), получаем для константы равновесия при $T = 1800$ К значение

$$\lg K_p = 6,07. \quad (1.7.14)$$

Выходом химической реакции называют по определению отношение y количества превращенного вещества к количеству исходного вещества или его основного компонента. В рассматриваемом случае в состоянии равновесия молярные концентрации $n_2 = n_{\text{H}_2}$ и $n_3 = n_{\text{Cl}_2}$ равны друг другу. Их сумма равна молярной концентрации прореагировавшего хлористого водорода. Мы предполагаем, что к началу реакции имелся лишь хлористый водород, т. е. что относительные концентрации отдельных веществ имели следующую величину:

$$c_1^0 = c_{\text{HCl}}^0 = 1, \quad c_2^0 = c_{\text{H}_2}^0 = 0, \quad c_3^0 = c_{\text{Cl}_2}^0 = 0.$$

Для реакции, происходящей без изменения числа молей, $\sum_i \nu_i = 0$, следовательно, в состоянии равновесия имеем

$$c_2 + c_3 = 2c_3 = y, \quad c_1 = c_{\text{HCl}} = 1 - c_2 - c_3 = 1 - y, \quad (1.7.15)$$

где y — выход реакции. Закон действующих масс в этом случае имеет вид

$$\frac{c_1^2}{c_2 c_3} = K_c = K_p, \quad (1.7.16)$$

т. е. равновесие не зависит от общего давления. Подставляя сюда (1.7.15) и константу равновесия (1.7.14), получаем

$$\frac{4(1-y)^2}{y^2} = K_p = 10^{6,07}. \quad (1.7.17)$$

Отсюда видно, что при $T = 1800$ К относительное количество продуктов реакции очень мало, т. е. можно считать $y \ll 1$. Тогда из (1.7.17) имеем

$$\lg y = \frac{1}{2}(0,60 - 6,07) = 0,26 - 3, \quad \text{т. е. } c_{\text{Cl}_2} = \frac{y}{2} = 0,9 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, относительная концентрация хлора составляет менее 0,1% концентрации исходного вещества.

1.8*. Реакция обмена между водородом и дейтерием

Обычный водород состоит из 99,986% атомов $\text{H} = {}^1_1\text{H}$ с относительной атомной массой 1,0078 и 0,014% атомов $\text{D} = {}^2_1\text{H}$ с относительной атомной массой 2,0141. Определить относительную концентрацию молекул H_2 , D_2 и HD в состоянии равновесия. Каково соотношение при 20°С? (В основу расчета положить данные, приведенные в табл. 33. Момент инерции $J_{\text{H}_2} = 0,47 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, колебательная частота $\omega_{\text{H}_2} = 8,32 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $T_{\text{H}_2} = \frac{h}{\omega_{\text{H}_2}} / k = 6300 \text{ К}$.)

Водород и дейтерий

| Вещество | H ₂ | D ₂ | HD |
|--|----------------|----------------|--------|
| Энергия диссоциации ϵ_D , эВ | 4,4776 | 4,5557 | 4,5133 |
| Расстояние между ядрами r , 10^{-10} м | 0,7414 | 0,7417 | 0,7413 |

Решение

В соответствии с законом действующих масс парциальные давления связаны соотношением

$$\frac{P_{HD}^2}{P_{H_2} P_{D_2}} = K_p(T) = \frac{Z_{HD}^{(1)2}}{Z_{H_2}^{(1)} Z_{D_2}^{(1)}}. \quad (1.8.1)$$

Объединим поступательные и вращательные части и будем рассматривать высокие температуры, когда различие между орто- и парасостояниями несущественно. Тогда из формул (4.21) и (4.15) гл.4 получим, учитывая, что $\tau = \tau_{H_2} = \tau_{D_2} = 2$

$$\frac{[Z_{вр}^{(1)}(HD)]^2 [Z_{пост}^{(1)}(HD)]^2}{Z_{вр}^{(1)}(H_2) Z_{пост}^{(1)}(H_2) Z_{вр}^{(1)}(D_2) Z_{пост}^{(1)}(D_2)} = \tau^2 \frac{T_R(H_2) T_R(D_2)}{[T_{вр}(HD)]^2} \frac{\mu_{HD}^3}{(\mu_{H_2} \mu_{D_2})^{3/2}}. \quad (1.8.2)$$

Характеристическая вращательная температура T_R в соответствии с формулой (4.11) гл. 4 обратно пропорциональна моменту инерции J . Считая расстояния между ядрами приблизительно одинаковыми, находим для моментов инерции с помощью формулы (4.5) гл. 4 соотношение

$$\frac{J_{HD}^2}{J_{H_2} J_{D_2}} = \frac{4\mu_H \mu_D}{(\mu_H + \mu_D)^2}, \quad (1.8.3)$$

где μ_H и μ_D — массы атомов водорода и дейтерия. С учетом этого получим из (1.8.2)

$$\frac{[Z_{вр}^{(1)}(HD)]^2 [Z_{пост}^{(1)}(HD)]^2}{Z_{вр}^{(1)}(H_2) Z_{пост}^{(1)}(H_2) Z_{вр}^{(1)}(D_2) Z_{пост}^{(1)}(D_2)} = 2 \frac{\mu_H + \mu_D}{\sqrt{\mu_H \mu_D}} = 3 \sqrt{2}. \quad (1.8.4)$$

Для колебательных состояний и состояний при абсолютном нуле температуры с помощью (4.9) и (4.22) гл. 4 находим

$$\begin{aligned} & \frac{[Z_{кол}^{(1)}(HD)]^2 [Z_g^{(1)}(HD)]^2}{Z_{кол}^{(1)}(H_2) Z_g^{(1)}(H_2) Z_{кол}^{(1)}(D_2) Z_g^{(1)}(D_2)} = \\ & = \frac{[1 - \exp(-T_{H_2}/T)][1 - \exp(-T_{D_2}/T)] \exp(-T_{HD}/T) \exp(-2\epsilon_{HD}/kT)}{[1 - \exp(-T_{HD}/T)]^2 \exp[-(T_{H_2} + T_{D_2})/2T] \exp[-(\epsilon_{H_2} + \epsilon_{D_2})/kT]}. \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

Стоящие за пределами скобок в правой части (1.8.5) множители вида

$$\exp\left(-\frac{T_{AB}}{2T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{AB}}{2kT}\right)$$

обусловлены нулевыми колебаниями. В соответствии с (1.2.5) их можно объединить с величинами $\exp(-\varepsilon_{AB}/kT)$, которые представляют вклады, связанные с энергией основных состояний (без учета нулевых колебаний), и выразить через энергии диссоциации. В результате в (1.8.5) появится экспоненциальный множитель с показателем

$$\begin{aligned} & -\frac{2T_{\text{HD}} - T_{\text{H}_2} - T_{\text{D}_2}}{2T} - \frac{2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}}{kT} = \\ & = -\frac{\hbar}{2kT} (2\omega_{\text{HD}} - \omega_{\text{H}_2} - \omega_{\text{D}_2}) - \frac{2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}}{kT} = \\ & = \frac{2\varepsilon_D(\text{HD}) - \varepsilon_D(\text{H}_2) - \varepsilon_D(\text{D}_2)}{kT}. \end{aligned} \quad (1.8.6)$$

Используя численные значения, приведенные в табл. 33, получим

$$\frac{2\varepsilon_D(\text{HD}) - \varepsilon_D(\text{H}_2) - \varepsilon_D(\text{D}_2)}{kT} = \frac{-0,0077 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} T} = -\frac{78 \text{ K}}{T}. \quad (1.8.7)$$

Частота собственных колебаний гармонического осциллятора с приведенной массой $\mu_{\text{прив}}$ равна

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu_{\text{прив}}}}, \quad (1.8.8)$$

где D — коэффициент, характеризующий действующую на осциллятор упругую силу.

Поскольку для всех рассматриваемых молекул расстояния между ядрами приблизительно одинаковы, можно допустить, что одинаковы также и величины D . Тогда, учитывая, что $\mu_D = 2\mu_H$, получаем следующее соотношение между собственными частотами, а следовательно, и между характеристическими колебательными температурами:

$$\omega_{\text{H}_2} : \omega_{\text{D}_2} : \omega_{\text{HD}} = T_{\text{H}_2} : T_{\text{D}_2} : T_{\text{HD}} = \sqrt{2} : \sqrt{1} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1:0,707:0,866. \quad (1.8.9)$$

Зная T_{H_2} и ω_{H_2} , можно определить все остальные величины. Подставляя (1.8.4) и (1.8.5) в (1.8.1) и учитывая (1.8.7) и (1.8.9), получаем

$$\frac{P_{\text{HD}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{D}_2}} = K_p(T) = 3 \sqrt{2} e^{-78 \text{ K}/T} \frac{(1 - e^{-6300 \text{ K}/T})(1 - e^{-4450 \text{ K}/T})}{(1 - e^{-5460 \text{ K}/T})^2}. \quad (1.8.10)$$

В случае очень высоких температур, $T \gg T_{\text{H}_2} = 6300 \text{ K}$, находим из (1.8.10)

$$K_p(T) = 3 \sqrt{2} \frac{T_{\text{H}_2} T_{\text{D}_2}}{T_{\text{HD}}^2} = 4. \quad (1.8.11)$$

В противоположном предельном случае низких температур $T \ll T_{\text{D}_2} = 4450 \text{ K}$ константа равновесия убывает по экспоненциальному закону

$$K_p(T) = 3 \sqrt{2} e^{-78 \text{ K}/T}. \quad (1.8.12)$$

Относительную концентрацию $c_{\text{H}_2}^0$ молекул H_2 можно положить равной единице. Тогда, воспользовавшись формулой (1.8.12), получим следующее соотношение для определения относительных концентраций в состоянии равновесия при температуре 20 °C:

$$\frac{c_{\text{HD}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{D}_2}} = \frac{c_{\text{HD}}^2}{(1 - c_{\text{HD}}/2)(c_{\text{D}_2}^0 - c_{\text{HD}}/2)} = K_p(293 \text{ K}) = 3\sqrt{2}e^{-78/293} = 3,25. \quad (1.8.13)$$

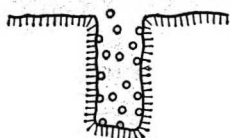
Решение квадратного уравнения дает

$$c_{\text{H}_2} : c_{\text{HD}} : c_{\text{D}_2} = 1 : 2,8 \cdot 10^{-4} : 2,4 \cdot 10^{-8}. \quad (1.8.14)$$

Следовательно, подавляющая часть атомов дейтерия связана с атомами водорода.

1.9*. Адсорбционное равновесие при химическом катализе

Пусть на каждый квадратный метр поверхности некоторого катализатора приходится $5 \cdot 10^{18}$ центров адсорбции. Энергия основного состояния адсорбированного атома водорода составляет $\varepsilon_{\text{H}} = -1,60$ эВ. Спектроскопическим исследованием установлено, что связанная частица совершает колебания в пло-



Фиг. 65. Адсорбция молекул газа в цилиндрической поре.

скости, параллельной поверхности адсорбента, с частотой $\omega_{\parallel} = 1,64 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и в направлении нормали к ней с частотой $\omega_{\perp} = 9,15 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Определить адсорбционное равновесие в цилиндрической поре диаметром 0,01 мм и глубиной 0,4 мм (фиг. 65). Давление водорода $P = 1$ атм, температура $T = 75$ °C.

Решение

Пусть в поре имеется N_0 центров адсорбции. Предположим, что N из них заняты каждой одной частицей, а остальные $N_0 - N$ мест остаются пустыми. Распределение N адсорбированных одинаковых частиц по имеющимся N_0 центрам адсорбции может осуществляться $N_0! / N! (N_0 - N)!$ различными способами. Запишем поэтому статистическую сумму процесса адсорбции в виде

$$Z = \frac{N_0!}{N! (N_0 - N)!} g_K^N \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_g, \quad (1.9.1)$$

где $g_K = 2$ характеризует статистический вес, обусловленный ядерным спином. Колебательную статистическую сумму частицы находим по формуле (4.19) гл. 4. Колебания, происходящие в плоскости, параллельной поверхности адсорбента, имеют две степени свободы, в соответствии с чем их следует учитывать дважды. Тогда имеем

$$Z_{\text{кол}}^{(1)} = \left(\frac{e^{-\hbar\omega_{\parallel}/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_{\parallel}/kT}} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\omega_{\perp}/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_{\perp}/kT}}. \quad (1.9.2)$$

Множитель Z_g в статистической сумме (1.9.1), в соответствии со сказанным в гл. 4, § 4, представляет вклад основного состояния адсорбированной частицы,

т. е. состояния при абсолютном нуле температуры без учета нулевых колебаний. Запишем его в виде выражения (4.22) гл. 4. Тогда для статистической суммы адсорбированной частицы получим

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \left[2 \left(\frac{e^{-\hbar\omega_{||}/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_{||}/kT}} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\omega_{\perp}/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_{\perp}/kT}} e^{-\varepsilon_H/kT} \right]^N. \quad (1.9.3)$$

Используя (1.9.3), находим свободную энергию адсорбированной частицы

$$F = -kT \ln \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} - NkT \left[\ln 2 - 2 \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_{||}}{2kT} \right) - \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_{\perp}}{2kT} \right) - \frac{\varepsilon_H}{kT} \right]. \quad (1.9.4)$$

Применив к первому слагаемому формулу Стирлинга [см. (1.8) гл. 2] и с помощью формулы (3.2а) гл. 3 получим из (1.9.4) химический потенциал адсорбированного водорода

$$\mu_c(\text{H}_{\text{ад}}) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = kT \ln \frac{N}{N_0 - N} + kT \left(2 \ln 2 + 2 \ln \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_{||}}{2kT} + \ln \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_{\perp}}{2kT} + \frac{\varepsilon_H}{kT} \right). \quad (1.9.5)$$

Для химического потенциала молекулярного водорода получаем [ср. (1.1.8) и (1.1.11)]

$$\mu_c(\text{H}_2) = -kT \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} \mu_{\text{H}_2}^{3/2} J(kT)^{7/2}}{h^5 P_{\text{H}_2}} + \frac{E_{0\text{H}_2}}{N_A}, \quad (1.9.6)$$

где парциальное давление P_{H_2} выражено в Н/м². Колебательные состояния для молекулярного водорода при $T=348$ К можно не учитывать, за исключением нулевых колебаний, энергия которых включается в энергию диссоциации. Из условия равновесия

$$2\mu_c(\text{H}_{\text{ад}}) = \mu_c(\text{H}_2) \quad (1.9.7)$$

имеем

$$\frac{N}{N_0 - N} = \frac{h^{5/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{8(2\pi)^{7/4} \mu_{\text{H}_2}^{3/4} J^{1/2} (kT)^{7/4} \operatorname{sh}^2 \frac{\hbar\omega_{||}}{2kT} \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_{\perp}}{2kT}} \exp \left(\frac{E_{0\text{H}_2} - 2N_A \varepsilon_H}{RT} \right). \quad (1.9.8)$$

При этом в рассматриваемом случае следует записать

$$\frac{E_{0\text{H}_2} - 2N_A \varepsilon_H}{RT} = \frac{\varepsilon_{\text{H}_2} + (\hbar\omega_0/2) - 2\varepsilon_H}{kT} = - \frac{\varepsilon_D(\text{H}_2) + 2\varepsilon_H}{kT}, \quad (1.9.9)$$

где $\varepsilon_D(\text{H}_2)$ — энергия диссоциации молекулы водорода, а ε_H — отличная от нуля энергия основного состояния адсорбированного атома водорода.

Используя заданное значение плотности центров и вычисляя площадь поры, находим число центров адсорбции в поре: $N_0 = 6,32 \cdot 10^{10}$. Тогда из (1.9.8) получим

$$\frac{N}{6,32 \cdot 10^{10} - N} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^{5/2} (1,013 \cdot 10^5)^{1/2}}{8 \cdot (2,3,14)^{7/4} \left(\frac{2,02}{6,02 \cdot 10^{26}}\right)^{3/4} (0,47 \cdot 10^{-47})^{1/2} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 348)^{7/4}} \times \exp \frac{(-4,47 + 2 \cdot 1,60) 1,60 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 348} \times \frac{\text{sh}^2 \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1,64 \cdot 10^{14}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 348}}{\text{sh} \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 9,15 \cdot 10^{13}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 348}} = 4,0.$$

Отсюда

$$\frac{N}{N_0} = 0,80, \text{ или } N = 5,1 \cdot 10^{10}.$$

Таким образом, помимо $6,6 \cdot 10^{11}$ молекул водорода, имеющих в поре при заданном давлении, в состоянии равновесия в ней находятся еще $5,1 \cdot 10^{10}$ адсорбированных атомов водорода. Проведенное исследование не позволяет, однако, ничего сказать относительно времени, в течение которого установится равновесие.

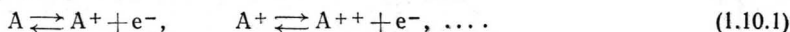
1.10. Термическая ионизация газов. Уравнение Саха

Если электрически заряженная или нейтральная частица (например, фотон, электрон, ион или атом) сталкивается с молекулой газа, последняя с определенной вероятностью может ионизоваться. С другой стороны, достаточно медленный электрон может снова объединиться с ионом и образовать нейтральную молекулу. Вследствие этого между ионизацией и рекомбинацией устанавливается статистическое равновесие.

Пусть для создания плазменного шнура, применяемого для обработки материалов, в качестве рабочего газа используется гелий при температуре $T = 20\,000$ К. Найти степень ионизации газа и долю двукратно ионизованных атомов. Потенциал ионизации составляет при однократной ионизации $U_{I_1} = 24,48$ В, при двукратной ионизации $U_{I_2} = 56,16$ В (ср. табл. П. XXV).

Решение

Ионизационное равновесие можно рассматривать как частный случай химического равновесия. Будем описывать состояние ионизационного равновесия с помощью реакций



Применяя к этим реакциям закон действующих масс (1.16), получим систему уравнений

$$\frac{c_0}{c_1 c_e} = K_p^{(1)}(T) P, \quad \frac{c_1}{c_2 c_e} = K_p^{(2)}(T) P, \dots, \quad (1.10.2)$$

где c_0 , c_i и c_e — относительные концентрации соответственно нейтральных частиц, i -кратно ионизованных частиц и электронов [ср. (1.15)]. Поскольку газ в целом остается нейтральным, помимо уравнений (1.10.2), должно выполняться также соотношение

$$c_e = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (1.10.3)$$

Кроме того, согласно определению относительных концентраций, имеем

$$c_0 + c_1 + c_2 + \dots + c_e = 1. \quad (1.10.3a)$$

Температуры, при которых существенна ионизация, обычно весьма высоки; поэтому можно предположить, что закон равнораспределения выполняется для всех компонентов, включая электроны. Тогда для одноатомных газов при расчете следует использовать теплоемкость $C_p = 5R/2$ и формулу (1.22a) для постоянных, согласно которой

$$\zeta = \ln \frac{g (2\pi\mu)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \quad (1.10.4)$$

(давление в Н/м²). Статистический вес g нормального состояния в случае электронов равен 2. Подставляя $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = -1$ и учитывая, что для электрона величина $U_0 \equiv E_e = 0$, получим с помощью (1.27) следующее выражение для входящих в (1.10.2) констант равновесия:

$$\ln K_p^{(n+1)}(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \zeta_n - \zeta_{n+1} - \zeta_e - \frac{E_n - E_{n+1}}{RT}. \quad (1.10.5)$$

Согласно уравнению Вант-Гоффа (1.3.7), энтальпия ионизации равна

$$\Delta H_p^{(n+1)} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p^{(n+1)}(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} RT - (E_n - E_{n+1}).$$

Величина

$$H_{n+1} = E_{n+1} - E_n = U_{In+1}e \quad (1.10.6)$$

обозначает отнесенную в 1 кмоль энтальпию $(n+1)$ -кратной ионизации при абсолютном нуле. Величина H_{n+1}/N_A есть энергия связи $(n+1)$ -го электрона.

Подставляя в (1.10.5) химические постоянные в виде (1.22a) и учитывая, что $\mu_n = \mu_{n+1}$, $g_e = 2$, получаем уравнение Саха

$$K_p^{(n+1)}(T) = \frac{g_n h^3 \exp(H_{n+1}/RT)}{2g_{n+1} (2\pi m_e)^{3/2} (kT)^{5/2}}. \quad (1.10.7)$$

Как видно из табл. П. XXV (см. приложение), первый потенциал ионизации значительно меньше потенциалов многократной ионизации. Вследствие этого при не очень высоких температурах концентрации многократно ионизованных атомов малы по сравнению с концентрацией однозарядных ионов: $c_1 \gg c_2 \gg c_3 \dots$. Поэтому до температур порядка 10^4 К можно считать, что

$$c_1 = c_e, \quad c_0 + c_1 + c_e = 1. \quad (1.10.8)$$

Исходя из такого предположения, можно определить степень ионизации α как отношение числа однократно ионизованных атомов к полному числу атомов

$$\alpha = \frac{c_1}{1 - c_e} = \frac{c_1}{1 - c_1}. \quad (1.10.9)$$

Из (1.10.8) и (1.10.9) следует, что

$$c_0 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (1.10.10)$$

Тогда первое из уравнений (1.10.2) дает

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = PK_p^{(1)}(T), \quad \alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + PK_p^{(1)}(T)}}. \quad (1.10.11)$$

Подставляя числовые величины, получим

$$K_p^{(1)}(20\,000\text{ K}) = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^3 \exp\left(\frac{24,48 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4}\right)}{2(2 \cdot 3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31})^{3/2} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4)^{5/2}} =$$

$$= 3,9 \cdot 10^{-4} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}, \quad (1.10.12)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 3,9 \cdot 10^{-4}}} = 0,081, \quad (1.10.13)$$

т. е. свыше 8% всех атомов гелия ионизованы.

Как следует из (1.10.11), степень ионизации можно увеличить, если при постоянной температуре уменьшать давление. При этом возрастает высвобождающаяся при рекомбинации энтальпия. Однако, с другой стороны, понижение давления приводит к уменьшению количества поступающего газа, в результате чего уменьшается и количество тепла, передающегося от плазменного луча обрабатываемому материалу. Оптимальное решение этой проблемы зависит от конструкции плазменной горелки и от свойств материала.

Для константы равновесия процесса ионизации второго порядка $\text{He}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{He}^{++} + e^-$ имеем

$$K_p^{(2)} = K_p^{(1)} \exp\left(\frac{H_2 - H_1}{RT}\right), \quad (1.10.14)$$

или, после подстановки заданных числовых значений,

$$K_p^{(2)}(20\,000\text{ K}) = 3,6 \cdot 10^4 (\text{H}/\text{M}^2)^{-1} \gg K_p^{(1)}(20\,000\text{ K}).$$

Отсюда при $\alpha^2 \ll 1$ получим

$$\frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = \frac{c_0 c_2}{c_1^2} = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} c_2 = \frac{c_2}{\alpha^2}, \quad (1.10.15)$$

т. е.

$$c_2 = \alpha^2 \frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = (8,1 \cdot 10^{-2})^2 \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{3,6 \cdot 10^4} = 7,1 \cdot 10^{-11}.$$

1.11. Образование электронов и позитронов при температурах $T \ll \mu_0 c^2/k$

При чрезвычайно высоких температурах столкновения между микрочастицами могут приводить к образованию электронных пар; например, из γ -кванта могут возникнуть электрон e^- и позитрон e^+ . Позитрон не может долго существовать в присутствии вещества. Он снова объединяется с электроном, при этом энергия покоя и кинетическая энергия обеих частиц полностью преобразуются в квант излучения. Частота испущенного излучения определяется законом Планка

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.11.1)$$

и уравнением Эйнштейна

$$\varepsilon = \mu_0 c^2, \quad (1.11.2)$$

выражающим эквивалентность массы и энергии.

Определить равновесную концентрацию образующихся из квантов излучения электронов и позитронов¹⁾ при $T = 10^8$ К, если к моменту начала процесса излучения имеется электронный газ плотностью $N_0^-/V = 10^9$ м⁻³.

Решение

Рассмотрим газ, состоящий из N микрочастиц с массой, равной массе электрона. Предположим, что каждая из этих частиц обладает спином, число возможных проекций которого на выделенное направление равно g . В соответствии с формулой (3.1.8) гл. 2 статистическая сумма такого газа определяется выражением

$$Z = \left[\frac{g e V}{h^3 N} (2\pi\mu_0 k T)^{3/2} \right]^N. \quad (1.11.3)$$

Эта формула для статистической суммы микрочастиц была получена на основании статистики Больцмана; согласно сказанному в задаче 1.3 гл. 4, она применима также и для электронов и позитронов, если только концентрации не слишком велики. При аннигиляции электронно-позитронной пары энергия покоя также преобразуется в излучение. Поэтому ее необходимо учитывать при получении выражений для термодинамических величин. В соответствии с этим получаем при помощи (1.11.3) следующее выражение для свободной энергии:

$$F = N\mu_0 c^2 - N k T \ln \left[\frac{g V (2\pi\mu_0 k T)^{3/2}}{N h^3} + 1 \right]. \quad (1.11.4)$$

Отсюда следует, что химический потенциал равен

$$\mu_c = \frac{F + P V}{N} = -k T \ln \left[\frac{g V (2\pi\mu_0 k T)^{3/2}}{N h^3} \exp \left(-\frac{\mu_0 c^2}{k T} \right) \right]. \quad (1.11.5)$$

Будем далее относить все величины к объему $V = 1$ м³. Образование пар и обратный ему процесс их аннигиляции можно рассматривать как состояние равновесия для статистического процесса



где γ — квант электромагнитного излучения. Как указывалось в гл. 4, § 2, химический потенциал фотонного газа равен нулю. Вследствие этого при наличии фазового равновесия должен быть равен нулю также и суммарный химический потенциал газа электронов и позитронов, т. е.

$$\mu_{e^-} + \mu_{e^+} = 0. \quad (1.11.7)$$

В дальнейшем индексом „+“ мы будем отмечать величины, относящиеся к позитронному газу, а индексом „-“ величины, относящиеся к электронному

¹⁾ Равновесная концентрация электронов и позитронов может быть достигнута, лишь если γ -излучение само равновесное. Задачу следует понимать в том смысле, что система, содержащая N_0^- электронов при $T \rightarrow 0$, каким-то способом была нагрета до температуры T , при которой γ -кванты находятся в равновесии с электронами и позитронами. — Прим. ред.

газу. Если логарифм некоторой величины равен нулю, то сама эта величина равна единице. Поэтому из (1.11.7) с учетом (1.11.5) имеем

$$N^+ N^- = (N_0^- + \Delta N) \Delta N = \frac{g^2 (2\pi\mu_0 kT)^3}{h^6} \exp\left(-\frac{2\mu_0 c^2}{kT}\right). \quad (1.11.8)$$

Величина

$$\Delta N = \Delta N^- = \Delta N^+ = N^+ \quad (1.11.9)$$

представляет собой число возникших за счет излучения электронов или позитронов. При заданных численных значениях получим

$$\begin{aligned} (10^9 + \Delta N) \Delta N &= \\ &= \frac{(4 \cdot 2\pi \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8)^3}{(6,63 \cdot 10^{-34})^6} \exp\left(-\frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 9 \cdot 10^{16}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8}\right) = \\ &= 10^{15,83} \text{ м}^{-3}. \end{aligned}$$

Отсюда имеем

$$\Delta N = 10^{6,83} = 6,7 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3}.$$

Следовательно, плотность возникших электронов мала по сравнению с плотностью уже имеющегося электронного газа. Общее давление столь мало, что можно применить статистику Больцмана. В то же время численный расчет показывает, что с повышением температуры число образующихся электронных пар быстро возрастает. Поэтому для рассмотрения образования электронных пар при температурах $T \approx \mu_0 c^2/k$, или $T \gg \mu_0 c^2/k$ необходимо применять квантовую статистику.

Упражнения

- У.1.1. Определить константу равновесия для реакции $N_2 \rightleftharpoons 2N$ при $T = 3000 \text{ К}$ и $P = 20 \text{ атм}$. Энергия диссоциации $\epsilon_D = 7,3 \text{ эВ}$. Основное состояние атома N четырехкратно вырождено, состояние молекулы N_2 не вырождено. $T_R = 2,9 \text{ К}$, $T_0 = 3390 \text{ К}$. Относительная атомная масса азота $A_r = 14,0$.
- У.1.2. В предыдущем упражнении определить, насколько необходимо повысить температуру, чтобы число диссоциированных частиц удвоилось.
- У.1.3. Чему равно число диссоциированных молекул азота в объеме 1 м^3 при $T = 1000 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$?
- У.1.4. Найти энергию, которую необходимо затратить, чтобы 1 моль молекулярного кислорода при нормальных условиях диссоциировал на атомы ($\epsilon_D = 5,1 \text{ эВ}$).
- У.1.5. Насколько увеличится теплота реакции $2O \rightarrow O_2$, если при постоянном давлении температура возрастает от 273 до 2500 К ? ($\omega_0 = 2,98 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$).
- У.1.6. Определить химическую постоянную хлора при таких температурах, когда колебательные состояния еще не возбуждены ($J_{Cl_2} = 1,13 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, $A_{Cl} = 35,5$).
- У.1.7. Найти химические постоянные атомарного хлора и атомарного водорода. ($A_{Cl} = 35,5$, $A_H = 1,01$, давление в физических атмосферах).
- У.1.8. Определить константу равновесия для диссоциации водорода при температуре 25° С (давление в физических атмосферах, числовые значения взять из табл. П.ХХI).

- У.1.9. Исследовать в нулевом приближении состояние равновесия для реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. При какой температуре парциальное давление NO равно 0,01 атм, если исходные давления составляют $P_{O_2} = 0,2$ атм и $P_{N_2} = 0,8$ атм? (Использовать значения энтальпии образования и энтропии, приведенные в табл. П.ХХIV).
- У.1.10. Сколько водорода необходимо добавить к газу с парциальными давлениями компонентов 0,75 атм H_2 , 0,15 атм CO , 0,10 атм CO_2 , чтобы посредством реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ уменьшить относительное содержание CO до 1%? Решение провести в нулевом приближении.
- У.1.11. Вычислить изменение энтропии при реакции $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$, если температура и давление равны соответственно $25^\circ C$ и 1 атм. Колебательные состояния не возбуждены ($j_{H_2} = -3,68$, $j_{O_2} = 0,55$, $j_{H_2O} = -1,94$).
- У.1.12*. Определить константу равновесия для реакции $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$. При этом предположить, что теплоемкости постоянны и соответствуют значениям, приведенным в табл. 34. Чему равен выход иодистого водорода, если исходные концентрации составляют $n_{H_2}^0 = 0,090$ кмоль/м³, $n_{J_2}^0 = 0,010$ кмоль/м³?

Таблица 34

| Вещество | C_p | j , измеренное значение | ϵ_D , эВ |
|----------|-------|---------------------------|-------------------|
| H_2 | 3,5R | -3,85 | 4,48 |
| J_2 | 4,5R | 3,02 | 1,54 |
| HJ | 3,5R | 0,69 | 3,11 |

- У.1.13. Найти относительную концентрацию диссоциированного водорода при $T = 5000$ К, $P = 10$ атм.
- У.1.14*. Как изменится относительная концентрация диссоциированного водорода, если при $T = 5000$ К давление увеличивается от 10 до 100 атм?
- У.1.15*. Вычислить химическую постоянную молекулярного водорода при $T = 3150$ К.
- У.1.16. Спектроскопические измерения дают для константы ангармонизма кислорода значение $x = 0,00965$, для частоты внутримолекулярных колебаний — значение $\omega_0 = 2,98 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Найти отсюда энергию диссоциации ϵ_D .
- У.1.17*. Вычислить энергию диссоциации молекулярного водорода H_2 , используя значения энтальпии образования, приведенные в табл. П.ХХIV приложения.
- У.1.18*. Определить константу равновесия для реакции $HCl + DBr \rightleftharpoons DCl + HBr$ при высоких температурах (колебания полностью возбуждены). Расстояние между ядрами в молекулах считать не зависящими от вида изотопа.
- У.1.19. Чему равна степень ионизации аргона при $T = 14\,000$ К, если давление составляет 5 ат? Потенциал ионизации аргона равен 15,68 В.
- У.1.20. Определить относительную концентрацию двукратно ионизованных атомов аргона при температуре $T = 14\,000$ К и давлении $P = 5$ ат. Энергия связи второго электрона равна для аргона 27,64 В.
- У.1.21. Оценить степень тепловой ионизации паров ртути при температуре $20^\circ C$ и давлении 1 мм рт. ст. (Потенциал ионизации ртути 10,4 В.)
- У.1.22. При $T \ll m_0 c^2 / k$ получить численную формулу для плотности электронов и позитронов, образующихся при взаимодействии излучения с газом электронов.

Таким образом, если система состоит из k веществ, которые могут находиться в r различных состояниях, то можно произвольно менять $k - r + 2$ термодинамических величин (давление, температуру или отношения чисел частиц), не нарушая при этом состояния равновесия.

Пример 32

Система, состоящая из льда, воды и водяного пара, содержит $k = 1$ компонент в $r = 3$ фазах. Согласно правилу фаз (2.3), число термодинамических степеней свободы системы равно

$$f = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Следовательно, требование одновременного сосуществования трех фаз вещества однозначно определяет температуру и давление (тройная точка; ср. гл. 3, § 3).

Если некоторое вещество одновременно сосуществует в двух фазах, то в соответствии с (2.3) одну из переменных — давление или температуру — можно выбрать произвольно; при этом вторая из этих величин будет определяться выбором первой. Например, давление насыщенных водяных паров является функцией температуры.

Пример 33

Если для системы, состоящей из двух компонентов, например поваренной соли и воды, в равновесии должны находиться одновременно три фазы, то на основании правила фаз Гиббса имеем

$$f = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Следовательно, при одновременном сосуществовании трех фаз только одна из переменных $N_{\text{I}}/N_{\text{OI}}$, $N_{\text{II}}/N_{\text{OII}}$, $N_{\text{III}}/N_{\text{OIII}}$, P , T может быть выбрана произвольно. Например, если имеется одна жидкая и две какие-либо другие фазы, то задание концентрации раствора поваренной соли $N_{\text{Iж}}/N_{\text{Oж}}$ однозначно определяет температуру и давление. Следовательно, тройная точка, в которой все три фазы стабильны, зависит от концентрации поваренной соли. Если имеются только две фазы, например жидкая и газообразная, то из формулы (2.3) находим $f = 2$. В соответствии с этим при $k = 2$, $r = 2$ можно одновременно и независимо друг от друга менять концентрацию раствора и температуру. Давление насыщенного пара в этом случае будет зависеть не только от температуры, но и от концентрации раствора.

Пример 34

В двухкомпонентной системе, согласно правилу фаз Гиббса (2.3), может одновременно сосуществовать в равновесии не более $r = 4$ фаз. Система вода — эфир имеет при $\vartheta = -3,8^\circ\text{C}$ четверную точку, в которой в равновесии находятся четыре фазы: твердая фаза практически чистого льда, газообразная фаза и две жидкие фазы. Из последних одна является преимущественно водной с содержанием 12,8% эфира, а вторая состоит в основном из эфира и содержит 0,93% воды. При незначительном изменении давления, температуры или концентрации одного из растворов равновесие четырех фаз нарушается и одна из них исчезает.

При записи правила фаз Гиббса компонентами следует считать все вещества, которые могут независимо друг от друга существовать в различных фазах.

Пример 35

Система вода—эфир состоит из двух не зависящих друг от друга компонентов. В то же время образующие эту систему атомы Н, О, С нельзя считать независимыми компонентами, поскольку в рассматриваемой системе они всегда выступают только в виде соединений H_2O и $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

При *диссоциации на ионы* необходимо учитывать, что система в целом остается нейтральной. Вследствие этого в системе (2.1) появится дополнительное уравнение, что можно формально также рассматривать как уменьшение числа k независимых компонентов на единицу. Таким образом, если при диссоциации на ионы образуется, например, m сортов ионов, то независимыми следует считать только $m-1$ из них.

Пример 36

В растворе, состоящем из воды, поваренной соли и соляной кислоты, образуются ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , которые сосуществуют с H_2O . Диссоциацию воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ можно не учитывать из-за ее ничтожно малой степени. Тогда задание концентраций Na^+ и H^+ однозначно определяет также и концентрацию Cl^- . Следовательно, независимыми компонентами можно считать только H_2O , Na^+ и H^+ , т. е. имеем $k=3$. Если теперь задать температуру и давление, то в соответствии с правилом фаз Гиббса максимальное число фаз r будет равно 3. Это означает, что в равновесии с жидкой фазой могут находиться не более двух каких-либо других фаз.

В *разбавленных растворах* число N_0 молекул растворителя велико по сравнению с числом растворенных частиц, т. е.

$$N_0 \gg \sum_{i=1}^{k-1} N_i, \quad (2.4)$$

где суммирование следует производить по всем веществам, содержащимся в растворителе. По аналогии с (1.15) будем называть концентрацией частиц отношение

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_{j=0}^{k-1} N_j} \quad (i = 1, \dots, k-1). \quad (2.5)$$

При нахождении термодинамических величин для раствора необходимо различать *слабые* и *сильные электролиты*. В слабых электролитах, например в уксусной кислоте, число образующихся ионов столь незначительно, что возникающими при этом электри-

ческими силами можно пренебречь. Наоборот, сильные электролиты, например поваренная соль, даже при относительно больших концентрациях почти полностью диссоциированы на ионы, так что обусловленные этим дополнительные силы оказывают значительное влияние на физические параметры состояния.

Будем предполагать, что взаимодействием между молекулами растворенного вещества можно пренебречь по сравнению с их взаимодействием с молекулами растворителя. Сначала рассмотрим *слабые электролиты*, концентрация которых столь мала, что выполняется условие (2.4). Растворение *одной* молекулы i -го вещества приводит к появлению в статистической сумме дополнительного множителя Δz_i . При растворении N_i молекул с учетом $N_i!$ возможных перестановок получаем для статистической суммы раствора выражение

$$Z = Z^{(0)} \frac{(\Delta z_i)^{N_i}}{N_i!}, \quad (2.6)$$

где $Z^{(0)}$ — статистическая сумма чистого растворителя. Применяя приближенную формулу Стирлинга (1.8) гл. 2, находим из (2.6) свободную энергию

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z^{(0)} + N_i kT \ln \frac{N_i}{e \Delta z_i}. \quad (2.7)$$

Поскольку свободная энергия раствора является экстенсивной величиной, она должна быть однородной функцией первого порядка относительно чисел частиц N_0, N_1, \dots, N_{k-1} . Вследствие предположения об отсутствии взаимодействия между молекулами растворенного вещества величина Δz_i должна быть пропорциональной числу молекул растворителя N_0 ; поэтому ее можно представить в виде

$$\Delta z_i = N_0 e^{\psi_i(P, T)/kT}. \quad (2.8)$$

Отсюда на основании (2.7) для полной свободной энергии раствора находим

$$F = F^{(0)} + N_i kT (\ln c_i - 1) + N_i \psi_i(P, T), \quad (2.9)$$

или, если растворены $k-1$ веществ,

$$F = F^{(0)} + \sum_{i=1}^{k-1} [N_i kT (\ln c_i - 1) + N_i \psi_i(P, T)]. \quad (2.10)$$

Здесь величина

$$F^{(0)} = -N_0 kT \ln Z^{(0)} \quad (2.11)$$

представляет собой свободную энергию чистого растворителя. Из (2.10) с учетом определения $c_i = N_i/N_0$ получим с помощью (1.1.10) химический потенциал растворителя в виде

$$\mu_{c_0} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_{T, V, N_j (j \neq 0)} = \mu_c^{(0)} - \sum_i c_i kT. \quad (2.12)$$

Величина

$$\mu_c^{(0)} = \left(\frac{\partial F^{(0)}}{\partial N_0} \right)_{T, V} \quad (2.13)$$

есть химический потенциал чистого растворителя. Для химических потенциалов растворенных веществ находим

$$\mu_{c_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j (j \neq i)} = kT \ln c_i + \psi_i(P, T). \quad (2.14)$$

В случае *растворов сильных электролитов* кулоновское взаимодействие между ионами приводит к появлению в свободной энергии дополнительного члена вида

$$F_{эл} = - \frac{e^3}{12\pi} \frac{\sum_i (N_i Z_i^2)^{3/2}}{(\epsilon^3 V kT)^{1/2}} \quad (2.15)$$

[ср. (2.7)]. Здесь $Z_i e$ — заряд иона i -го сорта, $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость растворителя, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона. При этом предполагается, что энергии электрических взаимодействий, хотя ими уже более нельзя пренебрегать, все еще достаточно малы по сравнению с тепловыми энергиями. Получаемые отсюда формулы для термодинамических величин справедливы при тех же предположениях и в случае *ионизованных газов*.

Распад на ионы приводит к увеличению числа растворенных частиц, а тем самым и к увеличению осмотического давления. Однако одновременно с этим наличие электростатического взаимодействия приводит к уменьшению давления, т. е. оно проявляется через кажущуюся неполную диссоциацию молекул сильного электролита. Используя закон Вант-Гоффа, находим из (2.15) осмотическое давление, возникающее при растворении сильного электролита

$$P = RT \left[\frac{\sum_i n_i}{V} - \frac{\sqrt{N_A}}{24\pi} \left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\epsilon V kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.16)$$

Второе слагаемое в (2.16) обусловлено наличием электростатического взаимодействия.

Вода, так же как и другие растворители, в какой-то степени диссоциирована. Диссоциация описывается уравнением



Согласно закону действующих масс, числа киломолей ионов n_{H^+} и n_{OH^-} связаны соотношением

$$\boxed{\frac{n_{\text{H}^+} n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = K(T)}. \quad (2.18)$$

Вследствие незначительного числа диссоциированных молекул величину $n_{\text{H}_2\text{O}}$ можно считать постоянной:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^3}{18,02} \text{ кмоль/м}^3. \quad (2.19)$$

Тогда при 25 °С имеем

$$n_{\text{H}^+} n_{\text{OH}^-} = K(25 \text{ °С}) n_{\text{H}_2\text{O}} = K_{(\text{H}_2\text{O})}(25 \text{ °С}) = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ кмоль}^2/\text{м}^6. \quad (2.20)$$

В соответствии с этим концентрация ионов водорода в чистой электрически нейтральной воде при 25 °С равна

$$(n_{\text{H}^+})_0 = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^3. \quad (2.21)$$

В *кислом растворе* преобладают ионы H^+ ; в соответствии с соотношением (2.20) это означает, что $n_{\text{H}^+} > (n_{\text{H}^+})_0$. Напротив, в *щелочном растворе* преобладают ионы OH^- , т. е. $n_{\text{H}^+} < (n_{\text{H}^+})_0$.

Введем величину pH , которая определяется следующим образом:

$$\boxed{\text{pH} = -\lg n_{\text{H}^+}}. \quad (2.22)$$

В соответствии с (2.21) для нейтрального раствора имеем $\text{pH} = 7$, для кислого раствора $\text{pH} < 7$ и для щелочного раствора $\text{pH} > 7$.

Если в одном и том же растворителе растворено несколько веществ, то концентрации $c_i = N_i/N_0$ связаны соотношением, вытекающим из закона действующих масс (1.16). Уравнение Вант-Гоффа (1.3.7) также применимо к растворам, при этом величину $Q = -\Delta H$ следует понимать как теплоту растворения.

Задачи

2.1. Законы Рауля для понижения температуры замерзания

Для определения относительной молекулярной массы парафина с формулой C_nH_{2n+2} растворяют $m=17,5$ г парафина в 1 л бензола и определяют, насколько изменяется при этом температура замерзания. Пусть это изменение оказалось равным $\Delta T = -0,55$ К. Предположим далее, что при тех же условиях температура замерзания чистого растворителя $T_E = 5,25^\circ\text{C} = 278,68$ К, а выделяемое при замерзании количество теплоты равно $30,39$ ккал/кг. Какова брутто-формула¹⁾ растворенного парафина? (Плотность бензола $\rho_{C_6H_6} = 0,879$ г/см³, относительная молекулярная масса $M_{C_6H_6} = 78,05$.)

Решение

Необходимо исследовать равновесие системы, состоящей из $k=2$ компонентов и $r=2$ фаз. Согласно правилу фаз Гиббса (2.3), система обладает $f = k + 2 - r = 2$ термодинамическими степенями свободы. Следовательно, из четырех переменных T , P , $c_{\text{жидк}}$, $c_{\text{тв}}$ произвольные значения могут принимать лишь две ($c_{\text{жидк}}$ и $c_{\text{тв}}$ обозначают концентрацию растворенного вещества соответственно в жидкой и твердой фазах). Таким образом, если заданы давление P и одна из концентраций, например $c_{\text{жидк}}$, то этим будут также определены температура T и концентрация $c_{\text{тв}}$. Согласно формулам (3.10) гл. 3 или (2.1), в состоянии равновесия должны быть равны химические потенциалы как растворителя, так и растворенного вещества в твердой и жидкой фазах. Запишем это условие для растворителя. Имеем

$$\begin{aligned} \mu_c^{\text{жидк}}(P, T, c_{\text{жидк}}) &= \mu_c^{(0)}{}_{\text{жидк}}(P, T) - c_{\text{жидк}} kT = \mu_c^{(0)}{}_{\text{тв}}(P, T) - c_{\text{тв}} kT = \\ &= \mu_c^{\text{тв}}(P, T, c_{\text{тв}}). \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Для чистого растворителя фазовое равновесие определяется соотношением

$$\mu_c^{(0)}{}_{\text{жидк}}(P(T), T) = \mu_c^{(0)}{}_{\text{тв}}(P(T), T), \quad (2.1.2)$$

где давление P зависит от температуры T (см. гл. 3, § 3). Температуре замерзания T_E соответствует, таким образом, давление $P_E = P(T_E)$ на кривой равновесия фаз.

Разложим химический потенциал в ряд Тейлора

$$\mu_c^{(0)}(P, T) = \mu_c^{(0)}(P_E, T_E) + \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P_E, T_E)}{\partial T} \Delta T, \quad (2.1.3)$$

тогда, используя (2.1.2), получим из (2.1.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_c^{(0)}{}_{\text{жидк}}(P_E, T_E)}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_c^{(0)}{}_{\text{жидк}}(P_E, T_E)}{\partial P} \Delta P - c_{\text{жидк}} kT &= \\ = \frac{\partial \mu_c^{(0)}{}_{\text{тв}}(P_E, T_E)}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_c^{(0)}{}_{\text{тв}}(P_E, T_E)}{\partial P} \Delta P - c_{\text{тв}} kT. \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

¹⁾ Брутто-формулами в химии принято называть суммарные формулы вида $A_nB_mC_l \dots$, например $C_{13}H_{28}$, в отличие от структурных и т. п. формул.—
Прим. перев.

Принимая во внимание, что отнесенная к 1 кмоль энергия Гиббса и химический потенциал связаны соотношением $G^{(0)} = N_A \mu_c^{(0)}$, находим с помощью формулы (3.20) гл. 2

$$\frac{\partial \mu_c^{(0)}(P, T)}{\partial T} = \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial T} \right)_P = -\frac{S^{(0)}}{N_A}, \quad \frac{\partial \mu_c^{(0)}(P, T)}{\partial P} = \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial G^{(0)}}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{N_A}. \quad (2.1.5)$$

Подставляя в (2.1.4), имеем

$$-\frac{S_{\text{жидк}}^{(0)}}{N_A} \Delta T + \frac{V_{\text{жидк}}}{N_A} \Delta P - c_{\text{жидк}} kT = -\frac{S_{\text{ТВ}}}{N_A} \Delta T + \frac{V_{\text{ТВ}}}{N_A} \Delta P - c_{\text{ТВ}} kT. \quad (2.1.6)$$

Согласно формуле (3.12) гл. 3, величина

$$Q = H_{\text{ТВ}}^{(0)} - H_{\text{жидк}}^{(0)} = T (S_{\text{ТВ}}^{(0)} - S_{\text{жидк}}^{(0)}) \quad (2.1.7)$$

есть не что иное, как теплота перехода. Тогда из (2.1.6) получим

$$\frac{Q}{T} \Delta T + (V_{\text{жидк}} - V_{\text{ТВ}}) \Delta P = (c_{\text{жидк}} - c_{\text{ТВ}}) RT. \quad (2.1.8)$$

Определим изменение температуры замерзания при растворении какого-либо вещества при неизменных прочих условиях. Иными словами, положим $P = P_E$, т. е. $\Delta P = 0$. Если растворенное вещество нерастворимо в твердой фазе, т. е. если оно вымерзает в процессе затвердевания, то $c_{\text{ТВ}} = 0$. Тогда из (2.1.8) имеем

$$\Delta T = \frac{cRT_E^2}{Q}, \quad (2.1.9)$$

где $c = c_{\text{жидк}}$ и $T = T_E$. Вследствие более высокой степени порядка энтропия твердого тела меньше энтропии жидкости (см. гл. 3, § 3). Поэтому величина Q в соответствии с (2.1.7) отрицательна. То же справедливо и для величины ΔT (2.1.9). Таким образом, температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Зависимость температуры замерзания от концентрации и теплоты плавления называют соответственно *первым* и *вторым законами Рауля*. Поскольку

$$\rho V = N_L M_L, \quad m = N_S M_S, \quad c = c_{\text{жидк}} = \frac{N_S}{N_L},$$

(где N_L , N_S —число молекул растворителя и растворенного вещества, M_L , M_S —относительные молекулярные массы), то, относя теплоту плавления к 1 кмоль, имеем

$$\Delta T = \frac{M_L m R T_E^2}{M_S \rho L Q V} \quad \text{или} \quad M_S = R \frac{m T_E^2}{\rho Q \Delta T / M_L}.$$

Подставляя числовые величины, находим

$$M_S = \frac{1,987 \cdot 17,5 \cdot 278,68^2}{0,879 \cdot 10^3 \cdot 30,39 \cdot 0,55} = 183,8.$$

Относительной молекулярной массой 184 обладает соединение $C_{15}H_{38}$. Следовательно, в рассматриваемом случае речь идет именно об этом парафине.

2.2. Понижение давления насыщенного пара

В 1 л четыреххлористого углерода CCl_4 ($M_L = 153,8$), имеющего температуру кипения $76,7^\circ\text{C}$ при давлении 1 атм, растворены $m_S = 20$ г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ($M_S = 93,06$). Определить обусловленное этим изменение ΔP упругости насыщенного пара. На какую величину изменится температура кипения при постоянном давлении $P = 1$ атм? ($\rho_L = \rho_{\text{CCl}_4} = 1,60$ г/см³, теплота испарения 46 ккал/кг).

Решение

Будем исходить из соотношения (2.1.8) и применим его к переходу из жидкого в газообразное состояние:

$$\frac{Q}{T} \Delta T + (V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк}}) \Delta P = (c_{\text{газ}} - c_{\text{жидк}}) RT. \quad (2.2.1)$$

Температуру T примем равной температуре кипения T_S чистого растворителя при внешнем давлении $P = P(T_S)$, т. е. положим $\Delta T = 0$. Тогда из (2.2.1) имеем

$$\Delta P = \frac{(c_{\text{газ}} - c_{\text{жидк}}) RT}{V_{\text{газ}} - V_{\text{жидк}}}. \quad (2.2.2)$$

На основании уравнения состояния идеального газа можно приближенно считать, что

$$V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P} \gg V_{\text{жидк}} \quad (2.2.3)$$

и положить $c_{\text{газ}} = 0$. После таких упрощений получаем следующее выражение для понижения давления насыщенного пара:

$$\Delta P = -c \frac{RT}{V_{\text{газ}}} = -cP(T_S). \quad (2.2.4)$$

Следовательно, упругость насыщенного пара раствора ниже, чем чистого растворителя.

Если давление остается постоянным, т. е. если $\Delta P = 0$, то из (2.2.1) при $c_{\text{газ}} = 0$, $c_{\text{жидк}} = 0$ находим

$$\Delta T = -\frac{c}{Q} RT^2. \quad (2.2.5)$$

Поскольку величина $Q = H_{\text{жидк}} - H_{\text{газ}}$ отрицательна, изменение температуры ΔT положительно. Таким образом, наличие растворенного вещества приводит к повышению точки кипения. Подставляя в (2.2.4) и (2.2.5) соотношение

$$c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{m_S M_L}{M_S \rho_L V}, \quad (2.2.6)$$

получаем

$$\Delta P = -\frac{M_L m_S}{M_S V \rho_L} P(T_S) \quad \text{и} \quad \Delta T = -\frac{m_S R}{M_S V \rho_L Q / M_L} T^2. \quad (2.2.7)$$

При заданных численных значениях изменение давления насыщенного пара равно

$$\Delta P = -\frac{153,8 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{93,06 \cdot 10^{-3} \cdot 1,60 \cdot 10^3} 1,0 = -0,021 \text{ атм,}$$

а для изменения температуры кипения при постоянном давлении имеем

$$\Delta T = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 1,986 \cdot 349,9^2}{93,06 \cdot 10^{-3} \cdot 1,60 \cdot 10^3 \cdot 46} \text{ К} = 0,71 \text{ К.}$$

2.3. Осмотическое давление, теплота растворения, растворимость

В табл. 35 приведена растворимость водорода в воде при внешнем давлении $P=1$ атм для различных значений температуры. Определить осмотическое давление в насыщенном растворе. Найти теплоту растворения при растворении 1 кмоль водорода, если температура равна 25°C , а давление составляет 4 атм. Как изменится объем в результате процесса растворения?

Таблица 35

Растворимость H_2 в H_2O при $P=1$ атм [максимальное число $n_g(\text{H}_2)$ киломолей водорода на 1 м^3 воды]

| Температура, $^\circ\text{C}$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $n_g(\text{H}_2), 10^{-4} \text{ м}^{-3}$ | 9,51 | 8,61 | 7,92 | 7,28 | 6,83 | 6,39 |
| $P_{\text{макс}}, 10^{-2} \text{ атм}$ | 2,14 | 2,00 | 1,90 | 1,81 | 1,75 | 1,70 |

Решение

Чтобы получить выражение для осмотического давления из химического потенциала, рассмотрим в соответствии с фиг. 15 (задача 1.9 гл. 2) два раствора, которые различаются только концентрациями (c_1 и c_2) растворенного вещества. Полупроницаемая перегородка пропускает лишь молекулы растворителя; вследствие этого равенство химических потенциалов по обе стороны перегородки выполняется только для растворителя. В то же время перегородка препятствует выравниванию концентраций растворенного вещества. По этой причине химические потенциалы растворенного вещества и осмотические давления в обоих растворах различны.

Равенство химических потенциалов растворителя означает, согласно формуле (2.12), что выполняется соотношение

$$\mu_{c_0}(P_1, T) - c_1 kT = \mu_{c_0}(P_2, T) - c_2 kT. \quad (2.3.1)$$

Разлагая в ряд, находим в первом приближении

$$\mu_{c_0}(P_2, T) = \mu_{c_0}(P_1, T) + \left(\frac{\partial \mu_{c_0}}{\partial P} \right)_T (P_2 - P_1). \quad (2.3.2)$$

В соответствии с формулой (3.20) гл. 2 имеем равенство

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = N_0 \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial P} \right)_T = V. \quad (2.3.3)$$

Подставляя (2.3.2) и (2.3.3) в (2.3.1), получаем

$$P_2 - P_1 = (c_2 - c_1) \frac{N_0 k T}{V}. \quad (2.3.4)$$

Чтобы найти осмотическое давление, положим

$$c_2 = c = \frac{N}{N_0}, \quad c_1 = 0. \quad (2.3.5)$$

Иными словами, мы предполагаем, что по одну сторону перегородки находится чистый растворитель, а по другую — раствор с концентрацией c (см. фиг. 15). Тогда, согласно закону Вант-Гоффа для осмотического давления, имеем

$$\boxed{P_{\text{осм}} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}}. \quad (2.3.6)$$

Вычисленное на основании этого закона осмотическое давление приведено в табл. 35. При растворении δN молекул энергия Гиббса изменяется на величину

$$\delta G(P, T) = (\mu_{c \text{ раств}} - \mu_{c \text{ нераств}}) \delta N, \quad (2.3.7)$$

где $\mu_{c \text{ нераств}}$ и $\mu_{c \text{ раств}}$ — химические потенциалы нерастворенного и растворенного веществ. Величина $\mu_{c \text{ нераств}}$ зависит от конкретного состояния нерастворенного твердого, жидкого или газообразного вещества.

В насыщенном растворе существует равновесие между нерастворенным и растворенным веществом. Поэтому

$$\delta G(P, T) = 0 \quad \text{или} \quad \mu_{c \text{ раств}} = \mu_{c \text{ нераств}}. \quad (2.3.8)$$

Если в жидкости растворяется газ с постоянной молярной теплоемкостью, то, согласно (1.26), химический потенциал нерастворенного вещества можно представить в виде

$$\mu_{c \text{ нераств}} = \frac{U_0}{N_A} + kT \ln P - \frac{C_p}{N_A} T \ln T - kT\zeta = \psi_{\text{нераств}}(T) + kT \ln P. \quad (2.3.9)$$

Для химического потенциала растворенного вещества в соответствии с (2.14) имеем

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu_{c \text{ раств}} = \psi_{\text{раств}}(P, T) + kT \ln \frac{N}{N_0}, \quad (2.3.10)$$

где N_0 — число молекул растворителя. При не очень больших давлениях свойства жидкости в общем случае лишь незначительно зависят от внешнего давления P , так что в первом приближении можно записать

$$\psi_{\text{раств}}(P, T) = \psi_{\text{раств}}(T). \quad (2.3.11)$$

Подставляя (2.3.9) и (2.3.10) в (2.3.8), получаем закон Генри для растворимости газа в жидкости

$$\boxed{c_{\text{макс}} = \frac{N_{\text{макс}}}{N_0} \exp\left(\frac{\mu_{c \text{ нераств}} - \mu_{c \text{ раств}}}{kT}\right) = P \exp\left(\frac{\psi_{\text{нераств}}(T) - \psi_{\text{раств}}(T)}{kT}\right) = f(T) P}. \quad (2.3.12)$$

В соответствии с этим законом растворимость газа в жидкости в первом приближении пропорциональна внешнему давлению. Для изменения энергии

Гиббса при растворении δN частиц, используя (2.3.7), получим в случае ненасыщенного раствора выражение

$$\begin{aligned} \delta G &= \left(\psi_{\text{раств}} + kT \ln \frac{N}{N_0} - \mu_{\text{с нераств}} \right) \delta N = kT \ln \frac{N}{N_{\text{макс}}} \delta N = \\ &= kT \ln \frac{c}{c_{\text{макс}}} \delta N. \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Изменение энтальпии δH_P в процессе растворения определим по формуле (1.3.6)

$$\delta H_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta G}{T} \right)_P = kT^2 \delta N \left(\frac{\partial \ln c_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (2.3.14)$$

Отсюда находим *теплоту растворения* при растворении N частиц или n кило-моль

$$Q_P = -\Delta H_P = -kNT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P = -nRT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (2.3.15)$$

Для изменения объема получим на основании формулы (3.20) гл. 2 выражение

$$\delta V = \left(\frac{\partial \delta G}{\partial P} \right)_T = -\frac{kT \delta N}{P}. \quad (2.3.16)$$

Как следует из табл. 35, при $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ и $P = 4$ атм растворимость равна

$$c_{\text{макс}} = \frac{N_{\text{макс}}}{N_0} = \frac{4,7,60 \cdot 10^{-4} \cdot 18}{1000} = 5,47 \cdot 10^{-5}.$$

В рассматриваемом интервале 5 К увеличение натурального логарифма растворимости составляет

$$\begin{aligned} \frac{d \ln c_{\text{макс}}}{dT} &= \frac{1}{c_{\text{макс}}} \frac{dc_{\text{макс}}}{dT} = \frac{1000 \cdot 4 \cdot (7,28 - 7,60) \cdot 10^{-4} \cdot 18}{4,7,60 \cdot 10^{-4} \cdot 18 \cdot 1000 \cdot 5} = \\ &= -8,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

С учетом этого находим из (2.3.15) теплоту растворения 1 кмоль водорода

$$Q_P = 1,987 \cdot 298^2 \cdot 8,42 \cdot 10^{-3} \text{ ккал} = 1486 \text{ ккал}.$$

2.4. Взаимное влияние растворенных веществ.

Закон разведения Оствальда

В раствор 0,1 моль/л уксусной кислоты (константа диссоциации $K_1 = 1,86 \cdot 10^{-5}$) добавляются 0,05 моль/л бензойной кислоты ($K_2 = 6,5 \cdot 10^{-5}$). Определить состояние диссоциационного равновесия до и после добавления второй кислоты.

Решение

Диссоциация кислоты в растворе описывается формулой



Пусть $\alpha^{(i)}$ ($i = 1, 2$) обозначает степень диссоциации кислоты, т. е. долю диссоциированных молекул по отношению к первоначально имевшимся, $n^{(i)}$ —

концентрация в кмоль/м³ или моль/л. Согласно закону действующих масс, имеем

$$\frac{n_{\text{A}}^{(i)} + n_{\text{B}}^{(i)}}{n_{\text{AB}}^{(i)}} = K^{(i)} \quad (i = 1, 2). \quad (2.4.2)$$

Учитывая, что

$$n_{\text{A}}^{(i)} = n_{\text{B}}^{(i)} = \alpha n^{(i)}, \quad n_{\text{AB}}^{(i)} = (1 - \alpha^{(i)}) n^{(i)}, \quad (2.4.3)$$

находим из (2.4.2) закон разведения Оствальда:

$$\boxed{\frac{\alpha^{(i)2}}{1 - \alpha^{(i)}} n^{(i)} = K^{(i)}}. \quad (2.4.4)$$

При стремлении концентрации $n^{(i)}$ к нулю степень диссоциации должна стремиться к единице. Таким образом, при достаточно сильном разведении наступит полная диссоциация.

В рассматриваемом случае имеем $K^{(i)} \ll n^{(i)}$ и, следовательно, $\alpha^{(i)} \ll 1$; поэтому можно приближенно представить степень диссоциации в виде

$$\alpha^{(i)} = \sqrt{\frac{K^{(i)}}{n^{(i)}}}. \quad (2.4.5)$$

Подставляя заданные численные значения, получим для раствора уксусной кислоты

$$\alpha^{(1)} = \sqrt{\frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,36 \cdot 10^{-2}$$

и для бензойной кислоты

$$\alpha^{(2)} = \sqrt{\frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3,6 \cdot 10^{-2}.$$

Если обе кислоты присутствуют в растворе одновременно и степени их диссоциации равны соответственно $\beta^{(1)}$ и $\beta^{(2)}$, то в обоих состояниях диссоциационного равновесия необходимо учитывать полную концентрацию водорода. Тогда получим уравнения

$$\frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)}) n^{(1)}\beta^{(1)}}{n^{(1)}(1 - \beta^{(1)})} = K^{(1)}, \quad \frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)}) n^{(2)}\beta^{(2)}}{n^{(2)}(1 - \beta^{(2)})} = K^{(2)}. \quad (2.4.6)$$

Предполагая снова, что $\beta^{(1)} \ll 1$, $\beta^{(2)} \ll 1$, находим из (2.4.6)

$$(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)}) \beta^{(1)} = K^{(1)}, \quad (n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)}) \beta^{(2)} = K^{(2)}, \quad (2.4.7)$$

откуда имеем

$$\boxed{\frac{\beta^{(1)}}{\beta^{(2)}} = \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}}}. \quad (2.4.8)$$

Разрешая систему уравнений (2.4.7), определяющую равновесие, относительно $\beta^{(1)}$ и $\beta^{(2)}$, получаем

$$\beta^{(1)} = \frac{\alpha^{(1)}}{\sqrt{1 + \frac{n^{(2)} K^{(2)}}{n^{(1)} K^{(1)}}}} = \frac{K^{(1)}}{\sqrt{n^{(1)} K^{(1)} + n^{(2)} K^{(2)}}} \quad (2.4.9)$$

и

$$\beta^{(2)} = \frac{K^{(2)}}{\sqrt{n^{(1)}K^{(1)} + n^{(2)}K^{(2)}}}. \quad (2.4.10)$$

Из промежуточных равенств следует, что $\beta^{(i)} < \alpha^{(i)}$. Следовательно, при добавлении второй кислоты степень диссоциации первой кислоты уменьшается. Подставляя численные значения, находим

$$\beta^{(1)} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{0,1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5} + 0,05 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5}}} = 8,23 \cdot 10^{-3},$$

$$\beta^{(2)} = \frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{1,86 \cdot 10^{-5}} 8,23 \cdot 10^{-3} = 2,88 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с этим относительное число диссоциировавших молекул *более слабой кислоты* с меньшей степенью диссоциации уменьшается *сильнее*, чем более сильной кислоты с большей степенью диссоциации. Аналогичным образом ведут себя кислоты при взаимодействии с солями.

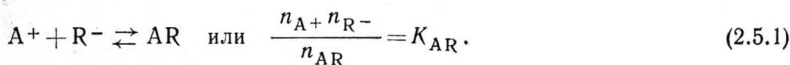
2.5. Гидролиз

При физиологических исследованиях очень часто бывает необходимо добавлять к некоторому раствору небольшую, однако точно определенную концентрацию ионов Н или ОН. Слабые основания и кислоты весьма подвержены влиянию побочных условий, например содержания щелочей в используемых химикатах и на стенках сосуда или содержания CO_2 в воздухе, поэтому обычно применяются гидролизующие соли, т. е. продукты нейтрализации, образованные из сильного основания и слабой кислоты или наоборот (*буферные растворы*). Концентрацию таких растворов можно сделать очень большой, поэтому они менее чувствительны ко всякого рода паразитным влияниям.

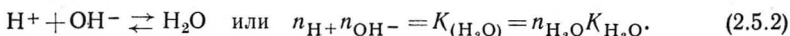
Вычислить концентрацию ионов ОН для раствора $n = 0,1$ моль/л фенолята калия. Константа диссоциации фенола (слабая кислота) имеет значение $K = K_{\text{HR}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$.

Решение

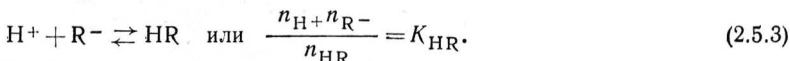
Растворенная соль диссоциирует в соответствии с уравнениями вида



Будем предполагать, что имеет место практически полная диссоциация нейтральной соли. Наряду с диссоциацией, описываемой уравнениями (2.5.1), в системе устанавливается равновесие относительно диссоциации воды:



Ионы водорода реагируют с ионами кислотных остатков R^- . Эта реакция описывается уравнениями



В уравнениях (2.5.2) и (2.5.3) концентрация ионов водорода должна иметь одно и то же значение. Учитывая это и деля (2.5.2) на (2.5.3), находим урав-

нение для концентрации ионов OH^-

$$\frac{(n_{\text{OH}^-})(n_{\text{HR}})}{n_{\text{R}^-}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HR}}} = \frac{K_{(\text{H}_2\text{O})}}{K_{\text{HR}}}, \quad (2.5.4)$$

которое определяет равновесие для реакции



Число n_{OH^-} должно быть равно концентрации n_{HR} ионов водорода, связанных с кислотными остатками. С учетом этого имеем из (2.5.4)

$$n_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{K_{(\text{H}_2\text{O})} n_{\text{R}^-}}{K_{\text{HR}}}}, \quad (2.5.5)$$

а концентрация ионов H^+ , согласно (2.5.2), равна

$$n_{\text{H}^+} = \frac{K_{(\text{H}_2\text{O})}}{n_{\text{OH}^-}} = \sqrt{\frac{K_{(\text{H}_2\text{O})}K_{\text{HR}}}{n_{\text{R}^-}}}. \quad (2.5.6)$$

Подставляя численные значения и принимая во внимание, что $n_{\text{R}^-} = 0,1$ кмоль/м³, находим из (2.5.5)

$$n_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,3 \cdot 10^{-10}}} = 2,8 \cdot 10^{-3} = 0,0028 \text{ кмоль/м}^3. \quad (2.5.5a)$$

Степень гидролиза γ показывает, какая часть введенных в раствор ионов более слабого электролита переходит в недиссоциированную форму:

$$\gamma = \frac{n_{\text{HR}}}{n} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{n}. \quad (2.5.7)$$

В рассматриваемом случае имеем

$$\gamma = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,028,$$

т. е. 2,8% всех ионов калия реагируют согласно уравнению (2.5.1). Для концентрации ионов водорода получим из (2.5.6)

$$n_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 10^{-11,45} \text{ кмоль/м}^3 \text{ или } \text{pH} = 11,45.$$

Следовательно, реакция раствора будет щелочной, т. е. фенолфталеиновая бумага (изменение окраски от белой до красной при значениях pH в интервале от 8,3 до 10) будет окрашиваться в красный цвет, а лакмусовая бумага (изменение окраски от красной до синей в интервале pH от 6 до 8) — в синий цвет.

2.6. Радиус Дебая

Раствор поваренной соли содержит 5 г NaCl на 1 л воды. Определить радиус Дебая и исследовать влияние заряженной частицы на ее окружение.

Решение

Предположим, что раствор разбавлен столь сильно, что молекулы NaCl полностью распадаются на положительные ионы Na^+ и отрицательные ионы Cl^- . Между ионами действуют электрические силы притяжения и отталкива-

ния. Кроме внутренней энергии нейтральных газовых молекул, в случае ионов появляется дополнительная электрическая часть.

Рассмотрим окрестность положительно заряженной частицы и для каждого элемента объема этой окрестности усредним по времени число появляющихся в нем ионов. При этом чаще будет регистрироваться появление отрицательно заряженных частиц. От временных средних перейдем к пространственным средним и заменим дискретное распределение элементарных зарядов непрерывным распределением. При этом будем рассуждать следующим образом. Рассматриваемый положительно заряженный ион создает вокруг себя электрическое поле с потенциалом ψ ¹⁾. Частица с зарядом Ze^- обладает в этом поле потенциальной энергией $Ze^- \psi$. При этом, согласно закону распределения Гиббса, число частиц с зарядом Ze^- в объеме dV составляет

$$dN_- = C_- e^{-Ze^- \psi/kT} dV \quad (e^- = -e^+ = -e). \quad (2.6.1)$$

Аналогично для числа частиц с зарядом Ze^+ имеем

$$dN_+ = C_+ e^{-Ze^+ \psi/kT} dV. \quad (2.6.2)$$

При $\psi \rightarrow 0$ ионы распределены в пространстве равномерно. Отсюда следует, что

$$C_- = \lim_{\psi \rightarrow 0} \frac{dN_-}{dV}, \quad C_+ = \lim_{\psi \rightarrow 0} \frac{dN_+}{dV}. \quad (2.6.3)$$

Если имеется только по одному сорту положительных и отрицательных ионов, то вследствие электронейтральности раствора можно положить

$$C_- = C_+ = \frac{N_-}{V} = \frac{N_+}{V} = \frac{N}{V}, \quad (2.6.4)$$

где N — число электрически заряженных частиц одного сорта. Плотность пространственного заряда в некоторой точке с потенциалом ψ определяется выражением

$$\rho = \frac{dN_+ - dN_-}{dV} Ze = -\frac{2NZe}{V} \operatorname{sh} \frac{Ze\psi}{kT}. \quad (2.6.5)$$

Плотность заряда ρ и потенциал ψ связаны дифференциальным уравнением Пуассона

$$\Delta\psi = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad (2.6.6)$$

где $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость. Для вакуума имеем $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ А·с/В·м. Относительная диэлектрическая проницаемость составляет для разбавленного раствора $\epsilon_r = 88$. Подставляя (2.6.5) в (2.6.6), получаем

$$\Delta\psi = \frac{2NZe}{V\epsilon} \operatorname{sh} \frac{Ze\psi}{kT}. \quad (2.6.7)$$

Будем предполагать, что

$$\frac{Ze\psi}{kT} \ll 1, \quad (2.6.8)$$

¹⁾ В вакууме это был бы обычный кулоновский потенциал. Однако в среде к кулоновскому полю заряда добавляется поле поляризованной им среды, поэтому задача состоит в определении ψ . Она решается самосогласованным образом: при заданном ψ находится пространственное распределение ионов вокруг заряда [их плотности выражаются через ψ при помощи (2.6.1) и (2.6.2)], а по пространственному заряду этих ионов при помощи уравнения Пуассона находится потенциал ψ . — Прим. ред.

следовательно, приближенно можно записать $\text{sh } Ze\psi/kT = Ze\psi/kT$. Тогда в сферически-симметричном случае с учетом (2.6.6) и (2.6.7) получим

$$\Delta\psi = \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{2NZe^2\psi}{\epsilon V kT} = \frac{\psi}{D^2}. \quad (2.6.9)$$

Величина

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{Z^2 e^2} \frac{V}{2N}} \quad (2.6.10)$$

имеет размерность длины. Ее называют *радиусом Дебая—Хюккеля* или *радиусом экранирования*. Величина $2N$ представляет полное число ионов, имеющих в объеме V . Общее решение дифференциального уравнения (2.6.9) имеет вид

$$\psi = A \frac{\exp(-r/D)}{r} + B \frac{\exp(r/D)}{r}. \quad (2.6.11)$$

Коэффициент B должен равняться нулю, поскольку в противном случае с увеличением расстояния от центра потенциал будет неограниченно возрастать. Коэффициент A определим из условия, что при малых r должен получаться чисто кулоновский потенциал. Это дает

$$A = \frac{Ze}{4\pi\epsilon}. \quad (2.6.12)$$

В результате решение уравнения (2.6.9) принимает вид

$$\psi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} e^{-r/D}. \quad (2.6.13)$$

На расстояниях $r \gg D$ потенциал спадает очень быстро. Следовательно, образующееся вокруг рассматриваемого положительного иона облако отрицательных зарядов приводит к *экранированию* положительного заряда на расстояниях, превышающих дебаевский радиус.

В рассматриваемом случае, исходя из массы растворенного вещества, при полной диссоциации получим для числа частиц величину

$$N = N_+ = N_- = \frac{mN_A}{M_r} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{58,5} = 5,15 \cdot 10^{22} \text{ л}^{-1}.$$

Теперь найдем из (2.6.10) дебаевский радиус

$$D = \sqrt{\frac{8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 88 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 10^{-3}}{(1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 2 \cdot 5,15 \cdot 10^{22}}} = 1,11 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Полагая в (2.6.8) $D = r$ и используя решение (2.6.13), получаем с учетом $Z = 1$

$$\begin{aligned} \frac{Ze\psi(D)}{kT} &= \frac{e^2 \exp(-1)}{4\pi\epsilon D kT} = \\ &= \frac{(1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0,368}{4 \cdot 3,14 \cdot 88 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 0,21. \end{aligned}$$

Таким образом, в рассматриваемом случае условие (2.6.8) выполняется для полей, отвечающих значениям $r > D$.

2.7. Давление раствора сильного электролита

Определить давление для раствора, содержащего 5 г/л NaCl и 10 г/л Na_2SO_4 .

Решение

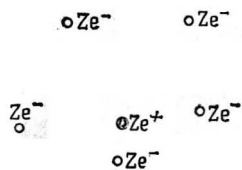
При нахождении функций состояния сильного электролита необходимо учитывать электрические силы, действующие между диссоциированными частицами. Если в растворе имеются заряженные частицы, то к термодинамическим величинам, найденным для электрически нейтральных частиц, следует добавить кулоновский член. Поэтому запишем свободную энергию для ионов в виде

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{эл}}. \quad (2.7.1)$$

Согласно формуле (3.16) гл. 2, функция F удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U. \quad (2.7.2)$$

Это уравнение справедливо для величины $F_{\text{ид}}$, поэтому функция $F_{\text{эл}}$ также должна удовлетворять ему. Решение уравнения (2.7.2) без правой части имеет



Фиг. 66. Экранирование положительного заряда.

вид $F_{\text{эл}}^0 = aT$. Для нахождения решения неоднородного уравнения (2.7.2) произведем вариацию постоянной $a = a(T)$, тогда получим

$$-T^2 \frac{da(T)}{dT} = U_{\text{эл}} \quad \text{или} \quad a = - \int \frac{U_{\text{эл}}}{T^2} dT. \quad (2.7.3)$$

Отсюда для кулоновской части свободной энергии находим

$$F_{\text{эл}} = -T \int \frac{U_{\text{эл}}}{T^2} dT. \quad (2.7.4)$$

Чтобы вычислить кулоновскую часть внутренней энергии ионного газа, воспользуемся формулой (2.6.13), определяющей потенциал в окрестности положительного заряда (фиг. 66). В результате получим

$$\psi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{D}\right) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right)\right] = \psi_+ + \psi_-. \quad (2.7.5)$$

Первое слагаемое в (2.7.5) представляет кулоновское поле, создаваемое расположенным в центре положительным ионом с зарядом Ze , второе слагаемое есть потенциал, обусловленный облаком отрицательных зарядов, образовав-

шимся вокруг рассматриваемого иона. В соответствии с (2.7.5) это облако создает в месте расположения выделенного положительного иона потенциал

$$\psi_-(0) = -\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right) \right] = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon D}. \quad (2.7.6)$$

Потенциал $\psi_-(0)$ определяет энергию, необходимую для перемещения единичного заряда из бесконечности в точку нахождения положительного иона при условии, что последний в этой точке отсутствует. Следовательно, положительный ион с зарядом Ze^+ обладает энергией ($e = e^+ = -e^-$)

$$\epsilon_{эл} = Ze^+ \psi(0) = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon D}. \quad (2.7.7)$$

Такое же значение энергии получится и для отрицательного иона. Электрическая энергия всех ионов в объеме V описывается выражением

$$U_{эл} = -\frac{1}{2} \frac{e^2 \sum_i N_i Z_i^2}{4\pi\epsilon D}, \quad (2.7.8)$$

где суммирование необходимо распространить на все сорта ионов. При этом следует иметь в виду, что каждый ион учитывается дважды: один раз как выделенная центральная частица, и один раз как составная часть экранирующего заряда. Чтобы не учитывать его взаимодействие с остальными ионами дважды, вводится множитель $1/2$.

Что касается дебаевского радиуса, то при его определении необходимо исходить из того, что уравнение Пуассона приводится к виду

$$\Delta\psi - \frac{1}{D^2} \psi = 0, \quad (2.7.9)$$

где величина

$$D = \frac{\sqrt{\epsilon V k T}}{e} \frac{1}{\sqrt{\sum_i N_i Z_i^2}} \quad (2.7.10)$$

и есть дебаевский радиус системы. Тогда, используя (2.7.4), получаем для электрической части свободной энергии выражение

$$F_{эл} = \frac{e \left(\sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2}}{8\pi \sqrt{\epsilon^3 V k}} T \int \frac{dT}{T^{5/2}} = -\frac{e^3 \left(\sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2}}{12\pi \sqrt{\epsilon^3 V k T}} + C = -\frac{e^2 \sum_i N_i Z_i^2}{12\pi\epsilon D} + C, \quad (2.7.11)$$

где C — постоянная интегрирования. С помощью (2.7.11) можно определить кулоновские поправки ко всем термодинамическим величинам для раствора электролита. В соответствии с формулой (3.15) гл. 2 поправка к давлению за счет кулоновского взаимодействия равна

$$P_{эл} = -\left(\frac{\partial F_{эл}}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{24\pi} \frac{e^3 \left(\sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2}}{\sqrt{\epsilon^3 V^3 k T}}. \quad (2.7.12)$$

Согласно закону Вант-Гоффа [см. (1.9.11) гл. 2] для осмотического давления $\sum_i N_i$ электрически нейтральных частиц имеем

$$P_N = \frac{kT \sum_i N_i}{V}. \quad (2.7.13)$$

Если концентрация ионов с зарядами $Z_i e$ (зарядовые числа Z_i могут быть положительными или отрицательными) равна N_i/V , то с помощью (2.7.12) и (2.7.13) находим

$$\begin{aligned} P_I &= kT \left[\frac{\sum_i N_i}{V} - \frac{1}{24\pi} \left(\frac{e^2 \sum_i N_i Z_i^2}{\varepsilon V kT} \right)^{3/2} \right] = \\ &= RT \left[\frac{\sum_i n_i}{V} - \frac{\sqrt{N_A}}{24\pi} \left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\varepsilon V kT} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (2.7.14)$$

При полной диссоциации из 5 г NaCl и 10 г Na_2SO_4 образуется $4,24 \cdot 10^{22}$ ионов SO_4 , $13,63 \cdot 10^{22}$ ионов Na и $5,15 \cdot 10^{22}$ ионов Cl.

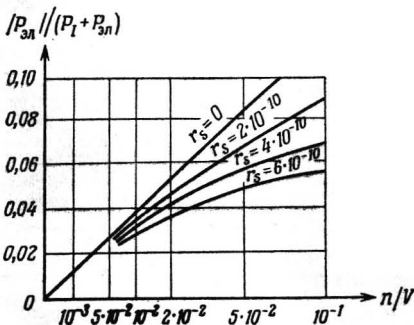
Учитывая, что каждый ион SO_4 двукратно заряжен, имеем

$$\sum_i N_i Z_i^2 = 3,57 \cdot 10^{23}.$$

Тогда для осмотического давления ионов в растворе получим величину

$$\begin{aligned} P_I &= 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 9,87 \cdot 10^{-6} \times \\ &\times \left\{ \frac{2,30 \cdot 10^{23}}{10^{-3}} - \frac{1}{24 \cdot 3,14} \left[\frac{(1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 3,57 \cdot 10^{23}}{88 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right]^{3/2} \right\} = \\ &= 4,09 \cdot 10^{-26} (2,30 \cdot 10^{26} - 0,63 \cdot 10^{26}) = 6,83 \text{ атм.} \end{aligned}$$

Таким образом, диссоциация растворенного вещества на ионы приводит к повышению осмотического давления по сравнению с раствором нейтральных частиц,



Фиг. 67. Поправка к осмотическому давлению раствора электролита за счет электрических сил. (По работе [7].)

Для точечных ионов имеет место равенство

$$\frac{|P_{эл}|}{P_I + P_{эл}} = \frac{e^3}{24\pi} \frac{\sqrt{N_A}}{\sqrt{k^3 T^3 \varepsilon_0^3}} \frac{\left(\sum_i n_i Z_i^2 \right)^{3/2}}{V^{1/2} \sum_i n_i}.$$

Прямая представляет поправку при $T=0^\circ\text{C}$, $\varepsilon=88\varepsilon_0$, $n_1=n_2=n$, $Z_1=-Z_2=-1$ в приближении, в котором ионы рассматриваются как точечные заряды. Кривые, расположенные ниже, отражают зависимость от эффективного диаметра ионов $2r_s$.

поскольку каждый ион следует рассматривать как самостоятельную микро-частицу. Однако, с другой стороны, кулоновские силы, действующие между частицами, уменьшают осмотическое давление. В рассматриваемом случае эта поправка, несмотря на относительно небольшое количество растворенного вещества, составляет более $1/4$ величины, которая получилась бы в пренебрежении кулоновскими силами. С увеличением концентрации роль электрического поправочного члена возрастает, поскольку он растет как $(N/V)^{3/2}$, в то время как нормальное осмотическое давление в растворе линейно зависит от концентрации (фиг. 67).

Замечание. При проведении расчетов для всех точек пространства мы применяли дифференциальное уравнение (2.6.9), справедливое лишь при условии (2.6.8). Если же исходить из более точного дифференциального уравнения (2.6.7), то для кулоновских поправок получаются значения, несколько меньшие найденных в рассмотренном примере.

2.8. Осмотическое давление в крови

Давление внутри красных кровяных шариков равно 8 атм. Какое количество поваренной соли необходимо добавить в 1 л чистой воды, предназначенной для вливания в вены пациента? Температуру положить равной температуре человеческого тела (37 °C). Относительная молекулярная масса поваренной соли составляет $M_r = 58,45$.

Решение

Чтобы воспрепятствовать разбуханию красных кровяных телец и разрыву их оболочки, осмотическое давление $P_{осм}$ в растворе поваренной соли вместе с внешним давлением должно уравновешивать давление внутри красных кровяных шариков. Следовательно, осмотическое давление должно составлять 7 атм.

Если используется раствор поваренной соли, то при решении необходимо исходить из теории сильных электролитов, поскольку применение закона Вант-Гоффа (1.9.11) гл. 2, справедливого для нейтральных веществ, приводит к завышенному значению требуемого количества поваренной соли. Согласно соотношению (2.7.14), для вещества, диссоциирующего на одновалентные ионы двух сортов, имеем

$$P_I = \frac{2nRT}{V} \left[1 - \frac{\sqrt{N_A}}{24\pi} \frac{e^3 \sqrt{2n}}{(\epsilon V k T)^{3/2}} \right], \quad (2.8.1)$$

где n — число молей NaCl на 1 л (или киломолей на 1 м³). При заданных численных значениях находим

$$7 = 2n \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 310 \cdot 9,87 \cdot 10^{-6} \left(1 - 0,265 \sqrt{\frac{273}{310}} \sqrt{2n} \right),$$

или, после вычислений и подстановки $m = M_r n = 58,45n$,

$$0,125m (1 - 0,0405 \sqrt{m}) = 1. \quad (2.8.2)$$

Здесь m — масса растворенной поваренной соли.

Уравнение (2.8.2) имеет решение $m = 9,1$. В соответствии с этим концентрация поваренной соли в физиологическом растворе, предназначенном для введения в вены пациента, должна составлять 9,1 г/л (более точное среднее значение 8,9 г/л).

2.9. Понижение температуры замерзания раствора сильного электролита

В 1 л воды растворено $m = 15$ г поваренной соли ($M_r = 58,45$). Определить понижение температуры затвердевания.

Решение

Согласно формуле (2.1.9), в случае недиссоциирующего растворенного вещества изменение температуры затвердевания определяется выражением

$$\Delta T = \frac{cRT_E^2}{Q}, \quad (2.9.1)$$

где

$$c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{n_S}{n_L} \quad (2.9.2)$$

— концентрация раствора, $Q < 0$ — теплота плавления. Осмотическое давление в соответствии с законом Вант-Гоффа равно

$$P = \frac{n_S RT}{V}. \quad (2.9.3)$$

Осмотическое давление в растворе сильного электролита определяется формулой (2.7.14)

$$P_I = \left[\sum_i n_i - \frac{1}{24\pi} \sqrt{\frac{N_A}{V}} \left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \right] \frac{RT}{V}. \quad (2.9.4)$$

В соответствии с этим в формулах (2.9.1) и (2.9.2) вместо n_S необходимо использовать величину, стоящую в выражении (2.9.4) в квадратных скобках:

$$n_S \rightarrow \left[\sum_i n_i - \frac{1}{24\pi} \sqrt{\frac{N_A}{V}} \left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.9.5)$$

Таким образом, для изменения температуры замерзания раствора соли NaCl, распадающейся на одновалентные ионы двух сортов, получаем выражение

$$\Delta T = \frac{RT_E^2 \left[2n_S - \frac{1}{24\pi} \sqrt{\frac{N_A}{V}} \left(\frac{2e^2 n_S}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \right]}{n_L Q}. \quad (2.9.6)$$

Если в качестве растворителя используется вода, то находим

$$\Delta T = \frac{2n_S RT_E^2 (1 - 0,265 \sqrt{2n_S/V})}{n_L Q}. \quad (2.9.7)$$

Подставляя в (2.9.7) заданные численные значения и $n = m/M_r$ (ср. задачу 2.1), получим окончательно

$$\Delta T = - \frac{2 \cdot 15 \cdot 1,986 \cdot 273^2 (1 - 0,265 \sqrt{2 \cdot 15/58,45})}{58,45 \cdot 10^3 \cdot 80} = -0,77\text{К}.$$

Если бы мы применили закон Рауля для недиссоциирующих веществ, то для понижения температуры замерзания получили бы значение, составляющее всего 0,47 К. Точно измерить понижение точки замерзания гораздо легче, чем определить осмотическое давление. По этой причине явление понижения температуры замерзания имеет большое практическое значение.

Упражнения

- У.2.1. Определить понижение температуры замерзания для раствора $m = 20$ г анилина ($M_S = 93,06$) в 1 л метилового спирта.
- У.2.2. Найти понижение давления пара при 100°C при растворении 100 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ ($M_S = 180$) в 1 л воды.
- У.2.3. Затвердевание некоторого сплава из магния и серебра начинается при $T = 905$ К и сопровождается выделением чистого магния. Теплота плавления чистого магния составляет 46,5 ккал/кг, точка затвердевания $T = 922$ К. Определить относительную массу серебра в сплаве ($A_{Mg} = 24,32$, $A_{Ag} = 107,9$).

- У.2.4. При 1 атм и 0°C растворимость азота в воде составляет 28,8 мг/л, а при 10°C она равна 22,6 мг/л. Найти теплоту растворения при растворении 1 кмоль азота при 0°C .
- У.2.5. Вычислить осмотическое давление в растворе соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л при 20°C . Чему равна поправка за счет электрических сил, действующих между частицами?
- У.2.6. Какое количество воды необходимо взять, чтобы растворить в ней 1 кмоль азота при 0°C и давлении 0,1 атм?
- У.2.7. Вычислить максимальное осмотическое давление, возникающее в результате растворения азота при 0°C и давлении 1 атм.
- У.2.8. Какова максимальная концентрация азота, растворенного в воде при температуре 0°C и давлении 1 атм?
- У.2.9*. 1 л воды при 100°C содержит 50 г растворенного сахара. Какую минимальную работу необходимо совершить, чтобы удвоить концентрацию раствора ($M_{\text{сах}} = 342$)?
- У.2.10. Чему равно число ионов водорода на 1 л при 0°C ? ($\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -14,94$)?
- У.2.11. Какова концентрация муравьиной кислоты (константа диссоциации $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$), концентрация ионов водорода в которой имеет такое же значение, как в 0,05-молярной бензойной кислоте ($K = 6,5 \cdot 10^{-5}$)?
- У.2.12. Определить значение pH для 0,05-молярного раствора уксуснокислого натрия. Чему равна степень гидролиза? Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-14}$.
- У.2.13. Какова концентрация раствора цианистого калия, дающая красную окраску фенолфталеиновой бумаги ($\text{pH} > 10$)? (Константа диссоциации синильной кислоты $K = 1,3 \cdot 10^{-9}$.)
- У.2.14. Составить таблицу степеней гидролиза для концентраций 1; 0,1; 0,01; 0,001 и значений $K = 10^{-5}$, 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} .
- У.2.15. Определить дебаевский радиус экранирования для нейтральной в целом плазмы с концентрацией электронов $N/V = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ при температуре 10^7 К .
- У.2.16. Определить температуру замерзания воды Средиземного моря, содержание соли в которой составляет 38 г/л ($M_r = 60$).
- У.2.17. Чему равен дебаевский радиус для раствора, содержащего 8 г/л NaCl и 30 г/л CaCl_2 при температуре 20°C ?
- У.2.18. Какова величина осмотического давления при 20°C в воде Балтийского моря (среднее содержание соли 12 г/л, $M_r = 60$)? Давление выразить в атм.
- У.2.19*. К какому неравенству приводит требование, чтобы энергия электрического взаимодействия между диссоциированными частицами была мала по сравнению с тепловой энергией?
- У.2.20*. Вывести формулу, определяющую количество теплоты, выделяющегося или поглощающегося при растворении δN молекул некоторого вещества при постоянном объеме.

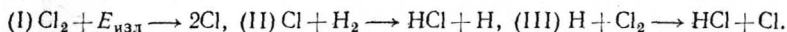
§ 3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Введение

Чтобы рассчитать ход физического или химического процесса превращения вещества, необходимо знать все *стадии реакции*. Во многих случаях реакция не приводит непосредственно к образованию конечного продукта в соответствии с брутто-формулой, а протекает в несколько стадий, при которых образуются промежуточные продукты.

Пример 37

Образование йодистого водорода происходит за один элементарный акт, в точном соответствии с уравнением реакции $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$. Напротив, образование хлористого водорода при взрыве смеси газообразных хлора и водорода происходит в основном в результате трех последовательных стадий (см. задачу 3.6)



Здесь $E_{изл}$ обозначает необходимую для начала реакции энергию излучения.

Аналогично превращение радиоактивных веществ всегда происходит с испусканием α - и β -лучей, состоящих из $\frac{1}{2}\alpha$ - и $-\frac{1}{2}\beta$ -частиц. Так, превращение ${}_{92}^{238}U$ в ${}_{92}^{234}U$ происходит в следующей последовательности: ${}_{90}^{234}Th$, ${}_{91}^{234}Pa$, ${}_{92}^{234}U$. Однако никогда не происходит испускание четырех нейтронов, путем которого могло бы осуществиться непосредственное превращение ${}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{92}^{234}U$.

Течение реакции можно контролировать, измеряя изменение концентрации одного из реагентов. Если эта величина известна, то изменение концентрации остальных компонентов можно определить на основании стехиометрических соотношений.

Пример 38

Предположим, что при контролируемом протекании реакции образования хлористого водорода, состоящей из трех стадий I, II, III, в результате реакции I концентрация молекулярного хлора в течение одного часа уменьшилась на 1 кмоль; тогда одновременно в результате той же реакции концентрация атомарного хлора должна увеличиться на 2 кмоль.

Вместо концентрации можно пользоваться также пропорциональными ей величинами, например числом частиц того или иного компонента реакции или его парциальным давлением.

Пусть n обозначает число киломолей какого-либо реагента. Скоростью реакции, по определению, называют величину

$$v_R = \frac{dn}{dt}. \quad (3.1)$$

Скорость реакции, как правило, зависит от концентрации всех участвующих в реакции веществ и от температуры T :

$$v_R = f(n_1, n_2, \dots, T). \quad (3.2)$$

Если изменение количества некоторого компонента реакции можно описать уравнением

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{n_i}^{m_i}, \quad (3.3)$$

то реакцию называют реакцией m_i -го порядка по отношению к соответствующему реагенту. При этом k есть константа скорости реакции, или кинетический коэффициент реакции.

Пример 39

Распад однородного радиоактивного вещества, например радия, происходит по закону

$$-\frac{dn}{dt} = kn = \lambda n,$$

т. е. представляет собой реакцию первого порядка ($m = 1$). Константу скорости реакции $k = \lambda$ в теории радиоактивного распада принято называть постоянной распада. Подобно радиоактивному распаду, разложение целого ряда органических веществ, например спирта и эфира, в общем случае также происходит в соответствии с уравнением реакции первого порядка.

При сложных химических процессах отдельные промежуточные стадии могут описываться громоздкими кинетическими уравнениями. При этом весьма существенную роль может играть концентрация того вещества, которое в собственно рассматриваемой реакции участия не принимает.

Пример 40

Реакция образования хлористого водорода $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ описывается уравнением

$$\frac{dn_{HCl}}{dt} = k_{HCl} \frac{n_{Cl}^2}{n_{O_2}}.$$

Таким образом, эта реакция является реакцией нулевого порядка относительно водорода H_2 , реакцией второго порядка относительно хлора и минус первого порядка относительно не входящего в уравнение основной реакции кислорода.

Общим, или суммарным, порядком реакции называют, по определению, величину

$$m = \sum_i m_i. \quad (3.3a)$$

В примере 40 общий порядок равен $m = m_{Cl_2} + m_{H_2} + m_{O_2} = 2 + 0 - 1 = 1$. Полное число столкновений между молекулами двух газов, согласно гл. 3, § 4, пропорционально концентрациям обоих газов. Реакции вида



для протекания которых необходимо столкновение двух молекул, идут, следовательно, со скоростью

$$\frac{dn_{AC}}{dt} = kn_{AB}n_{CD}, \quad (3.4a)$$

если только на их ход не влияют какие-либо дополнительные факторы.

Пример 41

В случае образования йодистого водорода имеем

$$\frac{dn_{\text{HJ}}}{dt} = k_{\text{HJ}} n_{\text{H}_2} n_{\text{J}_2}.$$

Общий порядок реакции равен двум. Поскольку

$$n_{\text{H}_2} = n_{0\text{H}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}}, \quad n_{\text{J}_2} = n_{0\text{J}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}},$$

уравнение реакции можно записать также в виде

$$\frac{dn_{\text{HJ}}}{dt} = k_{\text{HJ}} \left(n_{0\text{H}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}} \right) \left(n_{0\text{J}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}} \right),$$

где $n_{0\text{H}_2}$ и $n_{0\text{J}_2}$ — начальные концентрации водорода и йода.

Если в результате реакции какое-либо из участвующих в ней веществ прореагирует практически полностью, то реакцию называют *необратимой*. Такие реакции характеризуются тем, что в состоянии равновесия остается лишь исчезающе малое количество какого-либо реагента. Если же в состоянии равновесия присутствуют конечные количества всех реагирующих веществ, то реакция протекает *неполностью*, или *обратимо*. В этом случае в уравнении кинетики необходимо учитывать также и обратную реакцию.

Пусть ход реакции в одном направлении описывается уравнением

$$(v_R)_{\text{прям}} = \frac{d\vec{n}_i}{dt} = \vec{k} \vec{f}(n_1, \dots, n_r), \quad (3.5a)$$

а в противоположном — уравнением

$$(v_R)_{\text{обр}} = \frac{d\overleftarrow{n}_i}{dt} = \overleftarrow{k} \overleftarrow{f}(n_1, \dots, n_r). \quad (3.5b)$$

Здесь \vec{k} и \overleftarrow{k} — константы скорости прямой и обратной реакций, называемые иногда просто скоростями, $d\vec{n}_i$ и $d\overleftarrow{n}_i$ — количества вещества i , вновь образовавшегося и распавшегося за время dt в результате прямой и обратной реакций соответственно. Эти величины, следовательно, не являются векторами.

Для результирующего изменения концентрации имеем

$$\begin{aligned} (v_R)_{\text{прям}} - (v_R)_{\text{обр}} &= \frac{d\vec{n}_i}{dt} - \frac{d\overleftarrow{n}_i}{dt} = \\ &= \frac{dn_i}{dt} = \vec{k} \vec{f}(n_1, \dots) - \overleftarrow{k} \overleftarrow{f}(n_1, \dots). \end{aligned} \quad (3.6)$$

В состоянии равновесия должны выполняться равенства

$$(v_R)_{\text{прям}} = (v_R)_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad \frac{dn_i}{dt} = 0. \quad (3.6a)$$

Отсюда находим условие равновесия:

$$\frac{\overleftarrow{f}}{\overrightarrow{f}} = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = K_c. \quad (3.7)$$

Пример 42

Образование йодистого водорода описывается уравнением

$$(v_R)_{\text{прям}} = \frac{d\overrightarrow{n}_{\text{HJ}}}{dt} = \overrightarrow{k} n_{\text{J}_2} n_{\text{H}_2}.$$

Распад происходит в соответствии с законом

$$(v_R)_{\text{обр}} = \frac{d\overleftarrow{n}_{\text{HJ}}}{dt} = \overleftarrow{k} n_{\text{HJ}}^2.$$

Следовательно, суммарная скорость ¹⁾ реакции равна

$$(v_R)_{\text{прям}} - (v_R)_{\text{обр}} = \frac{d\overrightarrow{n}_{\text{HJ}}}{dt} - \frac{d\overleftarrow{n}_{\text{HJ}}}{dt} = \overrightarrow{k} n_{\text{J}_2} n_{\text{H}_2} - \overleftarrow{k} n_{\text{HJ}}^2.$$

Отсюда находим константу химического равновесия:

$$K_c = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{n_{\text{HJ}}^2}{n_{\text{J}_2} n_{\text{H}_2}}.$$

Это уравнение для реакции йода с водородом может быть получено также на основании закона действующих масс.

Как указывалось в гл. 3, § 4, общее число столкновений в смеси двух газов чрезвычайно велико. Если хотя бы каждое десятое или сотое столкновение приводило к реакции, то газовая реакция должна была бы длиться не более долей секунды. Однако это имеет место лишь для немногих реакций, например для реакции $\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{AgH}^+ + \text{H}$, которая исследовалась масс-спектроскопическим методом. В то же время многие газовые реакции идут в течение часов и даже дней. Наличие газокинетических столкновений является, таким образом, лишь необходимым, но не достаточным условием для осуществления химического процесса.

Чтобы между сталкивающимися молекулами произошла реакция вида (3.4), при столкновении должна разрушиться химическая связь в исходных веществах. Для этого требуется затра-

¹⁾ Автор пользуется термином «брутто-скорость», вместо которого мы далее будем употреблять названия «суммарная скорость» или просто «скорость», имея в виду скорость образования конечного продукта. — Прим. перев.

туть энергию активации ϵ_0 . Такие процессы с затратами энергии возможны, если источником энергии активации является или внутренняя энергия реагирующих компонентов, или подводимая к системе дополнительная энергия.

Пример 43

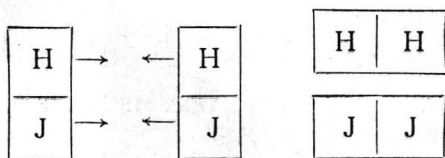
Реакция образования йодистого водорода протекает без подведения энергии извне. Чтобы получить необходимую для реакции энергию активации, достаточно кинетической энергии сталкивающихся частиц. В противоположность этому реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ при комнатной температуре в полной темноте протекает крайне медленно и активируется лишь при подведении извне энергии излучения. Таким образом, в этом случае кинетической энергии молекул H_2 и Cl_2 оказывается недостаточно для их распада.

Существованием энергии активации объясняется возрастание скорости химического превращения с повышением температуры, описываемое законом Аррениуса

$$\frac{dn}{dt} \sim e^{-E_0/kT} \quad (3.8)$$

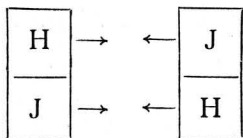
Как неоднократно упоминалось выше, энергии сталкивающихся молекул распределены по экспоненциальному закону $\exp(-\epsilon_0/kT)$ (распределение Гиббса). Поэтому химическое превращение протекает в основном в соответствии с законом (3.8). Число столкновений возрастает пропорционально корню из температуры и по сравнению с этим фактором оказывается малозначительным.

Однако, даже если учесть энергию активации, необходимую для осуществления элементарной реакции при столкновении, и воспользоваться законом распределения Гиббса, число приводящих к реакции столкновений, получающееся при теоретическом расчете, оказывается слишком большим по сравнению с фактической величиной, о которой можно судить по действительному ходу реакции. Поэтому следует предположить, что не все столкновения приводят к реакции, даже если молекулы обладают кинетической энергией, достаточной для активации, и что частицы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы относительно друг друга. Например, в случае распада йодистого водорода эффективным при столкновении является расположение



(перед столкновением) (после столкновения),

в то время как расположение



не дает вклада в рассматриваемую реакцию. Зависимость от ориентации сталкивающихся частиц описывается с помощью коэффициента выхода столкновений, или *стерического фактора* τ , который подобно энергии активации в широких пределах не зависит от температуры.

С учетом энергии активации и стерического фактора получим из формулы (4.10) гл. 3 число столкновений, приводящих к реакции:

$$z_{AB, CD}^* = \tau e^{-\varepsilon_0/kT} \sigma \bar{v}_{AB, CD} N_{AB} N_{CD} = \frac{k_{AB, CD}^*}{N_A} N_{AB} N_{CD} \quad (3.9)$$

При этом, согласно гл. 3, § 4, величины

$$\sigma = (r_{AB} + r_{CD})^2 \pi \quad (3.9a)$$

и

$$\bar{v}_{AB, CD} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_{AB}} + \frac{1}{M_{CD}} \right)} \quad (3.9b)$$

представляют газокинетическое сечение взаимодействия и среднюю относительную скорость.

Вследствие столкновений, число которых определяется формулой (3.9), концентрация вещества AC изменяется на величину

$$\begin{aligned} dn_{AC} &= \frac{dN_{AC}}{N_A} = \frac{1}{N_A} z_{AB, CD}^* dt = \\ &= \frac{\tau e^{-\varepsilon_0/kT} \sigma \bar{v}_{AB, CD} N_{AB} N_{CD}}{N_A} dt. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Путем сравнения с (3.9) при учете равенства $nN_A = N$ находим кинетический коэффициент

$$k_{AB, CD}^* = \vec{k} = N_A \sigma \bar{v}_{AB, CD} \tau e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (3.11)$$

В предположении, что сечение взаимодействия постоянно, это приводит к температурной зависимости вида

$$\vec{k} = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} \sqrt{T}. \quad (3.12)$$

Формула (3.11) получена в предположении, что сталкивающаяся молекула уже перед столкновением имеет необходимую для активации энергию в виде внутренней энергии (3.2.6). Несколько отличная модель, основанная на *квантовомеханическом подходе*, была предложена Эйрингом. В этой модели молекулы рассматриваются как *осцилляторы*, в которых атомы совершают относительно друг друга колебания с частотой ν . Если расстояние между ними превысит некоторую предельную величину (см. фиг. 30), молекула может распасться. Вероятность распада пропорциональна частоте

$$\nu \sim \frac{kT}{h}. \quad (3.13)$$

Поскольку колебательная энергия также распределена по закону Гиббса, для константы скорости реакции получается выражение

$$\vec{k} = \text{const} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (3.14)$$

Таким образом, помимо экспоненциальной зависимости, отвечающей закону Аррениуса, здесь имеется еще дополнительная линейная зависимость от температуры.

Наконец, можно рассмотреть также третью модель, согласно которой источником энергии активации служит кинетическая энергия сталкивающихся частиц. В этом случае при постоянном сечении взаимодействия зависимость константы скорости реакции от температуры имеет вид [см. ниже формулу (3.2.16)]

$$\vec{k} = \text{const} \cdot \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{\sqrt{T}}. \quad (3.15)$$

Характер температурной зависимости во всех рассмотренных моделях определяется множителем $\exp(-\varepsilon_0/kT)$. Он приводит к появлению в логарифме константы химического равновесия слагаемого $-E_0/RT$, что согласуется с экспериментом. Помимо этого, константа скорости реакции содержит множитель T^α , определяемый природой реагирующих молекул. Этот множитель дает в логарифме константы равновесия слагаемое $\text{const} \cdot \ln T$. Оно зависит от того, в какой форме поступает необходимая энергия активации. Очевидно, этот член гораздо менее существен, чем главный член, пропорциональный энергии активации. Иными словами, различие в характере столкновений и способе активации играет второстепенную роль по сравнению с вкладом энергии активации, поэтому при расчете коэффициента скорости в первом приближении им можно пренебречь.

ющего справа налево. Из сравнения выражений (3.16) и (3.17) следует, что

$$\Delta H^* = \overrightarrow{\Delta H^*} - \overleftarrow{\Delta H^*}, \quad \Delta S^* = \overrightarrow{\Delta S^*} - \overleftarrow{\Delta S^*}.$$

Коэффициенты $\overrightarrow{\tau}$ и $\overleftarrow{\tau}$ могут быть найдены путем специального квантовомеханического расчета. В общем случае этот расчет чрезвычайно сложен, однако его можно избежать, если экспериментально определена константа скорости реакции для какой-либо одной определенной температуры (см. задачу 3.2).

Задачи

3.1. Радиоактивность

При измерении мощности дозы излучения некоторого радиоактивного препарата получены значения, приведенные в табл. 36. Вывести закон распада.

Таблица 36

Мощность экспозиционной дозы излучения радиоактивного препарата

| Время t , дн | Мощность экспозиционной дозы P_D , мР/с | Время t , дн | Мощность экспозиционной дозы P_D , мР/с |
|----------------|---|----------------|---|
| 0 | 138,5 | 60 | 113,9 |
| 10 | 133,9 | 70 | 110,4 |
| 20 | 129,5 | 80 | 107,0 |
| 30 | 125,3 | 90 | 103,9 |
| 40 | 121,3 | 100 | 101,1 |
| 50 | 117,5 | | |

Решение

Радиоактивное превращение происходит в соответствии со статистическим законом распада. Вероятность распада для всех радиоактивных атомов одного сорта одинакова. Следовательно, число актов превращения в случае N радиоактивных атомов одного сорта можно записать в виде

$$dN = -\lambda N dt. \quad (3.1.1)$$

Знак минус здесь необходим потому, что в результате радиоактивного распада количество рассматриваемого вещества уменьшается. Величина λ называется *постоянной распада*. Таким образом, в случае радиоактивного распада кинетический коэффициент k совпадает с постоянной распада λ . Решение дифференциального уравнения (3.1.1) имеет вид

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (3.1.2)$$

Отсюда получаем время, или *период полураспада* $t_{1/2}$:

$$e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,6931}{\lambda}. \quad (3.1.3)$$

В соответствии с (3.1.3) постоянную распада λ можно определить, если известен период полураспада $t_{1/2}$.

Уменьшение количества радиоактивного вещества приводит к уменьшению мощности излучения.

Экспозиционная доза испущенного излучения измеряется в *рентгенах* (Р). 1 Р соответствует образованию $2,08 \cdot 10^9$ ионов в 1 см^3 сухого воздуха. Принято считать, что предельно допустимая для человеческого организма мощность дозы составляет 0,1 Р в неделю. При сорокачасовой рабочей неделе это соответствует стационарной мощности экспозиционной дозы излучения, равной 0,7 мкР/с.

На основании закона распада (3.1.2) находим для мощности излучения соотношение

$$L = L_0 e^{-\lambda t} \text{ или } \lg L = \lg L_0 - 0,4343\lambda t. \quad (3.1.4)$$

Следовательно, в случае, когда излучающее вещество состоит из атомов одного сорта, зависимость логарифма мощности излучения от времени должна изображаться прямой линией. Однако корреляционный расчет в соответствии с гл. 1, § 4 не приводит в рассматриваемом случае к прямой. Тем не менее цели можно достигнуть, если воспользоваться выражением вида

$$L = L_0 e^{-\lambda t} + L_1. \quad (3.1.5)$$

Иными словами, мы предполагаем, что препарат состоит из некоторого вещества с очень большим периодом полураспада, равным по меньшей мере нескольким сотням лет, и из вещества, период полураспада которого исчисляется днями. Уравнение

$$\lg(L - L_1) = \lg L_0 - 0,4343\lambda t \quad (3.1.6)$$

представляет собой уравнение прямой. Используя численные значения, приведенные в табл. 36, находим посредством процедуры, описанной в гл. 1, § 4, что наилучшая аппроксимация достигается при значениях

$$L_1 = 43,4, \quad L_0 = 95,1, \quad \lambda = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ дн}^{-1}.$$

Отсюда с помощью (3.1.3) находим период полураспада быстро распадающегося вещества:

$$t_{1/2} = \frac{0,6931}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 138,6 \text{ дн.}$$

Эта величина соответствует периоду полураспада полония.

3.2. Реакция образования и распада двух молекул

Путем измерения скорости реакции между йодом и водородом



$$(n_1 = n_{\text{H}_2}, \quad n_2 = n_{\text{J}_2}, \quad n_0 = n_{\text{HJ}})$$

получено следующее значение константы скорости реакции при $T_0 = 556 \text{ К}$:

$$\vec{k}(556 \text{ К}) = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с}). \quad (3.2.2)$$

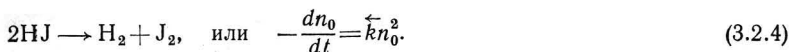
Найдено, что измеренное значение константы химического равновесия при этой температуре составляет

$$K(556 \text{ К}) = 7,9 \cdot 10^{-3}, \quad \lg K(556 \text{ К}) = -2,10. \quad (3.2.3)$$

Установлено также, что энергия активации E_{12} при протекании реакции в направлении образования йодистого водорода равна $40 \cdot 10^3$ ккал/кмоль, а в направлении распада последнего она равна $E_0 = 44 \cdot 10^3$ ккал/кмоль. Определить кинетические коэффициенты \vec{k} и \overleftarrow{k} реакции образования и распада йодистого водорода при $T = 800$ К. Чему равно при этой температуре относительное количество йодистого водорода, распадающегося в течение первой минуты реакции, если исходная концентрация составляет $0,01$ кмоль/м³? Чему равна при указанной температуре константа химического равновесия, определенная с помощью кинетических коэффициентов прямой и обратной реакций?

Решение

Будем предполагать, что в начальном состоянии имеются только молекулы йодистого водорода. Распад происходит при столкновениях между этими молекулами. Следовательно, реакцию можно представить в виде



Будем исходить из того, что энергия возбуждения $E_0 = N_A \varepsilon_0$ (ср. ход потенциала на фиг. 68) запасена в виде внутренней энергии молекул. Энергия распределена по отдельным молекулам в соответствии с законом распределения Гиббса [см. (1.28) гл. 2], который мы запишем в виде

$$\frac{dN_0}{N_0} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}. \quad (3.2.5)$$

Распад может происходить только при столкновении молекул, внутренняя энергия которых превышает некоторую определенную минимальную величину ε_0 . Тогда из (3.2.5) следует, что число молекул, энергия которых достаточно велика для того, чтобы при столкновении мог произойти распад, равна

$$N_0^* = N_0 \frac{\int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}. \quad (3.2.6)$$

Нижний интеграл имеет значение kT , а верхний интеграл равен $kT \exp(\varepsilon_0/kT)$. Таким образом, находим из (3.2.6) число возбужденных молекул

$$N_0^* = N_0 e^{-\varepsilon_0/kT} = N_0 e^{-E_0/RT}. \quad (3.2.7)$$

Из анализа результатов эксперимента следует, что при столкновении распадается не каждая возбужденная молекула и что существенную роль играет также характер столкновений. Чтобы учесть это обстоятельство, введем в наш расчет стерический коэффициент $\overleftarrow{\tau} = \tau_0 \leq 1$. С учетом последнего получим для числа реакций распада в единицу времени и в единице объема величину

$$z_0^* = \tau_0 \overline{\sigma_{\text{отн}}} N_0 N_0^* = \tau_0 \overline{\sigma_{\text{отн}}} N_0^2 e^{-E_0/RT}. \quad (3.2.8)$$

Предположим, что в первом приближении сечение столкновения σ_0 не зависит от температуры. Тогда из (3.2.8) следует, что убыль концентрации (в кило-

молях) описывается уравнением

$$-\frac{dn_0}{dt} = \frac{z_0^*}{N_A} = N_A \tau_0 \sigma_0 \bar{v}_{\text{отн}} n_0^2 e^{-E_0/RT} = \bar{k} n_0^2. \quad (3.2.9)$$

Если учесть, что зависимость средней относительной скорости от температуры определяется, согласно формуле (1.5.8) гл. 2, выражением

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_0}}, \quad (3.2.10)$$

то для константы скорости реакции получим выражение

$$\bar{k} = N_A \sqrt{\frac{8k}{\pi M_0}} \tau_0 \sigma_0 e^{-E_0/RT} \sqrt{T} = C_0 e^{-E_0/RT} \sqrt{T}, \quad (3.2.11)$$

где μ_0 — относительная масса сталкивающихся молекул, C_0 — константа, которая объединяет все входящие в это выражение постоянные величины.

Чтобы получить для константы химического равновесия реакции йода с водородом температурную зависимость такого же вида, как в § 1 (ср. задачу 1.12), при рассмотрении кинетики будем исходить из того, что активация молекул водорода и йода происходит за счет преобразования кинетической энергии во время столкновения. Следовательно, «успешными» могут быть только такие столкновения, при которых кинетическая энергия относительного движения превышает некоторое граничное значение ϵ_{12} :

$$\frac{\mu_{12} v_{12}^2}{2} \geq \epsilon_{12}, \quad (3.2.12)$$

(μ_{12} — относительная масса).

Скорости молекул распределены по закону Максвелла — Больцмана [см. (1.3.4) гл. 2]. С учетом этого получим для числа столкновений, приводящих к реакции, выражение

$$\begin{aligned} z_{12}^* &= \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 \int_{\sqrt{2\epsilon_{12}/\mu_{12}}}^{\infty} v f(v) dv = \\ &= \frac{4\tau_{12} \sigma_{12} (\mu_{12})^{3/2} N_1 N_2}{\sqrt{\pi} (2kT)^{3/2}} \int_{\sqrt{2\epsilon_{12}/\mu_{12}}}^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\mu_{12} v^2}{2kT}\right) dv, \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

где $\tau_{12} = \tau$ — стерический коэффициент, σ_{12} — сечение столкновения. Используя замену переменных

$$\frac{\mu_{12} v^2}{2kT} = z, \quad (3.2.14)$$

приводим (3.2.13) к виду

$$\begin{aligned} z_{12}^* &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{12}}} \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 \int_{\epsilon_{12}/kT}^{\infty} z e^{-z} dz = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{12}}} \tau_{12} \sigma_{12} N_1 N_2 e^{-\epsilon_{12}/kT} \left(1 + \frac{\epsilon_{12}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

Здесь можно положить $\varepsilon_{12}/kT = E_{12}/RT \gg 1$. Тогда имеем

$$\vec{k} = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu_{12}}} \tau_{12}\sigma_{12}e^{-E_{12}/RT} \frac{E_{12}}{\sqrt{kT}} = C_{12} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-E_{12}/RT}. \quad (3.2.16)$$

Отсюда видно, что с точностью до постоянных величин скорость реакции образования отличается от скорости распада множителем T . Чтобы реакция распада (3.2.4) находилась в равновесии с реакцией образования (3.2.1), должно выполняться условие

$$\overleftarrow{k}n_0^2 = \vec{k}n_1n_2, \quad \text{или} \quad \frac{n_1n_2}{n_0^2} \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = K, \quad (3.2.17)$$

где K — константа химического равновесия. Из (3.2.11) и (3.2.16) находим для последней выражение

$$\begin{aligned} K &= \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = \frac{\tau_0\sigma_0}{\tau_{12}\sigma_{12}} \sqrt{\frac{\mu_{12}}{\mu_0}} RT \exp\left(-\frac{E_0 - E_{12}}{RT}\right) = \\ &= \frac{C_0}{C_{12}} \exp\left(-\frac{E_0 - E_{12}}{RT}\right) T. \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

Логарифмируя, получаем отсюда

$$\lg K = -0,434 \frac{E_0 - E_{12}}{RT} + \lg T + \lg \frac{C_0}{C_{12}}. \quad (3.2.19)$$

Таким образом, благодаря сделанному нами предположению о характере распада рассматриваемых молекул мы получили для температурной зависимости константы химического равновесия K такое же выражение, как в задаче 1.12. Подставим известные численные значения; это дает

$$\lg \frac{C_0}{C_{12}} = -2,10 + 0,434 \frac{4000}{1,986 \cdot 556} - \lg 556 = -3,28. \quad (3.2.20)$$

С другой стороны, с помощью (3.2.2), (3.2.11) и (3.2.13) находим

$$\vec{k} = \frac{\overleftarrow{k}}{K} = \frac{C_0}{K} e^{-E_0/RT} \sqrt{T}. \quad (3.2.21)$$

Разрешая относительно C_0 и подставляя численные значения, получаем

$$C_0 = \frac{4,45 \cdot 10^{-5} \cdot 7,9 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{556}} \exp\left(\frac{44 \cdot 10^3}{1,986 \cdot 556}\right) = 3,0 \cdot 10^9. \quad (3.2.22)$$

Наконец, с помощью (3.2.20) определяем

$$C_{12} = 5,6 \cdot 10^{12}. \quad (2.2.23)$$

Используя это значение, вычислим с помощью (3.2.11) скорость реакции распада при $T = 800$ К

$$\vec{k}(800 \text{ К}) = 3,0 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{44000}{1,987 \cdot 800}\right) \sqrt{800} = 0,081 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}. \quad (3.2.24)$$

В пересчете на 1 моль, на время в минутах и на применяемый обычно в химии молярный объем 22,4 л имеем

$$\vec{k}(800 \text{ К}) = \frac{0,081 \cdot 60}{22,4} 22,4 = 0,217 \cdot (22,4 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}). \quad (3.2.24a)$$

Скорость реакции образования, согласно (3.2.16), равна

$$\vec{k}(800 \text{ K}) = 2,2 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с} = 5,9 \cdot (22,4 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}). \quad (3.2.25)$$

Относительное количество вещества, распавшегося в течение первой минуты, определим с помощью (3.2.1), используя значение (3.2.24) и имея в виду, что $n_0(0) = 0,01 \text{ кмоль/м}^3$:

$$-dn_0 = \overleftarrow{k} n_0^2 dt, \text{ или в числах, } -dn_0 = 0,081 \cdot 10^{-4} \cdot 60 = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3.$$

Таким образом, вследствие невысокой начальной концентрации в течение первой минуты распадается всего лишь около 5% имеющегося йодистого водорода.

С помощью C_0 и C_{12} при известном сечении взаимодействия можно вычислить стericкие коэффициенты.

3.3. Зависимость от времени и время полураспада при химической реакции второго порядка

Распад йодистого водорода при температуре $T = 556 \text{ K}$ описывается уравнением

$$-\frac{dn}{dt} = \overleftarrow{k} n^2, \quad (3.3.1)$$

где

$$\overleftarrow{k} = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}.$$

Предполагается, что образующиеся водород и йод сразу же отводятся из реакционной камеры, так что в ней остается только йодистый водород. Определить зависимость концентрации йодистого водорода от времени, если начальная концентрация составляет $n_0 = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$. По истечении какого времени распадутся $1/2$ и $3/4$ вещества?

Решение

Рассматриваемая реакция второго порядка, поскольку ее скорость пропорциональна квадрату концентрации. Проинтегрируем дифференциальное уравнение (3.3.1), произведя в нем разделение переменных. Это дает

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = \overleftarrow{k} \int_0^t dt. \quad (3.3.2)$$

После вычисления интегралов получим

$$\frac{1}{n(t)} - \frac{1}{n_0} = \overleftarrow{k} t, \quad (3.3.3)$$

или, разрешая относительно концентрации $n(t)$,

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \overleftarrow{k} t}. \quad (3.3.4)$$

Распад половины вещества произойдет за время

$$t = t_{1/2} = \frac{1}{n_0 \overleftarrow{k}}. \quad (3.3.5)$$

В отличие от реакций первого порядка в случае реакций второго порядка время полураспада зависит от начальной концентрации.

Время $t = t_{1/4}$, по истечении которого остается только $1/4$ исходного количества вещества, согласно (3.3.4), равно

$$t_{1/4} = \frac{3}{n_0 k}. \quad (3.3.6)$$

Следовательно, времена $t_{1/2}$ и $t_{1/4}$ связаны соотношением

$$\boxed{t_{1/2} : t_{1/4} = 1 : 3}. \quad (3.3.7)$$

Это соотношение и зависимость времени полураспада от концентрации характерны для реакций второго порядка.

В рассматриваемом случае с помощью (3.3.5) и (3.3.6) получим для характерных времен значения

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,5 \cdot 3,52 \cdot 10^{-7}} \text{ с} = 65,8 \text{ дн}$$

и

$$t_{1/4} = 197 \text{ дн}.$$

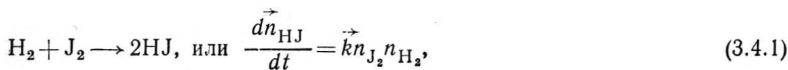
3.4. Суммарная скорость химической реакции

Определить изменение во времени концентрации йодистого водорода, образующегося из йода и водорода при температуре $T = 781 \text{ К}$. Начальные концентрации составляют $a = n_{\text{O}_{\text{H}_2}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$, $b = n_{\text{O}_{\text{J}_2}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$, $c = n_{\text{O}_{\text{HJ}}} = 0$. Скорость реакции распада HJ равна $0,0396 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$, скорость реакции образования \vec{k} составляет $1,34 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. За какое время половина имеющегося вещества превратится в йодистый водород?

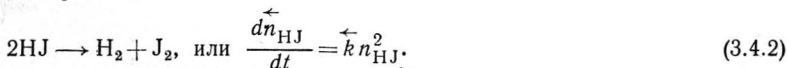
На основании кинетического рассмотрения определить равновесное состояние реакции.

Решение

Рассматриваемый химический процесс включает в себя реакцию образования



и реакцию распада



Обозначим концентрацию йодистого водорода n_{HJ} через y . Образование 1 кмоль HJ приводит к исчезновению $1/2$ кмоль J_2 и $1/2$ кмоль H_2 . Поэтому можно написать

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{O}_{\text{H}_2}} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}} = a - \frac{y}{2}, \quad n_{\text{J}_2} = n_{\text{O}_{\text{J}_2}} - \frac{1}{2} n_{\text{HJ}} = b - \frac{y}{2}. \quad (3.4.3)$$

Образующееся количество йодистого водорода определяется соотношением

$$n_{\text{HJ}} = y = \vec{n}_{\text{HJ}} - \overleftarrow{n}_{\text{HJ}}. \quad (3.4.4)$$

Используя это и учитывая (3.4.3), находим из (3.4.1) и (3.4.2) уравнение

$$\frac{dy}{dt} = \vec{k} \left(a - \frac{y}{2} \right) \left(b - \frac{y}{2} \right) - \overleftarrow{k} y^2. \quad (3.4.5)$$

Преобразуя и интегрируя в соответствии с заданными начальными условиями, получим

$$\int_0^y \frac{dy}{\left(\frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k} \right) y^2 - \frac{\vec{k}}{2} (a+b) y + \vec{k}ab} = \int_0^t dt. \quad (3.4.6)$$

После вычислений имеем

$$t = \frac{1}{2\sqrt{\Delta}} \left[\ln \frac{\sqrt{\Delta} + \vec{k}(a+b)/4 - (\vec{k}/4 - \overleftarrow{k})y}{-\sqrt{\Delta} + \vec{k}(a+b)/4 - (\vec{k}/4 - \overleftarrow{k})y} - \ln \frac{\sqrt{\Delta} + \vec{k}(a+b)/4}{-\sqrt{\Delta} + \vec{k}(a+b)/4} \right], \quad (3.4.7)$$

где

$$\Delta = \frac{\vec{k}^2}{16} (a-b)^2 + \vec{k}\overleftarrow{k}ab.$$

В рассматриваемом случае численный расчет дает

$$\sqrt{\Delta} = 0,023, \quad \frac{\vec{k}}{4} (a+b) = 0,067, \quad \frac{\vec{k}}{4} - \overleftarrow{k} = 0,295.$$

Подставляя в (3.4.7) $y=0,1$, находим время, в течение которого произойдет распад половины всего имеющегося вещества

$$t_{1/2} = 15,2 \text{ с.}$$

Время, по истечении которого установится *состояние равновесия*, теоретически бесконечно велико. Это означает, что знаменатель в первом слагаемом формулы (3.4.7) должен обратиться в нуль. Из этого условия находим концентрацию йодистого водорода в состоянии равновесия:

$$y = \frac{\vec{k}(a+b)/4 - \sqrt{\Delta}}{\vec{k}/4 - \overleftarrow{k}} = \frac{K(a+b) - \sqrt{K^2(a-b)^2 + 16Kab}}{K-4}. \quad (3.4.8)$$

где

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (3.4.9)$$

— константа химического равновесия.

В соответствии с законом действующих масс имеем

$$\frac{y^2}{(a-y/2)(b-y/2)} = K, \quad (3.4.10)$$

откуда, разрешая относительно y , приходим к выражению, совпадающему с (3.4.8).

3.5*. Превращение параводорода

При исследовании химических реакций между молекулой и атомом



особый интерес представляют реакции, уравнения которых симметричны. При таких реакциях вещества А и В химически идентичны. Маркировку можно осуществлять, например, с помощью различных изотопов. Однако в случае водорода различия между $H = {}^1_1H$ и $D = {}^2_1H$ столь велики, что их термодинамические свойства, а следовательно, и скорости реакций сильно отличаются друг от друга. Если же рассматривать две *спиновые модификации* водорода, ортоводород oH_2 и параводород pH_2 , то они четко отличаются друг от друга рядом своих физических свойств, в то время как их химические свойства практически идентичны (ср. гл. 4, § 4).

Методом адсорбции водорода на угле при температурах ниже точки кипения водорода можно повысить концентрацию параводорода до 99,7%. Измерения Фаркаша показали, что избыточная концентрация параводорода

$$n_{изб} = n_p - \frac{Z_g n_{H_2}}{Z_g + 3Z_u} \quad (3.5.2)$$

спадает по закону

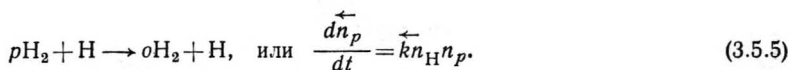
$$n_{изб} = n_{0\text{ изб}} e^{-kt}, \quad (3.5.3)$$

где n_0 — концентрация параводорода, а $Z_g/(3Z_u + Z_g)$ — его относительное количество в состоянии равновесия (ср. задачу 4.4 гл. 4). Согласно (3.5.3), натуральный логарифм избыточной концентрации убывает со временем по линейному закону

$$-k = \frac{d \ln n_{изб}(t)}{dt}. \quad (3.5.4)$$

Величину k можно экспериментально определить по наклону прямой, представляющей зависимость $\ln n_{изб}(t)$ от t .

Как показывает анализ результатов исследований, величина k пропорциональна давлению газа P , вследствие чего выражение $k/\sqrt{n_{H_2}}$ также зависит от давления. При добавлении атомарного водорода превращение параводорода в ортоводород сильно ускоряется. Отсюда можно сделать заключение, что процесс убывания избыточного числа молекул параводорода происходит в основном в соответствии с уравнением реакции вида



Измерения величины $k/\sqrt{n_{H_2}}$ при различных температурах дают значения, приведенные в табл. 37.

Вычислить с помощью этих данных зависимость относительного количества молекул в орто- и парасостоянии от времени t . Чему равна энергия активации и какова величина стерического коэффициента? Сечение взаимодействия при столкновении молекулы с атомом принять равным $\sigma = 4,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Константу химического равновесия взять из табл. 37.

Таблица 37

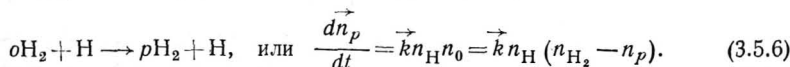
Измеренные значения констант для реакции

$$p\text{H}_2 + \text{H} = o\text{H}_2 + \text{H}$$

| T, K | $k/\sqrt{n_{\text{H}_2}}, \text{ м}^3/2/\text{кмоль}^{1/2}\cdot\text{с}$ | $\lg K_c$ |
|---------------|--|-----------|
| 700 | $8,5 \cdot 10^{-7}$ | -30,35 |
| 800 | $1,91 \cdot 10^{-4}$ | -26,20 |

Решение

Наряду с процессом (3.5.5), приводящим к уменьшению количества параводорода, протекает противоположный процесс его образования:



Концентрация параводорода определяется соотношением

$$n_p = n_{0p} + \vec{n}_p - \overleftarrow{n}_p, \quad (3.5.7)$$

где n_{0p} — начальная концентрация. Используя (3.5.5)–(3.5.7), находим

$$-\frac{dn_p}{dt} = [\overleftarrow{k}n_p - \vec{k}(n_{\text{H}_2} - n_p)]n_{\text{H}}. \quad (3.5.8)$$

С учетом начальных условий запишем решение этого линейного дифференциального уравнения в виде

$$n_p - \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} n_{\text{H}_2} = \left(n_{0p} - \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} n_{\text{H}_2} \right) \exp \left[-(\overleftarrow{k} + \vec{k}) n_{\text{H}} t \right]. \quad (3.5.9)$$

Из сравнения (3.5.9) с (3.5.2) и (3.5.3) следует, что

$$k = k(T) = (\overleftarrow{k} + \vec{k}) n_{\text{H}}, \quad (3.5.10)$$

а также

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} = \frac{Z_g}{Z_g + 3Z_u}. \quad (3.5.11)$$

При высоких температурах на три орточастицы приходится одна парачастица. Поэтому в соответствии с формулой (4.4.16) гл. 4 можно записать

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k} + \vec{k}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{Z_g}{Z_g + 3Z_u} = \frac{1}{4}, \text{ или } \lim_{T \rightarrow \infty} \vec{k} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\overleftarrow{k}}{3}. \quad (3.5.12)$$

Концентрация атомарного водорода определяется законом действующих масс

$$\frac{n_{\text{H}}^2}{n_{\text{H}_2}} = K_c. \quad (3.5.13)$$

С учетом этого находим из соотношений (3.5.10)—(3.5.12) скорости реакций при высоких температурах:

$$\vec{k} = \frac{k}{4\sqrt{n_{\text{H}_2}K_c}}, \quad \overleftarrow{k} = \frac{3k}{4\sqrt{n_{\text{H}_2}K_c}}. \quad (3.5.14)$$

В табл. 38 приведены вычисленные значения скоростей реакций.

Таблица 38

Скорости и стерические коэффициенты, вычисленные с помощью данных табл. 37

| T, K | $\overleftarrow{k}, 10^9 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ | $\vec{k}, 10^9 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ | $\overleftarrow{\tau}$ | $\vec{\tau}$ | $v_{\text{отн}}, 10^8 \text{ м/с}$ |
|---------------|---|---|------------------------|--------------|------------------------------------|
| 700 | 0,96 | 0,32 | 0,084 | 0,028 | 4,7 |
| 800 | 1,82 | 0,61 | 0,082 | 0,027 | 5,0 |

Согласно теории рассеяния и столкновений, имеет место соотношение

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{z_p^*}{N_A} = \overleftarrow{k} n_{\text{H}} n_p = \frac{\overline{\sigma v_{\text{отн}}} \overleftarrow{\tau} \exp(-E_0/RT) N_{\text{H}} N_p}{N_A}, \quad (3.5.15)$$

или

$$\overleftarrow{k} = N_A \overline{\sigma v_{\text{отн}}} \overleftarrow{\tau} e^{-E_0/RT}; \quad \text{аналогично } \vec{k} = N_A \sigma \overline{v_{\text{отн}}} \vec{\tau} e^{-E_0/RT}. \quad (3.5.16)$$

Здесь z_p^* —число приводящих к реакции столкновений между атомами водорода и молекулами параводорода за единицу времени в единице объема, $\overleftarrow{\tau}$ и $\vec{\tau}$ —стерические коэффициенты, E_0 —энергия активации.

Среднюю относительную скорость находим с помощью формулы (4.8) гл. 3

$$\overline{v_{\text{отн}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_{\text{H}_2}} + \frac{1}{M_{\text{H}}} \right)}. \quad (3.5.17)$$

Будем предполагать, что изменением величин σ , τ , E_0 при изменении температуры можно пренебречь. Тогда, используя величины $\vec{k}(T)$, определенные с помощью (3.5.14) для различных температур, получаем

$$E_0 = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sqrt{T_2} \overleftarrow{k}(T_1)}{\sqrt{T_1} \overleftarrow{k}(T_2)} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sqrt{T_2 K_c(T_2)} k(T_1)}{\sqrt{T_1 K_c(T_1)} k(T_2)}. \quad (3.5.18)$$

Подставляя сюда $T_1 = 800 \text{ K}$ и $T_2 = 700 \text{ K}$ и используя численные значения, приведенные в табл. 38, находим

$$E_0 = 1,986 \frac{800 \cdot 700}{100} \ln \frac{\sqrt{700} \cdot 1,82 \cdot 10^9}{\sqrt{800} \cdot 0,96 \cdot 10^9} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ ккал/кмоль.}$$

После определения энергии активации в двух уравнениях (3.5.16) неизвестными остаются только стерические коэффициенты $\overleftarrow{\tau}$ и $\vec{\tau}$. Разрешая относительно по-

следних эти уравнения, имеем

$$\overleftarrow{\tau} = \frac{\overleftarrow{k}}{N_A \sigma v_{отн}} e^{E_0/RT}, \quad \overrightarrow{\tau} = \overleftarrow{\tau} \frac{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}}. \quad (3.5.19)$$

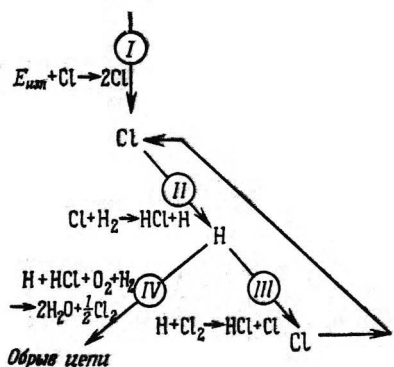
С повышением температуры энергия активации несколько увеличивается. Ее значение, приведенное к абсолютному нулю температуры, составляет $7,4 \cdot 10^3$ ккал/кмоль.

3.6. Длина реакционной цепи (цепь Нернста)

Реакция между водородом и хлором при интенсивном воздействии света протекает взрывообразно. Дозируя световое облучение, можно управлять реакцией таким образом, чтобы она протекала с измеримой скоростью. Как показал Боденштейн путем количественного анализа, скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации хлора, в то время как концентрация водорода вообще не входит в уравнение для скорости. В то же время реакция замедляется при добавлении кислорода. Таким образом, кинетический ход реакции описывается уравнением

$$\frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = k \frac{n_{\text{Cl}}^2}{n_{\text{O}_2}}. \quad (3.6.1)$$

Для его интерпретации рассмотрим, следуя Нернсту, цепную реакцию, ход которой изображен на фиг. 69 (ср. пример 37). Реакция разветвления цепи III

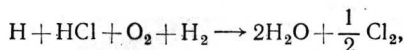


Фиг. 69. Схема реакции хлорирования водорода.

приводит к регенерации исходной активной частицы, т. е. атома хлора. В результате этого звено, состоящее из реакции продолжения цепи II и реакции разветвления¹⁾ цепи III, может быть пройдено еще раз, и для этого не нужна реакция зарождения атомарного хлора I. Цепь обрывается, если высвободившийся в реакции II атом водорода реагирует с молекулой кислорода, вместо того чтобы принять участие в реакции III. В результате сложного процесса с

¹⁾ Вообще говоря, реакцию хлорирования водорода в химии принято считать примером неразветвленной цепной реакции, а обе реакции— II и III— называть реакциями продолжения цепи. Поэтому используемый здесь автором термин «реакция разветвления цепи» применительно к указанной реакции следует считать условным.— Прим. перев.

участием других веществ (реакция IV), описываемого формулой



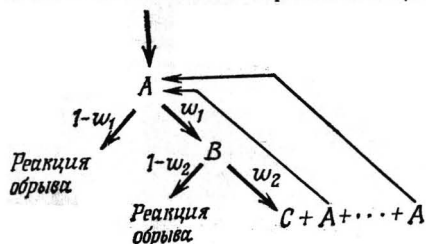
образуются две молекулы воды (реакция обрыва цепи, или реакция гибели). Реакция гибели подчиняется кинетическому уравнению

$$-\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = -\frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = k_{\text{IV}} n_{\text{H}} n_{\text{O}_2}. \quad (3.6.2)$$

Предположим, что, согласно данным количественного анализа, при парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 400$ мбар и хлора $P_{\text{Cl}_2} = 200$ мбар массы образовавшихся хлористого водорода и воды составляют соответственно $\Delta m_{\text{HCl}} = 441$ г и $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 23,3$ г. Определить отсюда среднее число циклов до обрыва реакции. Чему равно число поглощенных квантов? Какое количество световой энергии поглощается в ходе химического процесса, если длина волны излучения $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10}$ м? Определить длину цепи при $P_{\text{O}_2} = 0,01$ мбар и $P_{\text{Cl}_2} = 200$ мбар. Относительные молекулярные массы равны $M_{\text{HCl}} = 36,47$ и $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02$. Реакциями со стенками сосуда и со следами других веществ пренебречь.

Решение

Будем исходить из схемы цепной реакции, представленной на фиг. 70. Активная частица A через промежуточное состояние B переходит в состояние C ; при этом образуется p новых частиц A . Таким образом, частица A может либо p -кратно размножиться, либо вообще исчезнуть. Пусть для промежуточного состояния B вероятность продолжения цепи равна w , а вероятность



Фиг. 70. Схема цепной реакции с многократным размножением.

обрыва цепи равна $1-w$. Обозначим через x среднее число звеньев (циклов), т. е. длину цепи, а через q —среднее число частиц A , регенерируемых до обрыва цепи. После первого цикла среднее число регенерированных активных частиц равно pw . Каждая из них в свою очередь регенерирует в среднем q частиц A . Таким образом, имеет место соотношение

$$q = pw(1 + q). \quad (3.6.3)$$

Отсюда среднее число активных частиц, регенерируемых одной частицей A , равно ¹⁾

$$q = \frac{pw}{1 - pw}. \quad (3.6.4)$$

¹⁾ Результат (3.6.3), (3.6.4) легче понять из следующих соображений. Если на входе реакции был один атом A , то после первого цикла реакции на ее

Следовательно, чтобы цепная реакция протекала контролируемым образом, а не взрывообразно, должно выполняться условие

$$\boxed{\omega < \frac{1}{\rho}} \quad (3.6.5)$$

В рассматриваемом случае имеем $\rho = 1$. Поэтому длина цепи x равна среднему числу q регенерированных активных частиц:

$$x = q_{\rho=1} = \frac{\omega}{1-\omega}, \quad (3.6.6)$$

т. е. отношению вероятностей продолжения и обрыва цепи. Как следует из фиг. 69, реакция III протекает со скоростью

$$-\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = \frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = k_{\text{III}} n_{\text{Cl}_2} n_{\text{H}}. \quad (3.6.7)$$

Кинетика реакции обрыва цепи подчиняется уравнению (3.6.2). Отсюда вероятность продолжения цепной реакции равна

$$\omega = \frac{k_{\text{III}} n_{\text{Cl}_2} n_{\text{H}}}{k_{\text{IV}} n_{\text{H}} n_{\text{O}_2} + k_{\text{III}} n_{\text{Cl}_2} n_{\text{H}}} = \frac{1}{1 + k_{\text{IV}} n_{\text{O}_2} / k_{\text{III}} n_{\text{Cl}_2}}. \quad (3.6.8)$$

Следовательно, длину цепи можно определить, если известно отношение $k_{\text{IV}}/k_{\text{III}}$. Подставляя (3.6.8) в (3.6.6), находим

$$x = \frac{k_{\text{III}} n_{\text{Cl}_2}}{k_{\text{IV}} n_{\text{O}_2}}. \quad (3.6.9)$$

После прохождения каждого звена цепи образуются две молекулы HCl. С другой стороны, при каждом акте обрыва цепи возникают две молекулы H₂O. Используя (3.6.7) и (3.6.2), получаем для длины цепи выражение

$$x = \frac{2\Delta n_{\text{HCl}}}{2\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \Delta m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.6.10)$$

вход поступает $\rho\omega$ атомов A, после второго цикла — $(\rho\omega)^2$ атомов A и т. д. В результате во всех циклах реакции, инициированной одним атомом A, примет участие в общей сложности

$$1 + \rho\omega + (\rho\omega)^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (\rho\omega)^n = \frac{1}{1-\rho\omega}$$

атомов A. Таким образом, один атом A вызывает участие в реакции дополнительно

$$q = \frac{1}{1-\rho\omega} - 1 = \frac{\rho\omega}{1-\rho\omega}$$

новых атомов A. Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что даже при $\rho\omega < 1$ один атом вызывает бесконечное число циклов реакций, однако выход каждого последующего цикла в $\rho\omega$ раз меньше предыдущего, т. е. процесс затухает со временем, и q остается конечным. Поэтому можно говорить о среднем числе циклов в реакции, определив его, например, как q/ρ (можно было бы его определить как $q/\rho + 1$, считая, что при $\omega = 0$ реакция состоит из одного звена).— *Прим. ред.*

Подставляя измеренные значения, находим

$$x = \frac{18,02 \cdot 441}{36,47 \cdot 23,3} = 9,35.$$

Таким образом, при заданных условиях цепная реакция состоит в среднем из 9,35 звеньев, подобных изображенному на фиг. 69.

При каждом акте поглощения кванта света из имеющегося молекулярного хлора возникают два атома хлора, каждый из которых кладет начало цепной реакции, состоящей из 9,35 звеньев, причем в каждом звене образуются по две молекулы HCl¹⁾. Всего, таким образом, на поглощенный квант образуется по $2 \cdot 2 \cdot 9,35 = 37,4$ молекул HCl. Отсюда число поглощенных квантов равно

$$N_{\text{кв}} = \frac{\Delta m_{\text{HCl}} \cdot N_A}{4xM_{\text{HCl}}} = \frac{0,441 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{37,4 \cdot 36,47} = 1,9 \cdot 10^{23},$$

а для энергии поглощенных квантов имеем

$$E_{\text{кв}} = N_{\text{кв}} h\nu = \frac{N_{\text{кв}} hc}{\lambda} = \frac{1,9 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4000 \cdot 10^{-10}} = 94 \text{ кДж.}$$

Скорости k_{III} и k_{IV} зависят только от температуры. Следовательно, если температура остается постоянной, то из соотношения

$$\frac{k_{\text{III}}}{k_{\text{IV}}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} x$$

с помощью (3.6.10) можно определить отношение скоростей. В рассматриваемом случае имеем $n_{\text{O}_2} = 2n_{\text{Cl}_2}$. Пользуясь найденным значением длины цепи, получаем

$$\frac{k_{\text{III}}}{k_{\text{IV}}} = 2 \cdot 9,35 = 18,7.$$

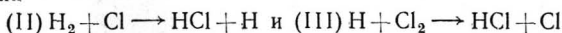
Если парциальные давления кислорода и хлора составляют соответственно $P_{\text{O}_2} = 0,01$ мбар и $P_{\text{Cl}_2} = 200$ мбар, то определенная с помощью (3.6.10) длина цепи при неизменной относительно исходных условий температуре оказывается равной

$$x = 18,7 \cdot \frac{200}{0,1} = 3,74 \cdot 10^5.$$

Таким образом, если концентрация тормозящего реакцию кислорода в реакционной камере доведена до достаточно малой величины и отсутствуют другие вредные влияния, то возникают цепные реакции со средней длиной цепи порядка $10^4 - 10^6$.

3.7. Управление цепной реакцией

Согласно схеме, изображенной на фиг. 69, образование хлористого водорода из водорода и хлора происходит посредством цепной реакции. Реакция инициируется облучением светом с длиной волны $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10}$ м. Скорости реакций



¹⁾ Атом Cl, вступая в реакцию с H_2 , порождает 1 молекулу HCl. Освободившийся при этом атом H порождает ω молекул HCl и $2(1-\omega)$ молекул H_2O , причем в последней реакции гибнет $(1-\omega)$ молекул HCl. Итого за цикл каждый атом Cl образует $(1+\omega) - (1-\omega) = 2\omega$ молекул HCl. Суммируя вновь геометрическую прогрессию, как в примечании на стр. 386, получаем, что полное число образовавшихся молекул HCl равно $2q$. — Прим. ред.

подчиняются уравнениям

$$\lg k_{II} = 9,55 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{125,4 \text{ К}}{T}, \quad (3.7.1)$$

$$\lg k_{III} = 9,72 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{558 \text{ К}}{T}. \quad (3.7.2)$$

Предположим, что обрыв цепной реакции связан исключительно с кислородом, который, однако, присутствует в незначительном количестве. Кроме того, скорость k_{IV} реакции гибели связана со скоростью k_{III} соотношением

$$\lg k_{IV} = \lg k_{III} - 2,80 + \frac{448 \text{ К}}{T}. \quad (3.7.3)$$

Пусть в исходном состоянии водород и хлор присутствуют в равном количестве, реакция происходит при нормальном давлении, а парциальное давление кислорода составляет $P_{O_2} = 0,1$ мбар. Измерение температуры дает значение $T = 400 \text{ К}$. Найти максимальную мощность излучения, которую можно подводить к единице объема реагирующих газов, если в течение первой секунды реакции должно быть преобразовано не более 1% имеющегося хлора. Как изменится эта мощность при нагревании газа до 500 К? Каков верхний предел интенсивности подводимого светового излучения при объеме реакционной камеры $V = 1 \text{ л}$, если облучение осуществляется через отверстие размером 100 см^2 ?

Решение

Концентрация атомарного хлора удовлетворяет кинетическим уравнениям

$$(I) \quad \frac{dn_{Cl}^{III}}{dt} = k_{I} n_{Cl_2}, \quad (3.7.4)$$

$$(II) \quad -\frac{dn_{Cl}^{II}}{dt} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2}, \quad (3.7.5)$$

$$(III) \quad \frac{dn_{Cl}^{III}}{dt} = k_{III} n_{H} n_{Cl_2}, \quad (3.7.6)$$

откуда следует соотношение

$$\boxed{k_{I} n_{Cl_2} + k_{III} n_{H} n_{Cl_2} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2}}. \quad (3.7.7)$$

Для атомарного водорода выполняются уравнения

$$(II) \quad \frac{dn_{H}^{II}}{dt} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2}, \quad (3.7.8)$$

$$(III) \quad -\frac{dn_{H}^{III}}{dt} = k_{III} n_{H} n_{Cl_2}, \quad (3.7.9)$$

$$(IV) \quad -\frac{dn_{H}^{IV}}{dt} = k_{IV} n_{H} n_{O_2}. \quad (3.7.10)$$

Отсюда находим

$$\boxed{k_{II} n_{Cl} n_{H_2} = k_{III} n_{H} n_{Cl_2} + k_{IV} n_{H} n_{O_2}}. \quad (3.7.11)$$

Правая часть уравнения (3.7.7) равна левой части уравнения (3.7.11). Поэтому имеем

$$\boxed{k_I n_{Cl_2} = k_{IV} n_H n_{O_2}} \quad (3.7.12)$$

Для сравнения двух слагаемых в левой части (3.7.7) воспользуемся соотношением (3.7.12) и, учитывая формулу (3.6.9) для длины реакционной цепи, получим соотношение

$$\frac{k_{III} n_H n_{Cl_2}}{k_I n_{Cl_2}} = \frac{k_{III} n_H n_{Cl_2}}{k_{IV} n_H n_{O_2}} = x. \quad (3.7.13)$$

При достаточно хорошем отводе замедляющего реакцию кислорода выполняется условие $x \gg 1$ и, следовательно,

$$k_{III} n_H n_{Cl_2} \gg k_I n_{Cl_2}. \quad (3.7.14)$$

Таким образом, первым слагаемым в левой части соотношения (3.7.7) при достаточно большой длине цепи можно пренебречь. Тогда получим

$$k_{III} n_H n_{Cl_2} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2}. \quad (3.7.15)$$

Хлористый водород образуется в результате реакций II и III. С учетом (3.7.15) получим для него кинетическое уравнение

$$\frac{dn_{HCl}}{dt} = k_{II} n_{Cl} n_{H_2} + k_{III} n_H n_{Cl_2} = 2k_{III} n_H n_{Cl_2}. \quad (3.7.16)$$

Концентрацию атомарного водорода выразим с помощью (3.7.12). Тогда уравнение, описывающее возрастание концентрации хлористого водорода, будет иметь вид (все величины отнесены к 1 м^3)

$$\boxed{\frac{dn_{HCl}}{dt} = \frac{2k_{III} k_I n_{Cl_2}^2}{k_{IV} n_{O_2}}} \quad (3.7.17)$$

Предположим, что реакционный объем освещается равномерно. Обозначим через N'_{KB} число поглощаемых в 1 с квантов света. При поглощении каждого кванта образуются два атома хлора. Следовательно, справедливо равенство

$$dN'_{Cl} = 2N'_{KB} dt. \quad (3.7.18)$$

Концентрация атомов хлора в результате облучения возрастает на величину

$$dn_{Cl} = \frac{dN'_{Cl}}{N_A}. \quad (3.7.19)$$

Подставляя (3.7.4) и (3.7.18) в (3.7.19), находим

$$k_I n_{Cl_2} = \frac{2N'_{KB}}{N_A}. \quad (3.7.20)$$

Принимая во внимание, что поглощенная энергия и число поглощенных квантов связаны соотношением

$$E'_{KB} = N'_{KB} h\nu = \frac{N'_{KB} hc}{\lambda}, \quad (3.7.21)$$

получим из (3.7.20)

$$k_I n_{Cl_2} = \frac{2E'_{KB}}{N_A hc} \quad (3.7.22)$$

На каждый киломоль Cl_2 образуются 2 кмоль HCl . Отсюда следует

$$\frac{dn_{HCl}}{dt} = -2 \frac{dn_{Cl_2}}{dt} \quad (3.7.23)$$

Подставляя (3.7.22) и (3.7.23) в (3.7.17), получаем

$$-\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{2k_{III} E'_{KB} \lambda n_{Cl_2}}{N_A hc k_{IV} n_{O_2}} \quad (3.7.24)$$

Отсюда с учетом условия

$$-\frac{dn_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} < 0,01 dt \quad (3.7.25)$$

имеем

$$E'_{KB} \leq \frac{0,01 N_A hc k_{IV} n_{O_2}}{2k_{III} \lambda} \quad (3.7.26)$$

Учитывая, что для $V=1 \text{ м}^3$ справедливо соотношение

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{RT} \quad (3.7.27)$$

и используя вытекающее из (3.7.3) равенство

$$k_{IV} = k_{III} 10^{-2,80 + 448 K/T}, \quad (3.7.28)$$

получаем окончательно для плотности мощности излучения выражение

$$E'_{KB} \leq \frac{0,01 N_A hc \cdot 10^{-2,80 + 448 K/T} P_{O_2}}{2\lambda RT} \quad (3.7.29)$$

Подставляя заданные числовые значения, находим при $T=400 \text{ К}$

$$E'_{KB} \leq \frac{0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^{-2,80 + 448/400} \cdot 0,1 \cdot 10^2}{2 \cdot 4000 \cdot 10^{-10} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 400} = 0,094 \text{ Вт/м.}$$

В пересчете на реакционный объем $V=1 \text{ л}$ максимальная мощность излучения равна $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ Вт}$. Если облучение производится через отверстие размером 100 см^2 , причем предполагается, что все излучение полностью расходуется на расщепление молекул хлора, то для интенсивности облучения получим величину

$$E_{обл} \leq \frac{9,4 \cdot 10^{-5} \text{ Вт}}{100 \text{ см}^2} = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ Вт/см}^2 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ кал/мин} \cdot \text{см}^2.$$

Для сравнения укажем, что интенсивность солнечного излучения в Центральной Европе при оптимальных условиях составляет $0,4 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{мин}$. Это означает, что для управления протеканием рассматриваемой реакции необходимо обеспечить безукоризненно хорошее затемнение.

Повышение температуры до 500 К приводит к появлению дополнительного множителя

$$\frac{E'_{\text{КВ}}(500 \text{ К})}{E'_{\text{КВ}}(400 \text{ К})} = \frac{10^{448/500} 400}{10^{448/400} 500} = 0,48.$$

Таким образом, если скорость реакции не должна превышать некоторого установленного предела, то плотность поглощенной энергии, расходуемой на разрыв связи в молекулах хлора, должна быть не выше $4,5 \cdot 10^{-2}$ Вт/м³, что составляет около половины значения, найденного для 400 К.

Упражнения

- У.3.1. Период полураспада радона (эманация радия) составляет 92 ч. Какая часть радона, содержащегося в родниковой воде, распадется по истечении одного дня? За какое время распадется 90% вещества?
- У.3.2. Период полураспада тория $^{227}_{90}\text{Th}$ (радиоактивного Rд Ас) равен 18,9 дн. Энергия распада составляет 6,1 Мэв на частицу. Сколько атомов распадается за 1 день, если исходное количество вещества равно 1 мг? Чему равна энергия (в калориях), испущенная при распаде этих атомов?
- У.3.3. Определить скорость \vec{k} образования йодистого водорода при $T = 780 \text{ К}$, положив в основу рассмотрения закон Аррениуса. При $T = 630 \text{ К}$ скорость составляет $\vec{k}(630 \text{ К}) = 6,8 \cdot 10^{-3}$ (22,4 л/моль·мин). Энергия активации E_{12} равна $40 \cdot 10^3$ ккал/кмоль.
- У.3.4. Концентрации H_2 и J_2 в реакционной камере поддерживаются равными 0,1 кмоль/м³. Температура составляет 780 К. Образовавшийся йодистый водород сразу же отводится из камеры. Определить количество йодистого водорода, образующегося за 1 с.
- У.3.5*. Вывести в общем виде дифференциальное уравнение для реакции распада j -го порядка ($j \neq 1$) и найти его решение.
- У.3.6. Вычислить время $t_{1/4}$ для реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$. (Начальные данные: $n_{0\text{H}_2} = 0,1$ кмоль/м³, $n_{0\text{J}_2} = 0,1$ кмоль/м³, $n_{0\text{HJ}} = 0$; $T = 781 \text{ К}$.)
- У.3.7*. Определить время, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества для химической реакции j -го порядка.
- У.3.8. Составить уравнение хода реакции $2\text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2$, если начальные концентрации составляют $n_{0\text{H}_2} = 0$, $n_{\text{HJ}} = a$.
- У.3.9. В интервале от 650 до 670 К скорость образования йодистого водорода в реакции $\text{J} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HJ} + \text{H}$ возрастает в 2,2 раза. Вычислить отсюда энергию активации.
- У.3.10. Как изменится скорость образования хлористого водорода в реакции $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ при повышении температуры от 500 до 600 К? Энергия активации равна $5,5 \cdot 10^3$ ккал/кмоль.
- У.3.11. Пусть некоторая цепная реакция с вероятностью $\omega_1 = 0,5$ идет в направлении промежуточного состояния В, а из последнего с вероятностью ω_2 — в направлении состояния С; при этом регенерируются $p = 3$ активных частицы. Каково наибольшее значение ω_2 , при котором реакция будет протекать не взрывообразно?
- У.3.12*. Для определения длины цепи при хлорировании водорода измеряется поглощенная световая энергия. Установлено, что всего было поглощено 10 кДж. Длина волны излучения $\lambda = 3000 \cdot 10^{-10}$ м. В результате реакции образовалось 91,5 г HCl. Определить отсюда длину цепи. Чему будет равна длина цепи, если уменьшить относительное содержание кислорода до 0,01?

- У.3.13*. Производится опыт по получению HCl при воздействии света. Установлено, что мощность излучения, поглощаемая имеющимся хлором, равна $0,10 \text{ Вт/м}^3$. Длина волны излучения составляет $\lambda = 4000 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Опыт проводится при комнатной температуре 20°C , $P_{\text{O}_2} = 0,05 \text{ мбар}$, $P_{\text{Cl}_2} = 300 \text{ мбар}$. Определить начальную скорость реакции.
- У.3.14*. Как изменится в предыдущей задаче скорость реакции, если парциальное давление кислорода уменьшится до $0,01 \text{ мбар}$?
- У.3.15. Определить длину цепи для реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. ($\Delta m_{\text{HCl}} = 1,043 \text{ кг}$, $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 22,8 \text{ г}$, $P_{\text{O}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 100 \text{ мбар}$.) Чему будет равна длина цепи при $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ мбар}$, $P_{\text{Cl}_2} = 400 \text{ мбар}$?

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

К главе 1

- У.1.1. а) $P=0,064$, б) $P=0,049$
- У.1.2. а) $P = \frac{k!(n-k)!}{n!}$, $P=0,0000365$, б) $P=0,1234 \cdot 10^{-5}$
- У.1.3. $P=0,000182$ на основании формулы $P = \frac{k_0(n-k_0)(n-k)!}{n!}$
- У.1.4. $P=(0,25 \cdot 0,60 \cdot 0,15)^2 = 0,000506$;
 $P = \frac{6!}{(2!)^3} (0,25 \cdot 0,6 \cdot 0,15)^2 = 0,045562$
- У.1.5. а) $P = \binom{6}{1} \left(\frac{5}{6}\right)^5 = 0,402$, б) $P = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^6 = 0,665$
- У.1.6. 0,027, 0,142, 0,303, 0,321, 0,171, 0,036
- У.1.7. $P(2, 1, 1) = 0,06$
- У.1.8. $n=4$: $\alpha=10^{-4}$, $\beta=0,0776$, $\Pi=0,9224$;
 $n=2$: $\alpha=10^{-2}$, $\beta=0,0396$, $\Pi=0,9604$
- У.1.9. $n > 9,97$, $n < 8,02$. Задача неразрешима
- У.1.10. $n > 3,27$; $n=4$, $q < 0,026$
- У.1.11. $\alpha=0,0506\%$, $\beta=7,38\%$
- У.1.12. $\alpha=0,338\%$, $\beta=3,70\%$
- У.2.1. $\mu=850^\circ\text{C}$, $\sigma=72,6^\circ\text{C}$. Здесь речь идет не о выборке
- У.2.2. $x=1,25$ см, $s=0,0277$ см
- У.2.3. $P(x < 1,5) = 0,0098$
- У.2.4. $\sigma=0,209\%$
- У.2.5. $P(|x| > \mu + 3\sigma) = 0,0027$
- У.2.6. $\mu=4,334$ В, $\sigma=0,129$ В, а) $0,48\%$, б) $=0,23\%$
- У.2.7. $\mu=5,798$, $\sigma=4,751$; $-6,4 < x < 18,0$
- У.2.8. $\bar{x}=8,00$ см, $s=0,16$ см; 90% : $7,7$ см $< \mu < 8,3$ см, $0,105$ см $< \sigma < 0,493$ см; 99% : $7,08$ см $< \mu < 8,92$ см, $0,075$ см $< \sigma < 1,596$ см
- У.2.9. $\bar{x}=0,43$, $s=0,0214$; 99% : $0,404 < \mu < 0,456$, $0,0132 < \sigma < 0,0509$; 90% : $0,416 < \mu < 0,444$, $0,0162 < \sigma < 0,0336$
- У.2.10. Среднее значение: $14,36-14,66$, $14,33-14,69$, $14,28-14,74$ Средне-квadraticное отклонение: $0,612-0,775$, $0,591-0,802$, $0,557-0,863$
- У.2.11. Среднее значение: $4,00-5,06$, $95,56\%$; среднеквadraticное отклонение: $0,25-1,00$, $95,65\%$
- У.2.12. $\sigma=2,69\%$, $46,0\% < \mu < 61,8\%$
- У.2.13. $\mu=30$ мОм, $28,97$ мОм $< \mu < 31,03$ мОм, $\sigma=0,95$ мОм, $0,64$ мОм $< \sigma < 2,08$ мОм
- У.3.1. $\chi^2=3,17 > 2,20 = \chi_{0,10}^2(6)$. Распределение неравномерно
- У.3.2. $\chi^2=1,125 < \chi_{0,01}^2(8) = 1,65$. Распределение неравномерно
- У.3.3. а) $\chi^2=2,88 > \chi_{0,50}^2(3) = 2,37$; б) $\chi^2=0,167 < \chi_{0,10}^2(2) = 0,211$; в) $k = 1,85x + 22,5$, $\chi^2=0,154 > 0,103 = \chi(2)$; уровень значимости выше 5%
- У.3.4. $\lambda=0,38$, $\alpha > 0,002$
- У.3.5. $\lambda=0,915 > 0,65 = \lambda_{0,20}$. Нормальность распределения не подтверждается
- У.3.6. $t(7) = 3,3 < t_\alpha(7) = 3,50$; $F = 2,56 < 28,7 = F_{0,01}(4,3)$. Флуктуации с уровнем значимости 1% случайны

- У.3.7. $t(36) = 2,72$, что соответствует $\alpha = 0,010$
 У.3.8. t -критерий не исключает случайности: $t = 0,084 < t_{0,99} = 2,73$; напротив, F -критерий указывает на изменение генеральной совокупности: $F_{0,01}(20,14) = 3,51 < F = 6,18$
 У.3.9. $F = 18,51 > 7,01 = F(4,8)$; описанные способы измерения с уровнем значимости $\alpha < 0,01$ принципиально различны
 У.3.10. $t = 0,47 < 2,58 = t_{0,01}(\infty)$; $2,89 < 4,31 = F$. В обоих способах проверки отклонения могут быть случайными

$$У.4.1. b_{x \cdot y} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}, \quad a_{x \cdot y} = \bar{x} - b_{x \cdot y} \bar{y}$$

- У.4.2. $b_{x \cdot y} = -32,46$, $a_{x \cdot y} = 722$, $b_{x \cdot y} \cdot b_{y \cdot x} = 0,988 \neq 1$
 У.4.3. $r^2 = 0,998$, $t = 49,95 > 6,86 = t_{0,001}(5)$; $b_{y \cdot x} = 73,50$, $a_{y \cdot x} = 32,60$, $b_{x \cdot y} = 0,01358$, $a_{x \cdot y} = 3,158$
 У.4.4. $Y = 60,85 - 0,073x$, $r = 0,9635$; $t = 6,24$, $t_{0,05}(3) = 3,18$, $t_{0,001}(3) = 2,94$; в случае а) гипотеза подтверждается, в случае б) отвергается
 У.4.5. $r = 0$, $b = a = 0$
 У.4.6. $Y = 18,15 - 0,0296x + 0,000107x^2$
 У.4.7. $r = 0,866$, $t = 2 < 6,31 = t_{0,10}(1)$
 У.4.8. $r = 0,9927$, $t = 16,5 > 8,61 = t_{0,001}(4)$, $a_{y \cdot x} = 2,176$, $b_{y \cdot x} = 1,941$, $a_{x \cdot y} = -1,061$, $b_{x \cdot y} = 0,50769$
 У.4.9. $\bar{y} = 4,04$, $\bar{x} = 3,08$, $r = -0,212$; $b_{x \cdot y} = -0,156$, $a_{x \cdot y} = 3,71$
 У.4.10. $Y = 46,88 - 1,06x + 0,0064x^2$
 У.4.11. Случайные величины приводятся к стандартному нормальному распределению с помощью преобразования (2.9а). При этом коэффициент корреляции остается неизменным. Для дисперсии суммы или разности стандартных нормальных распределений получим:

$$\sigma_{x+y}^2 = 1 + 1 + 2r, \quad \sigma_{x-y}^2 = 1 + 1 - 2r$$

Левые части этих двух равенств не могут быть отрицательными. Поэтому имеем $1 + r \geq 0$, $1 - r \geq 0$, откуда следует, что $-1 \leq r \leq +1$

К главе 2

- У.1.1. $dN = 9,7 \cdot 10^4$
 У.1.2. $dN = 2,8 \cdot 10^{17}$
 У.1.3. $dN = 3,65 \cdot 10^{26}$
 У.1.4. $v_{\max} \text{H}_2(373,16) = 1755$ м/с, $v_{\max} \text{He}(373,16) = 1245$ м/с,
 $v_{\max} \text{N}_2(373,16) = 471$ м/с
 У.1.5. $\bar{v}_{\text{H}_2}(873) = 2850$ м/с, $\bar{v}_{\text{Ne}}(873) = 901$ м/с, $\bar{v}_{\text{O}_2}(873) = 715$ м/с
 У.1.6. $\bar{v} = 1741$ м/с, $v_{\max} = 1543$ м/с, $\sqrt{\bar{v}^2} = 1890$ м/с
 У.1.7. $\sigma = 735$ м/с
 У.1.8. $\gamma = 0,486$. Для нормального распределения, описываемого симметричной функцией, $\gamma = 0$
 У.1.9. $\varepsilon = -2,22$. Экссесс нормального распределения равен нулю
 У.1.10. $P(1000) = 883$ мбар при 250 К, $P(1000) = 904$ мбар при 300 К
 У.1.11. На уровне моря: $\rho_{\text{N}_2} = 0,975$ кг, $\rho_{\text{O}_2} = 0,299$ кг, $\rho_{\text{N}_2}/\rho_{\text{O}_2} = 3,26$; при $z = 5532$ м: $\rho_{\text{N}_2} = 0,499$ кг, $\rho_{\text{O}_2} = 0,139$ кг, $\rho_{\text{N}_2}/\rho_{\text{O}_2} = 3,59$

- У.1.12. При 0°C : $h_{\text{N}_2} = 5,729$ км, $h_{\text{CO}_2} = 3,647$ км; при 30°C : $h_{\text{N}_2} = 6,358$ км, $h_{\text{CO}_2} = 4,047$ км
- У.1.13. $\mu = 5,44 \cdot 10^{-21}$ кг, $\rho = 1,0055$
- У.1.14. $\rho(3) = 0,159\rho(0)$, $h = 1,13$ м
- У.1.15. $P_{\text{осм}} = 4,97$ ат
- У.1.16. $m = 75,0$ г
- У.1.17. $\rho(0)/\rho(0,12) = 5,4 \cdot 10^3$, во внешней зоне $3,5 \cdot 10^{-5}$, во внутренней зоне $0,894$
- У.1.18. $\rho(0)/\rho(0,12) = 5,4 \cdot 10^3$, во внешней зоне $0,999$, во внутренней зоне $3 \cdot 10^{-7}$
- У.1.19. $dW_{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$, $dW = 0,014$
- У.2.1. $U_{\text{He}} = 147$ Дж, $U_{\text{H}_2} = 245$ Дж, $U_{\text{CO}_2} = 294$ Дж
- У.2.2. $U = 3,14$ Дж $\ll E_0 = 9 \cdot 10^{13}$ Дж
- У.2.3. $\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2}$, $\overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4} k^2 T^2$, $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \frac{3}{2} k^2 T^2$,
 $\bar{\varepsilon} = 6,21 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\overline{\varepsilon^2} = 6,43 \cdot 10^{-41}$ Дж², $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = 2,57 \cdot 10^{-41}$ Дж²
- У.2.4. См. табл. П.IX
- У.2.5. См. табл. П.IX
- У.2.6. а) $C_p = 4R$, $C_v = 3R$, $\kappa = 1,33 \dots$
 б) $C_p = 7R$, $C_v = 6R$, $\kappa = 1,166 \dots$
- У.2.7. а) $C_p = 4R$, $C_v = 3R$, $\kappa = 1,33 \dots$
 б) $C_p = 10R$, $C_v = 9R$, $\kappa = 1,11 \dots$
- У.2.8. $c_p = 0,279$ ккал/кг·К, $c_v = 0,217$ ккал/кг·К
- У.2.9. $V_{\text{ад}} = 23,0$ л, $T = 574$ К, $V_{\text{из}} = 40$ л
- У.2.10. $P = 1,38$ ат
- У.2.11. $n = 1,32$
- У.2.12. $PV^n = P_0V_0^n$, $TV^{n-1} = T_0V_0^{n-1}$, $T_nP^{1-n} = T_0^nP_0^{1-n}$, $P = 2,38$ ат, $T = 324,8$ К
- У.2.13. $c_{-50} = 299$ м/с, $c_{+50} = 360$ м/с, $c_{\text{H}_2} = 1315$ м/с
- У.3.1. $F = -2,46$ Дж, $S = 0,0017$ Дж/К, $H = 0,25$ Дж
- У.3.2. $\Delta F = 0,91$ Дж, $\Delta S = 0$
- У.3.3. $\Delta F = -0,069$ Дж, $\Delta S = 4,6 \cdot 10^{-5}$ Дж/К
- У.3.4. $F_{\text{вр}} = G_{\text{вр}} = -1,4 \cdot 10^7$ Дж, $S_{\text{вр}} = 4,7 \cdot 10^4$ Дж/К, $H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}} = 5,0 \cdot 10^6$ кДж
- У.3.5. $\Delta S = 3,20$ кДж/К, $\Delta U = 2,08$ кДж
- У.3.6. $\Delta F = -681$ кДж, $\Delta S = 1,1$ кДж/К
- У.3.7. $\Delta S = 1,42$ кДж/К, $\Delta U = 426$ кДж
- У.3.8. $\omega = 2,97 \cdot 10^{14}$ Гц, $\Delta F_{\text{кол}} = -4,13 \cdot 10^6$ Дж, $\Delta U_{\text{кол}} = 4,16 \cdot 10^6$ Дж,
 $\Delta S_{\text{кол}} = 1,86 \cdot 10^3$ Дж/К
- У.3.9. $\Delta S_{\text{кол}} = 2,70$ кДж/К
- У.3.10. $\Delta S = 8,3$ кДж/К, $T = 333,3$ К
- У.3.11. $\Delta S = 0,83$ кДж/К при постоянном давлении, $\Delta S = 0,59$ кДж/К
- У.3.12. Приращение энтропии независимо от температуры равно $\Delta S = 3R \ln 2 = 17,3$ кДж/К
- У.3.13. $V_1 = 1980$ см³, $P = 65$ кВт, $\eta = 0,63$
- У.3.14. Идеальная машина Карно отбирает из одного теплового резервуара количество тепла Q , из которого $\eta_1 Q$ превращается в работу, а $(1 - \eta_1) Q$ передается второму резервуару. Последнее количество тепла можно снова передать первому резервуару с помощью другой машины Карно, включенной навстречу первой и совершающей работу $\frac{1 - \eta_1}{1 - \eta} \eta Q$ (η — к. п. д. машины Карно, когда она работает как тепловая машина).

Всего при этом в механическую работу должно превратиться количество тепла

$$\left(\eta_1 - \frac{1-\eta_1}{1-\eta}\right) Q = \frac{\eta_1 - \eta}{1-\eta} Q > 0,$$

которое отнимается у первого резервуара, но не передается второму. Это противоречит второму закону

У.3.15. $\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$, $T_1 > T_2$; $\eta = 3,6$, $P = 19,4$ Вт

У.3.16. Согласно первому закону, совершаемая работа равна разности между внутренними энергиями. Обозначив через N число частиц в одном из двух цилиндров, получим: $-\Delta U = fNk(T_0 - T) = 29,1$ кДж. Из постоянства энтропии при $f=5$ следует, что $T=293$ К

У.3.17. При постоянном объеме и постоянной температуре из условия $\delta Q - TdS < 0$ в соответствии с первым законом следует, что $d(U - TS) = dF < 0$. Свободная энергия монотонно уменьшается. Этот процесс продолжается до тех пор, пока свободная энергия не достигнет минимума. Поэтому при равновесии изотермо-изобарный процесс характеризуется минимумом свободной энергии F

У.3.18. При $dP=0$, $dT=0$ из условия $\delta Q - TdS < 0$, в соответствии с первым законом следует $dG = d(U + PV - TS) < 0$. В равновесии изотермо-изобарный процесс характеризуется минимумом энергии Гиббса.

У.4.1. $\sqrt{\Delta T^2} = 110$ К, $\sqrt{\Delta P^2} = 0,34 \cdot 10^{-3}$ мбар, $\sqrt{\Delta S^2} = 7,6 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

У.4.2. $\sqrt{\Delta G^2} = 5 \cdot 10^{-15}$ Дж; $\overline{\Delta G^2} = RS^2 \frac{T^2}{NC_v} + \kappa kPTV - 2k \frac{SRT^2}{C_v}$

У.4.3. $N = 1,45 \cdot 10^4$, $\sqrt{\Delta N^2} = \sqrt{N} = 1,20 \cdot 10^2$

У.4.4. $\frac{\sqrt{\Delta P^2}}{P} = \sqrt{\frac{\kappa}{N}} = 0,01$, $P = \frac{NkT}{V} = 7 \cdot 10^{-10}$ мбар

У.4.5. $\sqrt{\Delta N^2} = 10^4$, $\sigma = \sqrt{N} = 10^4$; $\Phi(1) = 0,8413$, т. е. почти 16%

У.4.6. $\sqrt{\Delta P^2} = 3 \cdot 10^{-12}$ мбар, $\sqrt{\frac{\Delta P^2}{P^2}} = \sqrt{\frac{\kappa}{N}} = 2,4 \cdot 10^{-8}$

У.4.7. $r_{\Delta S, \Delta P} = 0$

У.4.8. При $\Delta V \Delta T = 0$, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_v}{T}$ из равенства

$$\overline{\Delta T \Delta S} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta V \Delta T} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \overline{\Delta T^2}$$

следует

$$r_{\Delta T, \Delta S} = \frac{nC_v}{T} \sqrt{\frac{\overline{\Delta T^2}}{\overline{\Delta S^2}}} = \sqrt{\frac{C_v}{C_p}}$$

У.4.9. $r_{\Delta S, \Delta V} = \sqrt{\frac{R}{C_p}}$. Средние температуры: $r_{\text{He}} = 0,63$, $r_{\text{H}_2} = 0,53$, $r_{\text{CO}_2} = 0,50$; высокие температуры: $r_{\text{He}} = 0,63$, $r_{\text{H}_2} = 0,47$, $r_{\text{CO}_2} = 0,38$ (предельное значение)

У.4.10. $\sqrt{\Delta U^2} = 1,4 \cdot 10^{-15}$ Дж;

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V, \quad \overline{\Delta U^2} = knT^2C_v$$

У.4.11. Для малых отклонений из выражения $A = mgl\varphi^2/2$ следует $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{kT}{mgl}}$. Подставляя численные значения, имеем $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

У.4.12. $D = 2kT/\chi^2 = 1,38 \cdot 10^{-14}$ Н/м $= 1,41 \cdot 10^{-17}$ кгс/см

У.4.13. Измеримые значения тока должны превышать утроенный доверительный интервал тепловых флуктуаций:

$$I_{\text{мин}} = 3 \sqrt{\frac{kT}{2 \cdot 0,125 \cdot 5 \cdot 10^4}} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ А}$$

У.4.14. $W = \exp\left(-M \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2RT}\right)$, $\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1,1 \cdot 10^3$ м/с

У.5.1. $v = 1,1 \cdot 10^{28}$ с⁻¹

У.5.2. 330 соударений в 1 с

$$У.5.3. dv = \frac{NA}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

К главе 3

$$У.1.1. \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT,$$

где $n = 0,00025$, $a = 0,0236$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,019$ м³/кмоль; $R = 6,83 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К

У.1.2. $O_2: R = 6,54 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, $N_2: R = 6,50 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К

У.1.3. $n = 0,182$, $a = 2,07$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,032$ м³/кмоль,
 $R = 6,20 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, $P = 92,3$ ат

У.1.4. $\vartheta = 87^\circ\text{C}$, для идеального газа $\vartheta = -65^\circ\text{C}$

У.1.5. $P_Z = 90$ ат

У.1.6. $2r_S = 2,9 \cdot 10^{-10}$ м

У.1.7. $\alpha = 0,00320$ К⁻¹, $\beta = 0,00334$ К⁻¹, $\kappa = 0,0191$ К⁻¹

$$У.1.8. \alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{VR}{V_0 \left(RT + bP - \frac{2a}{V}\right)}, \beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P_0} \frac{R}{V - b},$$

$V_0 = V(0^\circ\text{C}, P)$, $P_0 = P(0^\circ\text{C}, V)$; $\alpha = 0,00352$ К⁻¹, $\beta = 0,00367$ К⁻¹

У.1.9.

| Газ | P_k | V_k | T_k | T , К | | |
|-----|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | $P = 10$ ат | $P = 11$ ат | $P = 12$ ат |
| I | 59,3 | 0,090 | 167,8 | 1177 | 1294 | 1412 |
| II | 32,4 | 0,120 | 121,3 | 1167 | 1284 | 1400 |

У.2.1. $T_B = 515$ К

У.2.2. $B(300) = -0,23$ м³/кмоль, $B(700) = 0,08$ м³/кмоль

У.2.3. $F = 8,96$ кДж, $S = -22,4$ Дж/К, $U = -107$ Дж; $F_{\text{ид}} = 6,48$ кДж, $S_{\text{ид}} = -16,2$ Дж/К, $U_{\text{ид}} = 0$

У.2.4. $C_p = 4,988$ ккал/кмоль·К, $\kappa = 1,674$, $C_{v \text{ ид}} = C_v = 2,980$ ккал/кмоль·К

У.2.5. $\Delta P = 38,6$ ат

У.2.6. Энтропия S постоянна. Тогда в расчете на 1 кмоль имеем $\lg V + \frac{0,00955}{V} = -0,639$. Для $n=0,04$ это дает $V=9,0$ л

У.2.7. $\Delta P = -29,7$ ат

У.2.8. $T_{\text{инв}} = 2a/Rb$, 208, 841, 1032 К. Если считать $T_{\text{инв}} = 27T_k/4$, то для этих трех газов температура инверсии равна 224, 850, 1041 К

У.2.9. $V_m - V_{m \text{ ид}} = B$. В критическом состоянии $B = -19V_k/24$, для HCl эта величина равна $-0,0475$ м³/кмоль, относительное изменение $-0,791$

У.2.10. а) $N = 2,37 \cdot 10^{18}$, б) $N = 2,61 \cdot 10^{18}$

У.2.11. Идеальный газ: $\Delta F = -45,19$ кДж, реальный газ: $\Delta F = -48,62$ кДж

У.2.12. Идеальный газ: $\Delta U = 8,17$ кДж, реальный газ: $\Delta U = 9,00$ кДж

У.2.13. Идеальный газ: $\Delta H = 11,75$ кДж, реальный газ: $\Delta H = 13,70$ кДж

У.2.14. $F = 2,6 \cdot 10^{-10}$ Н

У.2.15. $G = G_{\text{ид}} + nPB$

У.2.16. Реальный газ: $N = 2,75 \cdot 10^{24}$, идеальный газ: $N = 2,84 \cdot 10^{24}$

У.2.17. $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{600} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/кмоль·К, $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{500} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ м³/кмоль·К, откуда следует $\Delta U = 7,9$ кДж

У.2.18. $P = nRT/(V-nb)$, $\Delta P = 43,2$ ат

У.2.19. $dB/dT = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/кмоль·К, $d^2B/dT^2 = -10^{-7}$ м³/кмоль·К², $C_p = 5,31$ ккал/кмоль·К, $C_v = 3,04$ ккал/кмоль·К, $\Delta C_v = -0,50$ ккал/кмоль·К, $\Delta C_p = 0,83$ ккал/кмоль·К

У.2.20. $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$, для газа Ван-дер-Ваальса $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{9Rb} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2P}{a}}\right)^2$, для O₂: $128 \text{ К} < T < 330 \text{ К}$

У.2.21. $U = U_{\text{ид}} - nRT^2 \left(\frac{n}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{n^2}{2V^2} \frac{dC}{dT} + \dots\right)$

У.2.22. $C_v = C_{v \text{ ид}} - 2RT \left(\frac{1}{V} \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2V^2} \frac{dC}{dT} + \dots\right) - RT^2 \left(\frac{1}{V} \frac{d^2B}{dT^2} + \frac{1}{2V^2} \frac{d^2C}{dT^2} + \dots\right)$,
 $C_p = C_{p \text{ ид}} - T \left(P \frac{d^2B'}{dT^2} + \frac{P^2}{2} \frac{d^2C'}{dT^2} + \dots\right)$

У.2.23. $B = 0,035 - \frac{95,5 \text{ К}}{T}$ (м³/кмоль), $B(300) = -0,283$ м³/кмоль

$a = 81$ ат·м⁶/кмоль², $b = 0,035$ м³/кмоль

У.3.1. Измерение V_1 и V_2 при фазовом превращении дает два параметра, необходимые для определения коэффициента b из трансцендентного уравнения (3.1.12). Подставив формулу (3.1.11) в (3.1.9), получим

$$a = \frac{P_s V_1^2 V_2^2}{V_1 V_2 - b(V_1 + V_2)}$$

R можно определить по формуле (3.1.11).

У.3.2. $\Delta T = 2,6$ К

У.3.3. $dT = \frac{T(V_2 - V_1)}{Q} dP$, отсюда $dT = -9 \cdot 10^{-3}$ К, температура плавления равна $-0,009$ °С

У.3.4. $Q = 570$ ккал/кг, измеренное значение 569 ккал/кг

У.3.5. $P = 0,128$ ат, измеренное значение 0,126 ат

У.3.6. $C_G = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_G = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}\right] = C_P - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT}$,

$$C_G = C_P - \frac{Q}{T}$$

Для 100°C имеем $C_G = -18$ ккал/кмоль

$$\text{У.3.7. } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \frac{1}{P} \left(R - \frac{Q}{T}\right)$$

изменение объема равно $-5,1$ м³/кмоль

У.3.8. $99,63^\circ\text{C}$, $99,82^\circ\text{C}$, $100,18^\circ\text{C}$, $100,37^\circ\text{C}$

У.3.9. $x = 6,9\%$

У.3.10. $x = 31,4\%$, по табл. П. XV $x = 33,8\%$

У.3.11. $x = 28,4\%$ (по табл. П. XV)

У.3.12. $\Delta T = -45,7$ К, $x = 12,4\%$

У.4.1. $z = 8,9 \cdot 10^{28}$ с⁻¹, $\zeta = 6,8 \cdot 10^9$ с⁻¹, $\lambda = 6,7 \cdot 10^{-8}$ м

У.4.2. $P < 0,12$ мбар

У.4.3. $\omega(10\lambda) = e^{-10} = 4,5 \cdot 10^{-5}$, $\omega(0,1\lambda) = 0,905 \dots$

У.4.4. $\omega(0,01) = 3,1 \cdot 10^{-17}$, $N = 2,7 \cdot 10^{22}$, искомое число частиц равно $8,4 \cdot 10^5$

У.4.5. $Vz_{12} = 1,97 \cdot 10^{33}$ с⁻¹, $\lambda_{12} = 9,6 \cdot 10^{-6}$ м, $\lambda_{21} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ м

У.4.6. $\eta = 9,4 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м²

У.4.7. $2r < 0,057$ м

У.4.8. $j_N = 2,04 \cdot 10^{16}$ с⁻¹·м⁻², $j_M = 1,98 \cdot 10^{-9}$ кг/с·м²

У.4.9. $r_{S1} + r_{S2} = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м

У.4.10. $P(z, \Delta t) = P_0 e^{-cz} (1 + \Delta t Dc^2)$, $c = 0,115$ м⁻¹, $P(10, 100) = 0,0316 (1 + 9 \cdot 10^{-5})$ ат

У.4.11. $\sqrt{x^2} = 2,28$ см

У.4.12. $t = 10^5$ с ≈ 28 ч

У.4.13. $Q = 111$ ккал/с, соответственно $j = 55,5$ ккал/м²·с

У.5.1. $\eta = 13,5 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м²

У.5.2. $C = 254$ К, $U_{\text{пот}} = 5,26 \cdot 10^{-21}$ Дж, $2r_\theta = 3,33 \cdot 10^{-10}$ м

У.5.3. -50°C : $2r_S = 2,82 \cdot 10^{-10}$ м, $+50^\circ\text{C}$: $2r_S = 2,70 \cdot 10^{-10}$ м

У.5.4. $u(300\text{ K}) = 1,17$ м/с, $u(250\text{ K}) = 0,87$ м/с

У.5.5. 300 K : $\bar{u} = 3,3$ м/с, 400 K : $\bar{u} = 2,7$ м/с

У.5.6. 300 K : $u < 16,7$ м/с, 600 K : $u < 27,2$ м/с

У.5.7. 0°C : $\lambda = 1,12 \cdot 10^{-4}$ м, 500°C : $\lambda = 3,75 \cdot 10^{-4}$ м

У.5.8. $z_n = z_0 - \lambda \cos \vartheta (1 + 0,406 + 0,406^2 + \dots)$. Поэтому через плоскость $z = z_0$ в среднем переносится импульс, соответствующий плоскости

$$z = z_0 - \lambda \cos \vartheta \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[0,406 + \frac{1}{2} (0,406^2 + \dots) \right] \right\} = z_0 - 1,255\lambda \cos \vartheta.$$

$$\text{Отсюда имеем } \eta = \frac{1,255\lambda N_0 M \bar{v}}{N A}$$

У.5.9. $D = \frac{1,683}{3} \lambda \bar{v}$; 0°C : $D = 0,106$ м²/с, 500°C : $D = 0,599$ м²/с

У.5.10. $\kappa = 0,199$ ккал/м·с·К

К главе 4

У.1.1. $dN = 3,3 \cdot 10^{14}$

У.1.2. $dU = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Дж

У.1.3. $\alpha = -638$

У.1.4. $\varepsilon \geq 5,5$ эВ

У.1.5. $dN = 9,6 \cdot 10^{20}$, $N = 5,9 \cdot 10^{22}$

У.1.6. $\alpha = \ln \frac{2(2\pi\mu_p kT)^{3/2}}{h^3 N_0} = 33,6$

У.1.7. $N \leq 2,7 \cdot 10^{32}$ м⁻³

$$У.1.8. \quad N/V \ll \frac{g(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} = 5 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$$

$$\begin{aligned} У.1.9. \quad U &= \frac{2\pi gV}{\mu h^3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{\exp(\alpha + p^2/2\mu kT) \pm 1} = \\ &= \frac{3gV}{4\pi\mu h^3} (2\pi\mu kT)^{5/2} \sum_{m=0}^\infty (\mp 1)^m \frac{e^{-(m+1)\alpha}}{(m+1)^{5/2}} = \\ &= \frac{3}{2} kTN \frac{\sum_{m=0}^\infty (\mp 1)^m e^{-(m+1)\alpha} / (m+1)^{5/2}}{\sum_{m=0}^\infty (\mp 1)^m e^{-(m+1)\alpha} / (m+1)^{3/2}} \end{aligned}$$

При достаточно высоких температурах $e^\alpha \gg 1$ и поэтому $U = 1,5 kTN$
 У.1.10. Согласно формуле (1.3.8), $J(+1) = 0,338$; согласно формуле (1.2.18), $J(-1) = 1,81$

У.2.1. λ -шкала: $\lambda_{\text{макс}} = 8110 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, ν -шкала: $\nu_{\text{макс}} = 2,10 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$

У.2.2. λ -шкала: $7430 \text{ К} > T > 3720 \text{ К}$, ν -шкала: $13\,080 \text{ К} > T > 6540 \text{ К}$

У.2.3. $T = 11\,200 \text{ К}$

У.2.4. $T = 6170 \text{ К}$

У.2.5. $\lambda_{\text{макс}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, рентгеновское излучение

$$У.2.6. \quad N = \frac{4\pi gV}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 2,404 \frac{4\pi gV}{c^3} \frac{k^3 T^3}{h^3}; \quad N = 5,5 \cdot 10^5$$

$$У.2.7. \quad P = \frac{4}{3} \frac{\sigma'}{c} T^4 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ ат}$$

$$У.2.8. \quad f(x) = \frac{7}{15} + \frac{48}{\pi^4} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n^4} \cos n\pi x. \quad \text{При } x=1 \text{ имеем } \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

У.2.9. $Q = 1790 \text{ ккал}$

У.2.10. $J = 39 \text{ ккал/ч}$

У.3.1. $P_0 = 2,1 \cdot 10^5 \text{ ат}$

У.3.2. $U - U_0 = 31 \text{ Дж}$, $(U - U_0)/U_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$

У.3.3. $\nu_{\text{макс}} = 1390 \text{ км/с}$

У.3.4. $\lambda = 5,23 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

У.3.5. $\Delta c_v = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/кг} \cdot \text{К}$, $\frac{\Delta c_v}{c_v} = 0,0070$

У.3.6. $W_a - W_i = 4,45 \text{ эВ}$

У.3.7. $W_a - W_i = 1,9 \text{ эВ}$, $\nu_G = (W_a - W_i)/h = 4,59 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$. Отсюда имеем $\delta = 82,4$, $\nu = 2,18 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$

У.3.8. $P_0 = 6,5 \cdot 10^5 \text{ ат}$, $U_0 = 9,6 \cdot 10^{10} \text{ Дж/м}^3$

У.3.9. $P = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ ат}$

У.3.10. $c_v = 6,4 \cdot 10^{13} \text{ ккал/м}^3 \cdot \text{К}$

У.3.11. $\nu = cN/4V$, $\nu = 0,75 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$

У.3.12. $T_{\text{БЭ}} = 17,1 \text{ К}$

У.3.13. $N_{\text{макс}} = 5,88 \cdot 10^{28}$

У.3.14. $U = 80,3 \text{ Дж}$, $P = 546 \text{ ат}$, $S = 11,2 \text{ Дж/К}$

У.3.15. В первом случае остается $N > N_{\text{макс}}$, поэтому давление не изменится. Во втором случае давление уменьшится на 1,2 ат

- У.3.16. Ограничиваясь первыми двумя членами ряда (1.3.10) (случай слабого вырождения), получаем $\alpha = 2,73$, $\mu_c = -3,77 \cdot 10^{-21}$ Дж
 У.3.17. $U = 150R (1 + 3,3 \cdot 10^{-2}) = 298,0 (1 + 0,033)$ ккал = 308 ккал, $P = 1450$ ат
 У.4.1. $C_{v\text{кол}} = 0,05R$
 У.4.2. $T \gg 1,5T_0 = 3400$ К
 У.4.3. $T/T_0 = 0,62, 1,08, 1,64$; из фиг. 59 следует: $C_{v\text{кол}} = 0,8R, 0,95R, 1,0R$
 У.4.4. $C_{v\text{вр}} = R (1 + 10^{-6})$, $C_{v\text{кол}} = 3 \cdot 10^{-2}R$
 У.4.5. Здесь уже нельзя считать, что $T \ll T_0$, поэтому

$$\Delta C_v = 2xR \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{e^{2T_0/T}}{(e^{T_0/T} - 1)^3} \left[-2 + \frac{T_0}{T} (1 + 3e^{-T_0/T} + 6e^{-2T_0/T}) \right] = 0,051R$$

У.4.6. $T \gg T_R = 29$ К

У.4.7. $U = R \left[T - T_R \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{45} \frac{T_R}{T} + \frac{8}{945} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right) \right]$,

$T_R = 15,4$ К, $U = 14,53R$

У.4.8. $C_{v\text{вр}} = 0,8R$

У.4.9. $C_{v\text{вр}} = R \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{T_R}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{T_R}{T} \right)^3 \right]$, $C_{v\text{вр}} = 1,021R$

У.4.10. $C_{v\text{вр макс}} = 1,1R$ при $T_{\text{макс}} = 0,81 \frac{\hbar^2}{2Jk}$, $\text{HCl}: T_{\text{макс}} = 12,5$ К

У.4.11. $C_{v\text{вр}} (\text{орто-}H_2) = 0,259R$, $C_{v\text{вр}} (\text{пара-}H_2) = 1,93R$

У.4.12. $\frac{N (\text{орто-}H_2)}{N (\text{пара-}H_2)} = 3,6$

У.4.13. $\frac{N (\text{орто-}D_2)}{N (\text{пара-}D_2)} = 1,7$

У.4.14. $\Delta F = -RT \ln (3 + 2e^{-\Delta\varepsilon/kT})$,

$$\Delta C_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{2}{3} R \left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right)^2 e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 0,21R$$

У.4.15. $C_v = 3,08$

У.4.16. $T \gg T_R = 7,5$ К, $\tau = 12$,

$$Z = \left[\frac{2^4 \sqrt{\pi} eV}{12N} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{T}{T_R} \right)^{3/2} \prod_{i=1}^9 \frac{e^{-T_i/2T}}{1 - e^{-T_i/T}} \right]$$

У.4.17.

$$\tau \quad g = \prod (2n_s + 1)$$

| | | |
|-------------------------|------------------|----------------------|
| CH_4 | $4 \cdot 3 = 12$ | $2^4 = 16$ |
| CH_3D | $1 \cdot 3 = 3$ | $2^3 \cdot 3 = 24$ |
| CH_2D_2 | $1 \cdot 2 = 2$ | $2^2 \cdot 3^2 = 36$ |
| CHD_3 | $1 \cdot 3 = 3$ | $2 \cdot 3^3 = 54$ |
| CD_4 | $4 \cdot 3 = 12$ | $3^4 = 81$ |

У.5.1. $T = 2,91$ К

У.5.2. $s = 6$

У.5.3. $\int (v) dv = 3100$

У.5.4. Вся область частот $dv = (10^{22} - 10^{23})$ с⁻¹

У.5.5. $C = 0,038R$

$$У.5.6. U_0 = 354R = 704 \text{ ккал/кмоль}$$

$$У.5.7. \nu_g = 3,75 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$$

$$У.5.8. C = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}$$

К главе 5

$$У.1.1. K_p = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ атм}, P_N = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$$

У.1.2. Ограничиваясь членом $-\varepsilon D/kT$, получаем

$$\ln 2 = \frac{\varepsilon_D \Delta T}{kT^2}, \text{ откуда } \Delta T = 74 \text{ К}$$

$$У.1.3. P_N = 5 \cdot 10^{-16} \text{ атм}, N_N = 4 \cdot 10^9$$

$$У.1.4. (\Delta H)_p = 118,4 \text{ ккал/моль}$$

$$У.1.5. \Delta Q = 3,7 \text{ ккал/моль}$$

$$У.1.6. \zeta_{Cl_2} = 3,07$$

$$У.1.7. \zeta_H = -3,63, \zeta_{Cl} = 1,70$$

$$У.1.8. \lg K_p = -70,7$$

$$У.1.9. \lg K_p = \frac{9440K}{T} - 1,28 = \lg \frac{(0,8 - y/2)(0,2 - y/2)}{y^2}, \text{ где } P_{NO} = y = 0,01, \\ T = 2110 \text{ К}$$

$$У.1.10. \text{ В нулевом приближении } \lg K_p = -0,975, P_{H_2O} = 1,2 \text{ атм}$$

$$У.1.11. S(H_2) = 29,8 \text{ ккал/моль} \cdot \text{К}, S(O_2) = 49,1 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}, S(H_2O) = \\ = 44,4 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}; 2S_{H_2} + S_{O_2} - 2S_{H_2O} = 19,9 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{К}$$

$$У.1.12. \lg K_p(T) = \frac{-0,434 \cdot 0,20 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} T} + \lg T - 2,21, T = 450 \text{ К}; \lg K_p = -1,80, \\ c_{HJ} = 0,20, c_{H_2} = 0,80, \text{ относительная концентрация паров йода умень-} \\ \text{шается до значения } c_{J_2} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$У.1.13. \frac{c_H^2}{c_{H_2}} = \frac{K_p}{10} = 1,24, c_H + c_{H_2} = 1,$$

$$c_H = 0,65, c_{H_2} = 0,35, y = \frac{c_H}{2c_{H_2} + c_H} = 0,48$$

$$У.1.14. \frac{c_H^2}{c_{H_2}} = 0,124, c_H = 0,296, y = 0,174$$

$$У.1.15. j_{\text{кол}} = -2,45, j_{H_2}(3150) = -5,81$$

$$У.1.16. \varepsilon_D = 5,08 \text{ эВ}$$

$$У.1.17. \varepsilon_D = 4,49 \text{ эВ}$$

$$У.1.18. K_p = \left[\frac{\mu(DCl) \mu(HBr)}{\mu(HCl) \mu(DBr)} \right]^{3/2} \frac{J(DCl) J(HBr) \nu(HCl) \nu(DBr)}{J(HCl) J(DBr) \nu(DCl) \nu(HBr)}$$

$$У.1.19. K_p = 2,8 \cdot 10^{-4}, \alpha = 8,5\%$$

$$У.1.20. c_2 = 3,6 \cdot 10^{-7}$$

У.1.21. $\alpha = 10^{-88}$; т. е. наличие носителей заряда при нормальных условиях нельзя связать с равновесной термической ионизацией

$$У.1.22. \Delta N^- = -\frac{N_0^-}{2} + \sqrt{c(T) + \frac{(N_0^-)^2}{4}}, c(T) = 10^{13,27} - \frac{5,154 \cdot 10^9}{T} + 3 \lg T,$$

$$c \gg \frac{(N_0^-)^2}{4}: \Delta N^- = \sqrt{c(T)}; c \ll \frac{(N_0^-)^2}{4}: \Delta N^- = \frac{c(T)}{N_0^-}$$

У.1.23. Поскольку $\mu_c^+ = \mu_c^- = 0$, получаем $S = \frac{28,7^5 k^4 T^3}{45 c^3 h^3} = 8,8 \cdot 10^{17}$ Дж/К

У.1.24. 10^7 К: $\Delta N^- = \Delta N^+ = 10^{-45,4}$ м⁻³;
 10^8 К: $\Delta N^- = \Delta N^+ = 10^{7,9}$ м⁻³

У.2.1. $\Delta T = -0,69$ К

У.2.2. $\Delta P = 0,010$ атм

У.2.3. $m_{Ag}/m_{спл} = 0,05$

У.2.4. $Q = 3180$ ккал

У.2.5. $\frac{|P_{эл}|}{P_I + |P_{эл}|} = 0,08$, $P_I + |P_{эл}| = 2,40$ атм, $P_I = 2,21$ атм

У.2.6. $9,7 \cdot 10^5$ л

У.2.7. $P = 0,023$ атм

У.2.8. $c = N_{\max}/N_0 = 1,85 \cdot 10^{-5}$

У.2.9. $G_2 - G_1 = N_{L0} k T c_0 \ln \frac{c}{c_0}$, N_0 — число растворенных молекул, N_L — число молекул воды, индексом нуль обозначено начальное состояние, $c = N_0/N_L$, $c_0 = N_0/N_{L0}$; $G_2 - G_1 = 453$ Дж

У.2.10. $2,1 \cdot 10^{16}$

У.2.11. $n = 0,14$ моль/л

У.2.12. $pH = 8,72$, $\gamma = 1,05 \cdot 10^{-4}$

У.2.13. $n > 1,3 \cdot 10^{-3}$

У.2.14.

| n | K | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} |
| 1 | | 0,0001 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 |
| 0,1 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 |
| 0,01 | 0,0003 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 | 0,0311 |
| 0,001 | 0,0010 | 0,0032 | 0,0100 | 0,0311 | 0,095 |

У.2.15. $D = 1,5 \cdot 10^{-7}$ м

У.2.16. $\theta_E = -1,65$ °С

У.2.17. Согласно уравнению Пуассона, имеем $\Delta\psi - \frac{1}{D^2}\psi = 0$, где

$$\frac{1}{D^2} = \frac{e^2}{\epsilon_0 V k T} \sum_i Z_i^2 N_i$$

При $Z_1 = 1$, $Z_2 = 1$, $Z_3 = 1$, $Z_4 = 2$ имеем $D = 3,3 \cdot 10^{-10}$ м

У.2.18. $P = 8,1$ атм

У.2.19. $\frac{N}{V} \ll \frac{\epsilon^2 k^3 T^3}{Z^6}$, или $D \gg \bar{r}$

У.2.20. $\delta Q = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

У.3.1. $\Delta N/N = -0,17$; $\Delta t = 305$ ч

У.3.2. $\Delta N/N = -0,036$, $\Delta N = -9,55 \cdot 10^{16}$, $\Delta Q = 22,3$ ккал

У.3.3. $\vec{k} = 2,8$ (22,4 л/моль·мин)

$$\text{У.3.4. } \Delta n_0 = 0,010 \text{ кмоль/м}^3$$

$$\text{У.3.5. } -\frac{dn}{dt} = k_j n^j, \quad n(t) = [n_0^{1-j} - (1-j) k_j t]^{1/(1-j)}$$

У.3.6. Знаменатель первого слагаемого в формуле (3.4.7) отрицателен. Требуемое состояние при данной температуре никогда не будет достигнуто

$$\text{У.3.7. } t_{1/2} = \frac{n_0^{1-j}}{(1-j) k_j} \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{1-j} \right]$$

$$\text{У.3.8. } n_{\text{HJ}} = c + \vec{n}_{\text{HJ}} - \overset{\leftarrow}{n}_{\text{HJ}}, \quad \vec{n}_{\text{HJ}} - \overset{\leftarrow}{n}_{\text{HJ}} = -y, \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{CJ}_2} = 0,5y, \quad \text{отсюда}$$

$$\text{следует: } -\frac{dy}{dt} = \frac{\vec{k}}{4} y^2 - \overset{\leftarrow}{k} (c-y)^2, \quad t = \int \frac{dy}{\overset{\leftarrow}{k} (c-y)^2 - \frac{\vec{k}}{4} y^2}$$

У.3.9. Для $k = \text{const } \sqrt{T} e^{-U_0/RT}$ имеем $U_0 = 33,4 \cdot 10^3$ ккал/кмоль

$$\text{У.3.10. } \frac{k(600 \text{ K})}{k(500 \text{ K})} = 2,5$$

$$\text{У.3.11. } q = \frac{\rho \omega_1 \omega_2}{1 - \rho \omega_1 \omega_2}, \quad \rho \omega_1 \omega_2 < 1, \quad \omega_2 < 0,66$$

$$\text{У.3.12. } x = 25, \quad x = 2500$$

$$\text{У.3.13. } \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$$

$$\text{У.3.14. } \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = -3,8 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$$

$$\text{У.3.15. } x = 22,5, \quad x = 9,0 \cdot 10^4$$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1

Плотность распределения $f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}$
нормального распределения

| z | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0, | ,3989 | ,3970 | ,3910 | ,3814 | ,3683 | ,3521 | ,3332 | ,3123 | ,2897 | ,2661 |
| 1, | ,2420 | ,2179 | ,1942 | ,1714 | ,1497 | ,1295 | ,1109 | ,0940 | ,0789 | ,0656 |
| 2, | ,0540 | ,0440 | ,0355 | ,0283 | ,0224 | ,0175 | ,0136 | ,0104 | ,0079 | ,0060 |
| 3, | ,0044 | ,0033 | ,0024 | ,0017 | ,0012 | ,0009 | ,0006 | ,0004 | ,0003 | ,0002 |

Таблица П.11

Нормальное распределение $\Phi(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} e^{-z^2/2} dz$

| z_0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,0 | ,5000 | ,5040 | ,5080 | ,5120 | ,5160 | ,5199 | ,5239 | ,5279 | ,5319 | ,5359 |
| 0,1 | ,5398 | ,5438 | ,5478 | ,5517 | ,5557 | ,5596 | ,5636 | ,5675 | ,5714 | ,5753 |
| 0,2 | ,5793 | ,5832 | ,5871 | ,5910 | ,5948 | ,5987 | ,6026 | ,6064 | ,6103 | ,6141 |
| 0,3 | ,6179 | ,6217 | ,6255 | ,6293 | ,6331 | ,6368 | ,6406 | ,6443 | ,6480 | ,6517 |
| 0,4 | ,6554 | ,6591 | ,6628 | ,6664 | ,6700 | ,6736 | ,6772 | ,6808 | ,6844 | ,6879 |
| 0,5 | ,6915 | ,6950 | ,6985 | ,7019 | ,7054 | ,7088 | ,7123 | ,7157 | ,7190 | ,7224 |
| 0,6 | ,7257 | ,7291 | ,7324 | ,7357 | ,7389 | ,7422 | ,7454 | ,7486 | ,7517 | ,7549 |
| 0,7 | ,7580 | ,7611 | ,7642 | ,7673 | ,7703 | ,7734 | ,7764 | ,7794 | ,7823 | ,7852 |
| 0,8 | ,7881 | ,7910 | ,7939 | ,7967 | ,7995 | ,8023 | ,8051 | ,8078 | ,8106 | ,8133 |
| 0,9 | ,8159 | ,8186 | ,8212 | ,8238 | ,8264 | ,8289 | ,8315 | ,8340 | ,8365 | ,8389 |
| 1,0 | ,8413 | ,8438 | ,8461 | ,8485 | ,8508 | ,8531 | ,8554 | ,8577 | ,8599 | ,8621 |
| 1,1 | ,8643 | ,8665 | ,8686 | ,8708 | ,8729 | ,8749 | ,8770 | ,8790 | ,8810 | ,8830 |
| 1,2 | ,8849 | ,8869 | ,8888 | ,8907 | ,8925 | ,8944 | ,8962 | ,8980 | ,8997 | ,9015 |
| 1,3 | ,9032 | ,9049 | ,9066 | ,9082 | ,9099 | ,9115 | ,9131 | ,9147 | ,9162 | ,9177 |

| z_0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1,4 | ,9192 | ,9207 | ,9222 | ,9236 | ,9251 | ,9265 | ,9279 | ,9292 | ,9306 | ,9319 |
| 1,5 | ,9332 | ,9345 | ,9357 | ,9370 | ,9382 | ,9394 | ,9406 | ,9418 | ,9429 | ,9441 |
| 1,6 | ,9452 | ,9463 | ,9474 | ,9484 | ,9495 | ,9505 | ,9515 | ,9525 | ,9535 | ,9545 |
| 1,7 | ,9554 | ,9564 | ,9573 | ,9582 | ,9591 | ,9599 | ,9608 | ,9616 | ,9625 | ,9633 |
| 1,8 | ,9641 | ,9649 | ,9656 | ,9664 | ,9671 | ,9678 | ,9686 | ,9693 | ,9699 | ,9706 |
| 1,9 | ,9713 | ,9719 | ,9726 | ,9732 | ,9738 | ,9744 | ,9750 | ,9756 | ,9761 | ,9767 |
| 2,0 | ,9772 | ,9778 | ,9783 | ,9788 | ,9793 | ,9798 | ,9803 | ,9808 | ,9812 | ,9817 |
| 2,1 | ,9821 | ,9826 | ,9830 | ,9834 | ,9838 | ,9842 | ,9846 | ,9850 | ,9854 | ,9857 |
| 2,2 | ,9861 | ,9864 | ,9868 | ,9871 | ,9875 | ,9878 | ,9881 | ,9884 | ,9887 | ,9890 |
| 2,3 | ,9893 | ,9896 | ,9898 | ,9901 | ,9904 | ,9906 | ,9909 | ,9911 | ,9913 | ,9916 |
| 2,4 | ,9918 | ,9920 | ,9922 | ,9925 | ,9927 | ,9929 | ,9931 | ,9932 | ,9934 | ,9936 |
| 2,5 | ,9938 | ,9940 | ,9941 | ,9943 | ,9945 | ,9946 | ,9948 | ,9949 | ,9951 | ,9952 |
| 2,6 | ,9953 | ,9955 | ,9956 | ,9957 | ,9959 | ,9960 | ,9961 | ,9962 | ,9963 | ,9964 |
| 2,7 | ,9965 | ,9966 | ,9967 | ,9968 | ,9969 | ,9970 | ,9971 | ,9972 | ,9973 | ,9974 |
| 2,8 | ,9974 | ,9975 | ,9976 | ,9977 | ,9977 | ,9978 | ,9979 | ,9979 | ,9980 | ,9981 |
| 2,9 | ,9981 | ,9982 | ,9982 | ,9983 | ,9984 | ,9984 | ,9985 | ,9985 | ,9986 | ,9986 |

| $z_0 = 3,0$ | 3,1 | 3,2 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 3,6 | 3,7 | 3,8 | 3,9 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\Phi(z_0) = ,9987$ | ,9990 | ,9993 | ,9995 | ,9997 | ,9998 | ,9998 | ,9999 | ,9999 | 1,0000 |

Асимптотическая формула для больших значений z_0

$$\Phi(z_0) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-z_0^2/2}}{z_0} \left(1 - \frac{2!}{1! 2z_0^2} + \frac{4!}{2! 2^2 z_0^4} \mp \dots \right).$$

Таблица П. III

t -распределение [значения t_α для $P(|t| < t_\alpha)$]

| f | P | | | | | f | P | | | | |
|-----|------|-------|-------|-------|--------|----------|------|------|------|------|-------|
| | 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 | | 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 |
| 1 | 6,31 | 12,71 | 31,82 | 63,66 | 636,62 | 14 | 1,76 | 2,15 | 2,62 | 2,98 | 4,14 |
| 2 | 2,92 | 4,30 | 6,97 | 9,93 | 31,60 | 15 | 1,75 | 2,13 | 2,60 | 2,95 | 4,07 |
| 3 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 | 12,94 | 16 | 1,75 | 2,12 | 2,58 | 2,92 | 4,02 |
| 4 | 2,13 | 2,78 | 3,75 | 4,60 | 8,61 | 17 | 1,74 | 2,11 | 2,57 | 2,90 | 3,97 |
| 5 | 2,02 | 2,57 | 3,37 | 4,03 | 6,86 | 18 | 1,73 | 2,10 | 2,55 | 2,88 | 3,92 |
| 6 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,71 | 5,96 | 19 | 1,73 | 2,09 | 2,54 | 2,86 | 3,88 |
| 7 | 1,90 | 2,37 | 3,00 | 3,50 | 5,40 | 20 | 1,72 | 2,09 | 2,53 | 2,85 | 3,85 |
| 8 | 1,86 | 2,31 | 2,90 | 3,36 | 5,04 | 25 | 1,71 | 2,06 | 2,49 | 2,79 | 3,72 |
| 9 | 1,83 | 2,26 | 2,82 | 3,25 | 4,78 | 30 | 1,70 | 2,04 | 2,46 | 2,75 | 3,65 |
| 10 | 1,81 | 2,23 | 2,76 | 3,17 | 4,59 | 40 | 1,68 | 2,02 | 2,42 | 2,70 | 3,55 |
| 11 | 1,80 | 2,20 | 2,72 | 3,11 | 4,44 | 60 | 1,67 | 2,00 | 2,39 | 2,66 | 3,46 |
| 12 | 1,78 | 2,18 | 2,68 | 3,06 | 4,32 | 120 | 1,66 | 1,98 | 2,36 | 2,62 | 3,37 |
| 13 | 1,77 | 2,16 | 2,65 | 3,01 | 4,22 | ∞ | 1,65 | 1,96 | 2,33 | 2,58 | 3,29 |

Множители L_1 и L_2 , определяющие доверительный интервал для среднеквадратичного отклонения

| f | α | | | | | | | |
|-----|----------|------|------|------|-------|------|------|------|
| | 0,10 | | 0,05 | | 0,025 | | 0,01 | |
| 1 | 0,61 | 7,96 | 0,51 | 15,9 | 0,45 | 31,9 | 0,39 | 79,8 |
| 2 | 0,66 | 3,08 | 0,58 | 4,42 | 0,52 | 6,28 | 0,47 | 9,98 |
| 3 | 0,69 | 2,27 | 0,62 | 2,92 | 0,57 | 3,73 | 0,51 | 5,11 |
| 4 | 0,72 | 1,94 | 0,65 | 2,37 | 0,60 | 2,87 | 0,55 | 3,67 |
| 5 | 0,74 | 1,76 | 0,67 | 2,09 | 0,62 | 2,45 | 0,58 | 3,00 |
| 6 | 0,75 | 1,65 | 0,69 | 1,92 | 0,64 | 2,20 | 0,60 | 2,62 |
| 7 | 0,76 | 1,57 | 0,71 | 1,80 | 0,66 | 2,04 | 0,62 | 2,38 |
| 8 | 0,77 | 1,51 | 0,72 | 1,71 | 0,68 | 1,92 | 0,63 | 2,20 |
| 9 | 0,78 | 1,47 | 0,73 | 1,65 | 0,69 | 1,83 | 0,64 | 2,08 |
| 10 | 0,79 | 1,43 | 0,74 | 1,59 | 0,70 | 1,75 | 0,66 | 1,98 |
| 12 | 0,80 | 1,38 | 0,76 | 1,52 | 0,72 | 1,65 | 0,68 | 1,83 |
| 15 | 0,82 | 1,32 | 0,77 | 1,44 | 0,74 | 1,55 | 0,70 | 1,69 |
| 20 | 0,84 | 1,27 | 0,80 | 1,36 | 0,77 | 1,44 | 0,73 | 1,56 |
| 30 | 0,86 | 1,21 | 0,83 | 1,27 | 0,80 | 1,34 | 0,77 | 1,42 |
| 40 | 0,88 | 1,17 | 0,85 | 1,23 | 0,82 | 1,28 | 0,79 | 1,34 |
| 60 | 0,90 | 1,14 | 0,87 | 1,18 | 0,85 | 1,22 | 0,82 | 1,27 |
| 120 | 0,93 | 1,09 | 0,90 | 1,12 | 0,89 | 1,14 | 0,87 | 1,17 |

Таблица П. V

χ^2 -распределение (уровень значимости $\alpha = 1 - P$)

| f | α | | | | | | |
|-----|----------|-------|-------|------|------|------|-------|
| | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,50 | 0,90 | 0,99 | 0,999 |
| 1 | ,00016 | ,0039 | ,0158 | ,455 | 2,71 | 6,62 | 10,8 |
| 2 | ,0201 | ,103 | ,211 | 1,39 | 4,61 | 9,21 | 13,8 |
| 3 | ,115 | ,352 | ,584 | 2,37 | 6,25 | 11,3 | 16,3 |
| 4 | ,297 | ,711 | 1,06 | 3,36 | 7,78 | 13,3 | 18,5 |
| 5 | ,554 | 1,15 | 1,61 | 4,35 | 9,24 | 15,1 | 20,5 |
| 6 | ,872 | 1,64 | 2,20 | 5,35 | 10,6 | 16,8 | 22,5 |
| 7 | 1,24 | 2,17 | 2,83 | 6,35 | 12,0 | 18,5 | 24,3 |
| 8 | 1,65 | 2,73 | 3,49 | 7,34 | 13,4 | 20,1 | 26,1 |
| 9 | 2,09 | 3,33 | 4,17 | 8,34 | 14,7 | 21,7 | 27,9 |
| 10 | 2,56 | 3,94 | 4,87 | 9,34 | 16,0 | 23,2 | 29,6 |
| 11 | 3,05 | 4,57 | 5,58 | 10,3 | 17,3 | 24,7 | 31,3 |
| 12 | 3,57 | 5,23 | 6,30 | 11,3 | 18,5 | 26,2 | 32,9 |
| 13 | 4,11 | 5,89 | 7,04 | 12,3 | 19,8 | 27,7 | 34,5 |
| 14 | 4,66 | 6,57 | 7,79 | 13,3 | 21,1 | 29,1 | 36,1 |
| 15 | 5,23 | 7,26 | 8,55 | 14,3 | 22,3 | 30,6 | 37,7 |
| 16 | 5,81 | 7,96 | 9,31 | 15,3 | 23,5 | 32,0 | 39,3 |
| 17 | 6,41 | 8,67 | 10,1 | 16,3 | 24,8 | 33,4 | 40,8 |
| 18 | 7,01 | 9,39 | 10,9 | 17,3 | 26,0 | 34,8 | 42,3 |
| 19 | 7,63 | 10,1 | 11,7 | 18,3 | 27,2 | 36,2 | 43,8 |
| 20 | 8,26 | 10,9 | 12,4 | 19,3 | 28,4 | 37,6 | 45,3 |

Таблица П. V (продолжение)

| f | α | | | | | | |
|-----|----------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,50 | 0,90 | 0,99 | 0,999 |
| 25 | 11,5 | 14,6 | 16,5 | 24,3 | 34,4 | 44,3 | 52,6 |
| 30 | 15,0 | 18,5 | 20,6 | 29,3 | 40,3 | 50,9 | 59,7 |
| 40 | 22,2 | 26,5 | 29,1 | 39,3 | 51,8 | 63,7 | 73,4 |
| 50 | 29,7 | 34,8 | 37,7 | 49,3 | 63,2 | 76,2 | 86,7 |
| 100 | 70,1 | 77,9 | 82,4 | 99,3 | 118,5 | 135,8 | 149,4 |

Таблица П. VI

Значения λ_α при проверке нормальности распределения

| λ_α | P | λ_α | P | λ_α | P |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| 0,30 | 1,000 | 0,80 | 0,5441 | 1,60 | 0,0120 |
| 0,35 | 0,9997 | 0,85 | 0,4653 | 1,70 | 0,0062 |
| 0,40 | 0,9972 | 0,90 | 0,3927 | 1,80 | 0,0032 |
| 0,45 | 0,9874 | 0,95 | 0,3275 | 1,90 | 0,0015 |
| 0,50 | 0,9639 | 1,00 | 0,2700 | 2,00 | 0,0007 |
| 0,55 | 0,9228 | 1,10 | 0,1777 | 2,10 | 0,0003 |
| 0,60 | 0,8643 | 1,20 | 0,1122 | 2,20 | 0,0001 |
| 0,65 | 0,7920 | 1,30 | 0,0681 | 2,30 | 0,0000 |
| 0,70 | 0,7112 | 1,40 | 0,0397 | 2,40 | 0,0000 |
| 0,75 | 0,6272 | 1,50 | 0,0222 | 2,50 | 0,0000 |

Таблица П. VII

Значения F_α для $\alpha=0,01$ (верхняя строка)
и $\alpha=0,005$ (нижняя строка)

| f_2 | Степени свободы f_1 для большей дисперсии | | | | | | | | | | | | |
|-------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 30 | 40 | ∞ |
| 2 | 99,0 199 | 99,2 199 | 99,3 199 | 99,3 199 | 99,3 199 | 99,3 199 | 99,4 199 | 99,4 199 | 99,4 199 | 99,5 199 | 99,5 199 | 99,5 199 | 99,5 200 |
| 3 | 30,8 49,8 | 29,5 47,5 | 28,7 46,2 | 28,2 45,4 | 27,9 44,8 | 27,7 44,4 | 27,5 44,1 | 27,3 43,9 | 27,2 43,7 | 26,7 42,8 | 26,5 42,5 | 26,4 42,3 | 26,1 41,8 |
| 4 | 18,0 26,3 | 16,7 24,3 | 16,0 23,2 | 15,5 22,5 | 15,2 22,0 | 15,0 21,6 | 14,8 21,4 | 14,7 21,1 | 14,5 21,0 | 14,0 20,2 | 13,8 19,9 | 13,7 19,8 | 13,5 19,3 |
| 5 | 13,3 18,3 | 12,1 16,5 | 11,4 15,6 | 11,0 14,9 | 10,7 14,5 | 10,5 14,2 | 10,3 14,0 | 10,2 13,8 | 10,1 13,6 | 9,55 12,9 | 9,38 12,7 | 9,29 12,5 | 9,02 12,1 |
| 6 | 10,9 14,5 | 9,78 12,9 | 9,15 12,0 | 8,75 11,5 | 8,47 11,1 | 8,26 10,8 | 8,10 10,6 | 7,98 10,4 | 7,87 10,3 | 7,39 9,59 | 7,23 9,36 | 7,14 9,24 | 6,88 8,88 |
| 7 | 9,55 12,4 | 8,45 10,9 | 7,85 10,1 | 7,46 9,52 | 7,19 9,16 | 7,00 8,89 | 6,84 8,68 | 6,71 8,51 | 6,62 8,38 | 6,15 7,75 | 5,98 7,53 | 5,90 7,42 | 5,65 7,08 |

Таблица П. VII (продолжение)

| f_2 | f_1 | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 30 | 40 | ∞ |
| 8 | 8,65 11,0 | 7,59 9,60 | 7,01 8,81 | 6,63 8,30 | 6,37 7,95 | 6,19 7,69 | 6,03 7,50 | 5,91 7,43 | 5,82 7,21 | 5,36 6,61 | 5,20 6,40 | 5,11 6,29 | 4,86 5,95 |
| 9 | 8,02 10,1 | 6,99 8,72 | 6,42 7,96 | 6,06 7,47 | 5,80 7,13 | 5,62 6,88 | 5,47 6,69 | 5,35 6,54 | 5,26 6,42 | 4,80 5,83 | 4,64 5,62 | 4,56 5,52 | 4,31 5,19 |
| 10 | 7,56 9,43 | 6,55 8,08 | 5,99 7,34 | 5,64 6,87 | 5,39 6,54 | 5,21 6,30 | 5,06 6,12 | 4,95 5,97 | 4,85 5,85 | 4,41 5,27 | 4,25 5,07 | 4,17 4,97 | 3,91 4,64 |
| 12 | 6,93 8,51 | 5,95 7,23 | 5,41 6,52 | 5,06 6,07 | 4,82 5,76 | 4,65 5,52 | 4,50 5,35 | 4,39 5,20 | 4,30 5,09 | 3,86 4,53 | 3,70 4,33 | 3,61 4,23 | 3,36 3,90 |
| 14 | 6,51 7,92 | 5,56 6,68 | 5,03 6,00 | 4,69 5,56 | 4,46 5,26 | 4,28 5,03 | 4,14 4,86 | 4,03 4,72 | 3,94 4,60 | 3,51 4,06 | 3,34 3,86 | 3,26 3,76 | 3,00 3,44 |
| 16 | 6,23 7,51 | 5,29 6,30 | 4,77 5,64 | 4,44 5,21 | 4,20 4,91 | 4,03 4,69 | 3,89 4,52 | 3,78 4,38 | 3,69 4,27 | 3,25 3,73 | 3,10 3,54 | 3,01 3,44 | 2,75 3,11 |
| 20 | 5,85 6,99 | 4,94 5,82 | 4,43 5,17 | 4,10 4,76 | 3,87 4,47 | 3,71 4,26 | 3,56 4,09 | 3,45 3,96 | 3,37 3,85 | 2,94 3,32 | 2,77 3,12 | 2,69 3,02 | 2,42 2,69 |
| 30 | 5,39 6,35 | 4,51 5,24 | 4,02 4,62 | 3,70 4,23 | 3,47 3,95 | 3,30 3,74 | 3,17 3,58 | 3,06 3,45 | 2,98 3,34 | 2,55 2,82 | 2,38 2,63 | 2,29 2,52 | 2,01 2,18 |
| 40 | 5,18 6,07 | 4,31 4,98 | 3,83 4,37 | 3,51 3,99 | 3,29 3,71 | 3,12 3,51 | 2,99 3,35 | 2,88 3,22 | 2,80 3,12 | 2,37 2,60 | 2,20 2,40 | 2,11 2,30 | 1,81 1,93 |
| ∞ | 4,60 5,30 | 3,78 4,28 | 3,32 3,72 | 3,02 3,35 | 2,80 3,09 | 2,64 2,90 | 2,51 2,74 | 2,41 2,62 | 2,32 2,52 | 1,87 2,00 | 1,69 1,79 | 1,59 1,67 | 1,00 1,00 |

Таблица П. VIII

Соотношения между единицами физических величин

Энергия

| | Вт · с; Дж | кгс · м | ккал | МэВ |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Вт · с; Дж | 1 | 0,10197 | $2,3885 \cdot 10^{-4}$ | $6,242 \cdot 10^{12}$ |
| кгс · м | 9,80665 | 1 | $2,3423 \cdot 10^{-3}$ | $6,121 \cdot 10^{13}$ |
| ккал | 4186,84 | 426,935 | 1 | $2,613 \cdot 10^{16}$ |
| МэВ | $1,602 \cdot 10^{-13}$ | $1,634 \cdot 10^{-14}$ | $3,826 \cdot 10^{-17}$ | 1 |

Сила

| | Н | кгс |
|-----|---------|---------|
| Н | 1 | 0,10197 |
| кгс | 9,80665 | 1 |

Давление

| | кгс/см ² = ат | атм | Н/м ² | мбар | тор |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------|---------|
| кгс/см ² = ат | 1 | 0,96784 | 9,8067 · 10 ⁴ | 980,67 | 735,56 |
| атм | 1,0332 | 1 | 1,01325 · 10 ⁵ | 1013,25 | 760 |
| Н/м ² | 1,01972 · 10 ⁻⁵ | 9,8692 · 10 ⁻⁶ | 1 | 0,0100 | 0,0075 |
| мбар | 1,01972 · 10 ⁻³ | 9,8692 · 10 ⁻⁴ | 100 | 1 | 0,75006 |
| тор | 1,3595 · 10 ⁻³ | 1,31579 · 10 ⁻³ | 133,32 | 1,3332 | 1 |

(1 тор=1 мм рт. ст.)

Таблица П. IX

Удельная теплоемкость твердых тел

| Химическая формула | Относительная атомная или молекулярная масса | Удельная теплоемкость (ккал/кг·К) | |
|---------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------|
| | | Экспериментальное значение (20°С) | Значение по Дюлонгу и Пти |
| Al | 26,98 | 0,214 | 0,221 |
| Be | 9,01 | 0,418 | 0,661 |
| Pb | 207,2 | 0,031 | 0,029 |
| Ca | 40,08 | 0,155 | 0,149 |
| Fe | 55,85 | 0,108 | 0,107 |
| Au | 196,97 | 0,031 | 0,030 |
| K | 39,102 | 0,177 | 0,152 |
| Cu | 63,546 | 0,092 | 0,094 |
| Co | 58,93 | 0,105 | 0,101 |
| Li | 6,94 | 0,818 | 0,859 |
| Mg | 24,30 | 0,243 | 0,245 |
| Mn | 54,938 | 0,116 | 0,109 |
| Na | 22,99 | 0,288 | 0,259 |
| Ni | 58,71 | 0,106 | 0,102 |
| Pt | 195,09 | 0,032 | 0,031 |
| Ag | 107,87 | 0,056 | 0,055 |
| U | 238,03 | 0,028 | 0,025 |
| W | 183,85 | 0,032 | 0,032 |
| Zn | 65,37 | 0,092 | 0,091 |
| Sn | 118,69 | 0,054 | 0,050 |
| NaCl | 58,45 | 0,207 | 0,204 |
| KCl | 74,56 | 0,163 | 0,160 |
| Eis | 18,015 | 0,505 | 0,9926 |
| NaNO ₃ | 85,00 | 0,259 | 0,351 |
| KNO ₃ | 101,11 | 0,225 | 0,295 |
| Na ₂ CO ₃ | 106,00 | 0,249 | 0,334 |
| CaO | 56,08 | 0,184 | 0,213 |
| Cu ₂ O | 143,09 | 0,105 | 0,125 |
| CuO | 79,54 | 0,129 | 0,150 |
| Al ₂ O ₃ | 101,96 | 0,189 | 0,292 |

(Eis — лед.)

Молярная теплоемкость одно- и многоатомных газов при различных температурах, отнесенная к газовой постоянной

$$R = 1,986 \text{ ккал/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

| Т, К | Аргон | | | Водород | | | Кислород | | | Углекислый газ | | |
|------|-------|-------|----------|---------|-------|----------|----------|-------|----------|----------------|-------|----------|
| | C_v | C_p | κ | C_v | C_p | κ | C_v | C_p | κ | C_v | C_p | κ |
| 40 | | | | 1,508 | 2,568 | 1,700 | | | | | | |
| 100 | | | | 1,714 | 2,721 | 1,587 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 150 | | | | 2,050 | 3,053 | 1,489 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 200 | 1,503 | 2,515 | 1,674 | 2,280 | 3,281 | 1,439 | 2,506 | 3,511 | 1,401 | | | |
| 250 | 1,501 | 2,508 | 1,671 | 2,406 | 3,407 | 1,416 | 2,512 | 3,519 | 1,401 | 3,219 | 4,262 | 1,324 |
| 300 | 1,500 | 2,504 | 1,670 | 2,469 | 3,469 | 1,405 | 2,641 | 3,545 | 1,395 | 3,490 | 4,512 | 1,293 |
| 350 | 1,500 | 2,503 | 1,669 | | | | 2,572 | 3,573 | 1,390 | 3,742 | 4,756 | 1,271 |
| 400 | 1,500 | 2,502 | 1,668 | 2,510 | 3,509 | 1,398 | 2,622 | 3,624 | 1,382 | 3,973 | 4,983 | 1,254 |
| 500 | 1,500 | 2,501 | 1,668 | 2,518 | 3,518 | 1,397 | 2,738 | 3,740 | 1,366 | 4,368 | 5,372 | 1,230 |
| 600 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,53 | 3,53 | 1,39 | 2,859 | 3,860 | 1,350 | 4,690 | 5,694 | 1,214 |
| 800 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,56 | 3,56 | 1,39 | 3,057 | 4,057 | 1,327 | 5,186 | 6,186 | 1,193 |
| 1000 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,63 | 3,63 | 1,38 | 3,194 | 4,194 | 1,323 | 5,530 | 6,531 | 1,181 |
| 1500 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 2,89 | 3,89 | 1,35 | 3,397 | 4,397 | 1,294 | 6,020 | 7,019 | 1,166 |
| 2000 | 1,500 | 2,501 | 1,667 | 3,12 | 4,12 | 1,32 | 3,543 | 4,543 | 1,282 | | | |
| 2500 | | | | 3,44 | 4,44 | 1,29 | | | | | | |

Таблица П. XI

Молярная теплоемкость газов (в ккал/кмоль·К) при комнатной температуре

| Газ | C_v | C_p | $\kappa = C_p/C_v$ |
|-------------------------------|-------|-------|--------------------|
| He | 3,01 | 5,00 | 1,66 |
| Ar | 3,03 | 5,00 | 1,65 |
| H ₂ | 4,87 | 6,86 | 1,41 |
| O ₂ | 4,99 | 6,99 | 1,40 |
| N ₂ | 4,96 | 6,96 | 1,40 |
| HCl | 4,96 | 6,96 | 1,40 |
| CO ₂ | 6,62 | 8,61 | 1,30 |
| N ₂ O | 7,37 | 9,36 | 1,27 |
| NH ₃ | 6,38 | 8,36 | 1,31 |
| C ₂ H ₂ | 8,04 | 10,13 | 1,26 |
| CH ₄ | 6,27 | 8,28 | 1,32 |
| C ₂ H ₆ | 10,34 | 12,41 | 1,20 |

Критические данные и константы Ван-дер-Ваальса

Константы a и b выбираются таким образом, чтобы получить оптимальное согласование уравнения Ван-дер-Ваальса с измеренными изотермами для комнатной температуры;

$$R = N_A k = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}$$

| | $P_k,$ ат | $V_k,$ м ³ /кмоль | $T_k,$ К | a ат·м ⁶ /кмоль ² | b м ³ /кмоль | $R/N_A k$ |
|------------------|--------------|---------------------------------|-------------|--|------------------------------|-----------|
| HCl | 86 | 0,060 | 324,6 | 0,922 | 0,020 | 0,469 |
| H ₂ | 13,2 | 0,065 | 33,2 | 0,194 | 0,022 | 0,813 |
| He | 2,34 | 0,058 | 5,2 | 0,035 | 0,024 | 0,821 |
| H ₂ O | 225 | 0,055 | 647,3 | 5,65 | 0,031 | 0,602 |
| O ₂ | 51,4 | 0,075 | 154,3 | 1,40 | 0,032 | 0,768 |
| N ₂ | 34,8 | 0,090 | 126,0 | 1,39 | 0,039 | 0,782 |
| CO ₂ | 75 | 0,096 | 304,1 | 3,72 | 0,043 | 0,745 |

Таблица П. XIII

Значения температуры Бойля T_B (К)

| He | Kr | Ne | Ar | N ₂ | O ₂ | Воз - дух | |
|----|-----|-----|-----|----------------|----------------|--------------|-------|
| 19 | 106 | 134 | 410 | 323 | 423 | 357 | T_B |

Таблица П. XIV

Точка кипения и теплота испарения некоторых веществ при нормальном давлении

| Газ | Точка кипения, К | Теплота испарения, ккал/кг |
|------------------|------------------|----------------------------|
| H ₂ | 20,4 | 111 |
| He | 4,3 | 6 |
| H ₂ O | 373,2 | 539 |
| O ₂ | 90,2 | 51 |
| HCl | 188,2 | 106 |
| N ₂ | 77,4 | 47,6 |
| Cl ₂ | 238,2 | 62 |
| CO ₂ | 194,7 | 137 |
| Воздух | 79,2 | 47 |

Термодинамические величины для воды и насыщенного пара

| Температура, °С | Давление, ат | Удельный объём | | Энтальпия | | Энтропия | | Теплота испарения, ккал/кг |
|--------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| | | Вода, дм ³ /кг | Пар, м ³ /кг | Вода, ккал/кг | Пар, ккал/кг | Вода ккал/кг·К | Пар ккал/кг·К | |
| 0 | 0,006 | 1,0002 | 206 | 0 | 597 | 0 | 2,19 | 597 |
| 10 | 0,012 | 1,0004 | 106 | 10 | 602 | 0,036 | 2,13 | 592 |
| 20 | 0,024 | 1,0018 | 57,8 | 20 | 606 | 0,071 | 2,07 | 586 |
| 30 | 0,043 | 1,004 | 32,9 | 30 | 610 | 0,104 | 2,02 | 580 |
| 40 | 0,075 | 1,008 | 19,6 | 40 | 615 | 0,137 | 1,97 | 575 |
| 50 | 0,126 | 1,012 | 12,0 | 50 | 619 | 0,168 | 1,93 | 569 |
| 60 | 0,203 | 1,017 | 7,68 | 60 | 623 | 0,198 | 1,89 | 563 |
| 80 | 0,483 | 1,029 | 3,41 | 80 | 631 | 0,257 | 1,82 | 551 |
| 100 | 1,033 | 1,04 | 1,67 | 100 | 639 | 0,312 | 1,76 | 539 |
| 150 | 4,854 | 1,09 | 0,39 | 151 | 655 | 0,439 | 1,63 | 504 |
| 200 | 15,86 | 1,16 | 0,127 | 204 | 667 | 0,556 | 1,54 | 463 |
| 250 | 40,56 | 1,25 | 0,050 | 259 | 669 | 0,667 | 1,45 | 410 |
| 300 | 87,61 | 1,40 | 0,022 | 321 | 656 | 0,777 | 1,36 | 335 |
| 350 | 168,63 | 1,75 | $8,8 \cdot 10^{-3}$ | 399 | 612 | 0,902 | 1,24 | 213 |
| 374,2 | 225,5 | 3,14 | $3,14 \cdot 10^{-3}$ | 502 | 502 | 1,06 | 1,06 | 0 |

Таблица П. XVI

Диаметр газокинетического эффективного сечения $2r_S$ при 0°С и константа Сазерленда C для различных газов

| Газ | $2r_S, 10^{-10}$ м | C, K |
|-----------------|--------------------|--------|
| H ₂ | 2,75 | 84 |
| Воздух | 3,75 | 112 |
| CO ₂ | 4,65 | 254 |
| He | 2,18 | 80 |
| Ar | 3,40 | 169 |
| Kr | 4,30 | 142 |
| Xe | 4,91 | 252 |
| Ne | 2,60 | 56 |
| O ₂ | 3,62 | 125 |
| N ₂ | 3,78 | 105 |

Значения коэффициента диффузии для некоторых веществ

| Вещество | T, K | $D, m^2/c$ |
|-----------------------|--------|-----------------------|
| H_2 в H_2 | 65,1 | $1,006 \cdot 10^{-5}$ |
| | 296 | $1,647 \cdot 10^{-4}$ |
| H в H_2 | 349 | $2,26 \cdot 10^{-4}$ |
| | 666 | $5,42 \cdot 10^{-4}$ |
| He в He | 276 | $6,24 \cdot 10^{-5}$ |
| | 346 | $9,02 \cdot 10^{-5}$ |
| H_2 в воздухе | 300 | $7,0 \cdot 10^{-6}$ |
| D_2 в воздухе | 300 | $5,65 \cdot 10^{-5}$ |
| He в воздухе | 276 | $6,24 \cdot 10^{-5}$ |
| Hg в воздухе | 413 | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| O_2 в воздухе | 273 | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| $NaCl$ в воде | 283 | $9,3 \cdot 10^{-10}$ |
| Сахар в воде | 291 | $3,7 \cdot 10^{-10}$ |
| Золото в свинце | 440 | $4,6 \cdot 10^{-12}$ |
| K в кристалле KBr | 920 | $5,2 \cdot 10^{-8}$ |

Таблица П. XVIII

Теплопроводность κ , динамическая вязкость η и удельная теплоемкость c_v некоторых газов при $20^\circ C$

| Газ | $\kappa,$ ккал/(м·ч·К) | $\eta,$ 10^{-5} Н·с/м ² | $c_v,$ ккал/кг·К | $\kappa / \eta c_v$ |
|--------|---------------------------|---|---------------------|---------------------|
| H_2 | 0,160 | 0,88 | 2,415 | 2,09 |
| N_2 | 0,022 | 1,75 | 0,177 | 1,97 |
| O_2 | 0,022 | 2,02 | 0,157 | 1,93 |
| CO_2 | 0,014 | 1,47 | 0,150 | 1,77 |
| CH_4 | 0,028 | 1,08 | 0,391 | 1,84 |

Таблица П. XIX

Эффективная работа выхода (эВ)

| Элемент | $W_a - W_i$ | Элемент | $W_a - W_i$ |
|---------|-------------|---------|-------------|
| Ag | 4,5 | Ge | 4,56 |
| Al | 3,74 | Rb | 2,13 |
| Bi | 4,28 | Te | 4,73 |
| Cd | 3,92 | Ti | 4,16 |
| Co | 4,37 | Th | 3,35 |
| Cs | 1,87 | U | 3,72 |
| | | W | 4,50 |

Значения спина некоторых ядер

При четном заряде ядра Z и четном числе нейтронов N спин ядра n_s равен нулю.

| Ядро | Z | N | n_s | Ядро | Z | N | n_s |
|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|-------|
| H | 1 | 0 | 1/2 | Mn | 25 | 30 | 5/2 |
| D | 1 | 1 | 1 | Co | 27 | 32 | 7/2 |
| Li | 3 | 3 | 1 | Cu | 29 | 34 | 3/2 |
| | 3 | 4 | 3/2 | | 29 | 36 | 3/2 |
| N | 7 | 7 | 1 | Zn | 30 | 37 | 5/2 |
| | 7 | 8 | 1/2 | Br | 35 | 44 | 3/2 |
| F | 9 | 10 | 1/2 | | 35 | 46 | 3/2 |
| Na | 11 | 12 | 3/2 | Kr | 36 | 47 | 9/2 |
| Al | 13 | 14 | 5/2 | Ag | 47 | 60 | 1/2 |
| P | 15 | 16 | 1/2 | | 47 | 62 | 1/2 |
| Cl | 17 | 18 | 5/2 | J | 53 | 74 | 5/2 |
| | 17 | 20 | 5/2 | Cs | 55 | 78 | 7/2 |
| K | 19 | 20 | 3/2 | Pt | 78 | 117 | 1/2 |
| | 19 | 22 | 3/2 | Au | 79 | 118 | 3/2 |

Таблица П. XXI

Момент инерции J , частота ω_0 основных колебаний и энергия диссоциации ϵ_D некоторых двухатомных молекул

| Молекула | J , 10^{-47} кг·м ² | ω_0 , 10^{14} с ⁻¹ | ϵ_D , эВ |
|-----------------|---------------------------------------|---|----------------------|
| H ₂ | 0,47 | 8,28 | 4,478 |
| O ₂ | 19,1 | 2,98 | 5,11 |
| N ₂ | 13,8 | 4,45 | 7,3 |
| Cl ₂ | 113 | 1,06 | 2,47 |
| Br ₂ | 342 | 0,61 | 2,0 |
| J ₂ | 741 | 0,40 | 1,54 |
| CO | 15,0 | 4,09 | 8,4 |
| NO | 16,3 | 2,86 | 6,5 |
| HCl | 2,60 | 5,63 | 4,43 |
| HF | 4,3 | 7,80 | 6,1 |

Таблица П. XXII

Значения энергии связи B

| Молекула | B , эВ | Молекула | B , эВ | Молекула | B , эВ |
|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| HD | 4,513 | HF | 6,1 | Br ₂ | 2,0 |
| D ₂ | 4,556 | J ₂ | 1,542 | HJ | 3,11 |
| CD | 3,52 | NO | 6,49 | AgCl | 3,1 |
| DBr | 3,65 | N ₂ | 7,3 | AgJ | 2,2 |
| ZnD | 0,87 | O ₂ | 5,11 | AgH | 2,3 |
| H ₂ | 4,478 | Cl ₂ | 2,47 | AgO | 1,4 |
| HBr | 3,78 | OH | 4,40 | CuO | 4,5 |
| HCl | 4,431 | F ₂ | 2,2 | GcS | 5,0 |

Значения химической постоянной при комнатной температуре

| Молекула | j | Молекула | |
|-----------------|-------|------------------|--------|
| Ne | +0,40 | J ₂ | +3,08 |
| Ar | +0,79 | HCl | -0,40 |
| K | +1,11 | HJ | +0,65 |
| Na | +1,85 | NO | +0,52 |
| H ₂ | -3,69 | CO | -0,075 |
| N ₂ | -0,15 | CO ₂ | +0,90 |
| O ₂ | +0,55 | H ₂ O | -1,94 |
| Cl ₂ | +1,65 | NH ₃ | -1,46 |
| Br ₂ | +2,57 | CH ₄ | -1,96 |

Таблица П. XXIV

Значения энтальпии образования и энтропии при $T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм, отсчитываемые от их значения для ионов водорода

| Вещество | H , 10 ³ ккал/кмоль | S , ккал/кмоль·К | Вещество | H , 10 ³ ккал/кмоль | S , ккал/кмоль·К |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| H ⁺ (раств.) | 0 | 0 | C(графит) | 0 | 1,36 |
| H(газ.) | 51,7 | 27,4 | Li | 0 | 6,70 |
| H ₂ | 0 | 31,2 | F ₂ | 0 | 48,6 |
| O ₂ | 0 | 49,0 | HF | -64,2 | 41,5 |
| OH(раств.) | -55,0 | -2,5 | K | 0 | 15,2 |
| H ₂ O(газ.) | -57,8 | 45,1 | N | 0 | 12,2 |
| N ₂ | 0 | 45,8 | KJ | -79 | 24,1 |
| N(газ.) | 112,5 | 36,6 | Br ₂ (газ.) | 7,65 | 58,6 |
| NH ₃ | -11,0 | 46,0 | Br(газ.) | 26,9 | 41,8 |
| NO | 21,6 | 50,3 | HBr | -7,8 | 47,5 |
| Cl(газ.) | 28,9 | 39,5 | J(газ.) | 25,6 | 43,2 |
| Cl ₂ | 0 | 53,3 | J ₂ (газ.) | 14,5 | 62,3 |
| HCl | -21,9 | 44,7 | HJ(газ.) | 6,1 | 49,4 |
| CO | -26,4 | 47,3 | J ⁻ (раств.) | -13,2 | 25,3 |
| CO ₂ | -94,0 | 51,1 | | | |

Потенциалы ионизации атомов (в вольтах)

| Атом | $A \rightarrow A^{1+}$ | $A^{1+} \rightarrow A^{2+}$ | $A^{2+} \rightarrow A^{3+}$ | $A^{3+} \rightarrow A^{4+}$ | $A^{4+} \rightarrow A^{5+}$ | $A^{5+} \rightarrow A^{6+}$ | $A^{6+} \rightarrow A^{7+}$ |
|------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| H | 13,54 | | | | | | |
| He | 24,48 | 54,16 | | | | | |
| Li | 5,37 | 75,3 | 121,9 | | | | |
| Be | 9,30 | 18,12 | 153,1 | 216,6 | | | |
| B | 8,28 | 24,99 | 37,70 | 258,0 | 338,5 | | |
| C | 11,24 | 24,28 | 47,55 | 64,1 | 390,1 | 487,4 | |
| N | 14,51 | 29,41 | 47,36 | 77,0 | 93,3 | 549 | 663 |
| O | 13,57 | 34,75 | 54,8 | 77,5 | 113,3 | 137,3 | 735 |
| F | 17,46 | 34,71 | 63,3 | 87,3 | 114,8 | 156,5 | 184,2 |
| Ne | 21,47 | 40,67 | 63,2 | 97,1 | 127,0 | 159,1 | 206,6 |
| Na | 5,07 | 46,65 | 71,3 | 99,0 | 139,1 | 173,9 | 210,5 |
| Ar | 15,68 | 27,64 | 40,94 | 59,7 | 75,7 | 92,1 | 124,1 |
| Al | 5,94 | 18,85 | 28,35 | 119,6 | 154,9 | 192,7 | 245,1 |
| P | 10,43 | 19,75 | 30,08 | 51,1 | 64,6 | 222,8 | 268,3 |
| S | 10,42 | 23,25 | 34,89 | 47,32 | 72,2 | 87,5 | 285,7 |
| Cl | 13,01 | 23,85 | 39,67 | 53,5 | 68,0 | 96,5 | 113,8 |
| K | 4,32 | 31,45 | 46,00 | 61,7 | 83,3 | 101,4 | 119,7 |

Значения энергии активации для некоторых реакций

| Реакция | Температура, К | Энергия активации, 10^3 ккал/кмоль | |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | измеренная | приведенная к $T=0$ К |
| $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ | 328 | $6,7 \pm 0,3$ | 7,4 |
| | 973 | $5,5 \pm 0,8$ | 7,4 |
| $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ | 285 | $6,1 \pm 1,0$ | 6,7 |
| | 649 | 5,5 | 6,8 |
| $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ | 550 | 18,8 | 20,4 |
| | 1035 | 17,3 | 20,4 |
| $J + H_2 \rightarrow HJ + H$ | 672 | $33,4 \pm 0,4$ | 34,7 |

Основные физические постоянные

| | | |
|--|------------------|--|
| Электрическая постоянная | ϵ_0 | $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{В} \cdot \text{м}$ |
| Магнитная постоянная | μ_0 | $1,257 \cdot 10^{-6} \text{ В} \cdot \text{с} / \text{А} \cdot \text{м}$ |
| Постоянная Больцмана | k | $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$ |
| Ускорение свободного падения (при $\varphi = 45^\circ$ на уровне моря) | g | $9,80665 \text{ м} / \text{с}^2$ |
| Универсальная газовая постоянная | R | $8,3144 \cdot 10^3 \text{ Дж} / \text{кмоль} \cdot \text{К}$ |
| Скорость света | c | $2,99792 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с}$ |
| Число Авогадро | N_A | $6,0220 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$ |
| Квант действия Планка | h | $6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ |
| | $\hbar = h/2\pi$ | $1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ |
| Масса покоя электрона | $\mu_e = m_0$ | $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ |
| Масса покоя нейтрона | μ_n | $1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Масса покоя протона | μ_p | $1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Заряд электрона | e | $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{с}$ |

Основные обозначения

| | |
|-----------------|---|
| a, b | — поправочные члены в уравнении Ван-дер-Ваальса |
| α, β | — коэффициенты в потенциале Леннард-Джонса |
| α | — ошибка первого рода; уровень значимости; множитель Лагранжа |
| A | — произведенная работа; площадь |
| A_r | — относительная атомная масса атома |
| β | — ошибка второго рода; множитель Лагранжа |
| B | — второй вириальный коэффициент |
| \mathfrak{B} | — магнитная индукция или плотность магнитного потока |
| c | — скорость света; скорость звука; удельная теплоемкость |
| c_i | — относительная концентрация |
| C | — постоянная Сазерленда |
| C, C_v, C_p | — молярная теплоемкость, при постоянном объеме, при постоянном давлении |
| χ^2 | — случайная величина в χ^2 -распределении |
| D | — коэффициент диффузии; коэффициент жесткости |
| E | — полная энергия; энергия реакции; модуль упругости |
| ϵ | — энергия микрочастицы |
| η | — вязкость (динамическая) |
| f | — число степеней свободы материальной частицы; функция распределения; плотность распределения |
| F | — свободная энергия |
| \mathfrak{F} | — сила |
| g | — кратность вырождения |
| G | — энергия Гиббса; генеральная совокупность |
| Γ | — фазовый объем; переносимая величина |

| | |
|---|---|
| \mathcal{H}, H | — напряженность магнитного поля |
| H | — энтальпия |
| i, I | — сила тока |
| I | — магнитный момент (магнитная поляризация) |
| J | — момент инерции |
| j | — плотность тока; химическая постоянная |
| k | — число компонентов раствора |
| k_{ij}, k_n | — частоты событий |
| $\overleftarrow{k}, \overrightarrow{k}$ | — коэффициенты скоростей химических реакций |
| κ | — теплопроводность; показатель адиабаты; сжимаемость; восприимчивость |
| λ | — длина волны; средняя длина свободного пробега |
| l | — длина пути; вращательное квантовое число |
| μ | — среднее значение по генеральной совокупности; масса микрочастицы |
| μ_c | — химический потенциал |
| m | — масса некоторого количества вещества |
| M_r | — относительная молекулярная масса |
| \mathcal{M} | — намагниченность |
| n | — главное квантовое число; число киломолей; полное число испытаний |
| N | — число частиц; концентрация |
| ν | — частота; частота столкновений |
| Ψ, ψ | — волновая функция |
| ρ | — прицельный параметр (параметр соударения); вероятность определенного события A , импульс материальной частицы |
| P | — давление; вероятность |
| q | — координата микрочастицы; вероятность определенного события B |
| Q | — количество тепла |
| r | — число фаз раствора; коэффициент корреляции |
| $2r_s$ | — кинетический эффективный диаметр сечения столкновения |
| ρ | — плотность; плотность распределения |
| s | — спин; число степеней свободы системы; эмпирический стандарт, выборочное среднееквадратичное отклонение |
| s_{xy} | — коэффициент ковариации распределения двух случайных переменных |
| S | — энтропия |
| σ | — эффективное сечение; площадь; среднееквадратичное отклонение генеральной совокупности |
| t | — время; случайная величина в t -распределении Стьюдента |
| T | — температура |
| τ | — коэффициент симметрии |
| U | — внутренняя энергия |
| u | — скорость движущегося тела или вещества |
| V | — объем |
| v | — скорость материальной частицы |
| w | — вероятность в физических процессах |
| W | — статистический вес; энергия |
| ω | — угловая скорость; частота |
| x, y, z | — переменные или неизвестные в декартовой системе координат |
| $\overline{X}, \overline{Y}$ | — случайные величины |
| $\overline{x}, \overline{y}$ | — выборочное среднее значение |
| ζ | — число соударений одной материальной частицы; химическая постоянная (нат. осн.) |
| z | — полное число столкновений |
| Z | — статистическая сумма; зарядовое число ядра; число ячеек |
| Z | — статистическая сумма большого канонического распределения |

ЛИТЕРАТУРА

1. *d'Ans J., Lax E.*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1966.
2. *von Ardenne M.*, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. 1. Elektronenphysik — Übermikroskopie — Ionenphysik; Bd. 2. Physik und Technik des Vakuums. Plasmaphysik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962, 1964.
3. *Bauer H. A.*, Grundlagen der Atomphysik, Springer-Verlag, Wien, 1951.
4. *Блохинцев Д. И.*, Основы квантовой механики, 4-е изд., «Высшая школа», М., 1963.
5. *Хинчин А. Я.*, Математические основания статистической механики, Гостехиздат, М., 1943.
6. *Cremer E., Pahl M.*, Kinetik der Gasreaktion, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1961.
7. *Eucken A.*, Lehrbuch der Chemischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1949.
8. *Fisz M.*, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Mathematische Statistik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966.
9. *Flügge S.* (Hrsg.), Handbuch der Physik, Bd. 1—54, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955—1975.
10. *Френкель Я. И.*, Статистическая физика, изд-во АН СССР, М., 1948.
11. *Grimsehl E.*, Lehrbuch der Physik, Bd. 1—4, BSB V. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1967—1969.
12. *Hajko V.*, Physik in Beispielen, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1971.
13. *Hertz G., Rompe R.* (Hrsg.), Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung, Akademie-Verlag, Berlin, 1968.
14. *Joos G.*, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1964. (Имеется перевод: *Г. Иос*, Курс теоретической физики, Учпедгиз, М., 1963—1964.)
15. *Kubo R.*, Statistical Mechanics, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1965. (Имеется перевод: *Р. Кубо*, Статистическая механика, «Мир», М., 1967.)
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Курс теоретической физики, т. III. Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963, т. V. Статистическая физика, «Наука», М., 1964.
17. *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1—4, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
18. *Macke W.*, Thermodynamik und Statistik, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1967.
19. *Münster A.*, Chemische Thermodynamik, Akademie-Verlag, Berlin, 1969.
20. *Münster A.*, Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956.
21. *Pohl R. W.*, Einführung in die Physik, Bd. 1. Mechanik, Akustik, Wärmelehre, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen Heidelberg, 1962. (Имеется перевод: *Р. В. Поль*, Механика, акустика и учение о теплоте, «Наука», М., 1971.)
22. *Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В.*, Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений, «Наука», М., 1969.
23. *Sommerfeld A.*, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. V. Thermodynamik und Statistik, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1965. (Имеется перевод 1-го изд.: *А. Зоммерфельд*, Лекции по теоретической физике, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М., 1955.)
24. *Storm R.*, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik und Statistische Qualitätskontrolle, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1972. (Имеется перевод: *Р. Шторм*, Теория вероятности, математическая статистика и статистический контроль качества, «Мир», М., 1970.)
25. *Weber E.*, Grundriß der biologischen Statistik, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1967.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютный нуль, недостижимость 303
Авогадро число 77
— — измерение 89
Ангармонизм колебаний 281, 287
Аррениуса закон 369
Асимметрия распределения 95
- Барометрическая формула 87
Бозе-частицы 231
Бозе — Эйнштейна газ 272, 275
— — конденсация 272, 274
— — распределение 235, 238
— — статистика 231, 234
— — температура 273, 275
Бозоны 231
Бойля температура 173, 413
Больцмана постоянная 77, 114, 152
— — измерение 254
— — распределение 77, 79, 153
— — статистика 229, 234
— — уравнение 222
— — формула 114
Де Бройля волна 235, 264
— — уравнение 264
Броуновское движение молекул 215
Букингема потенциал 172
- Ван-дер-Ваальса газ 156, 174
— — постоянные 160, 413
— — уравнение 157, 173, 193
Вант-Гоффа закон 352
— — уравнение 323, 324
Величина переносимая 204
— — экстенсивная 114
Величины термодинамические в квантовой статистике 258
— — вклад колебаний 286, 287
— — для воды и насыщенного пара 414
— — — двухатомного газа 286
— — — излучения 254
— — — квантовой жидкости 311
- Величины термодинамические для многоатомных молекул 298
— — — смеси идеальных газов 319
— — при абсолютном нуле 302
Вероятность ошибки 52
— события 7
— условная 9
Вес статистический 72, 233
Вещество парамагнитное 303
Взаимодействие электростатическое 347
Вина закон излучения 248
— — смещения 248, 254
Водород 291, 295, 331
— орто-, пара- 291, 381
Волновая функция 229
Восприимчивость магнитная 304
Вращение молекул 125, 127, 282
Второй закон термодинамики 118
Выборка 22
Вырождение 264, 270
— интеграл 241, 244
Выход химической реакции 331
Вязкость 210, 221, 222
- Газ квантовый 306
— электронный 261, 270
Гальванометр, чувствительность 148
Гамма-функция 84
Гаусса нормальное распределение 21
Гейзенберга соотношение неопределенностей 113, 120, 231
Гелий 272, 311
— орто-, пара- 273
Генеральная совокупность 22
Генри закон 352
Гиббса правило фаз 342
— распределение 77, 99
— энергия 117, 125
— — для излучения 254
— — связь с химическим потенциалом 190
Гидролиз 355
— степень 356

- Давление внутреннее (когезионное) 156
 — идеального газа 150, 161
 — излучения 254
 — насыщенного пара 194, 350
 — нерелятивистское 260, 262
 — осмотическое 93, 351, 362
 — равновесное 193
 — раствора 359
 — реального газа 156, 157
 — релятивистское 260
 — электронного газа 261
 Дебая радиус 356
 — температура 309, 310
 — теория теплоемкости 309, 312
 Дейтерий 291, 331
 — орто-, пара- 291
 Джоуля — Томсона эффект 179
 Диаметр эффективного сечения 202, 210, 222, 414
 Дисперсия 50
 — скорости 84
 Диссоциация 344
 — водорода 321
 Длина свободного пробега 203, 206
 — реакционной цепи 385, 386
 Добротность 15
 Дюлонга и Пти закон 102, 310
- Жидкость квантовая 311**
- Закон биномиальный 12, 14
 — — обобщенный 13
 — действующих масс 316
 — площадей 224
 — равномерного распределения 96, 99
 — умножения вероятностей 9
 Законы излучения 247, 248, 251, 253
- Изотерма критическая 159
 Интеграл вырождения 241, 244
 — стандартный нормальный 27
 — статистический 121, 168
 Интервал доверительный 25, 30, 407
 Ионизация газов 336
 Испытание 7
- Карно цикл 133
 Катализ 334
 Клаузиуса — Клапейрона уравнение 195, 196
 Колебания атомов 104
 — внутримолекулярные 130
 — нормальные, число 307
- Конденсация 159, 197
 Константа скорости реакции 365, 375, 376
 — химического равновесия 321, 327, 329
 Концентрация относительная 316
 Координаты сферические 80
 Корреляция 54, 56
 — флуктуаций 145
 Коэффициент давления 163
 — диффузии 212, 225, 415
 — корреляции 51
 — полезного действия (к. п. д.) 135, 136
 — расширения 163
 — реакции кинетический 365
 — симметрин 299
 — стерикический 393
 Коэффициенты вириальные 167, 187
 — — для смеси газов 187
 Критерий согласия χ^2 37, 407
 Крутизна распределения 95
 Кундта трубка 110, 112
 Кюри — Ланжевена закон 303
- Лагранжа множители 75, 152, 259
 Леннард-Джонса модель 172, 183
 — потенциал 171
 Линде метод сжижения газов 199
 Лиувилля теорема 72
 Лошмидта число — см. Авогадро число
 λ -критерий Колмогорова 38, 41, 43, 408
 λ -точка 272
- Максвелла — Больцмана распределение 67, 82
 Макросостояние 72, 231
 Масса приведенная 126
 — эффективная 90
 Метод наименьших квадратов 49, 50
 Методы измерения, статистическое сравнение точности 47
 Микросостояние 72, 231
 Микроячейка 71
 Модель идеального газа 153
 — жестких упругих сфер 171, 181
 Модуль упругости 111
 Молекула линейная 296
 — многоатомная 285, 298
 Момент корреляционный 50
 — магнитный 304
 Мощности статистического критерия — см. Добротность
 Мулхолланда формула 282

- Надежность 31, 32
 Намагниченность 303, 304
 Намагничивание изотермическое 303
 Насос тепловой 136
 Нернста — Планка теорема 300
 Нернста цепь — см. Цепь реакционная
- Область двухфазная 159, 193
 Объем молекул собственный 156
 — столкновения 157
 Оси симметрии 129
 Оствальда закон 353
 Осциллятор 113, 171
 — гармонический 100
 Оценки статистические, экстраполяция 33
 Ошибки (первого и второго рода) 10, 11, 14, 15, 56
- Параметр прицельный 225
 Параметры критические 161, 413
 — состояния 166, 178, 186
 Пара электрон — позитрон, образования 338
 Пароаккумулятор 198
 Паули принцип 234
 Первый закон термодинамики 96, 97
 Период (время) полураспада 373, 378
 Персистенция скоростей 220, 225
 Планка закон 338
 — — излучения 247
 — квант действия 113
 — — — измерение 254
 Плотность вероятности 20, 68
 — потока 205
 — — энергии спектральная 249
 — тока 265
 — числа частиц 204
 Позитрон 339
 Показатель адиабаты 106, 108, 110, 177
 — политропы 113
 Поле излучения 254
 Поправки квантовые 119
 Постоянная газовая индивидуальная 160
 — — универсальная 160
 Постоянные физические 419
 — химические 316, 325, 417
 Потенциал химический 189, 260, 320, 351
 Потенциалы ионизации 418
 — термодинамические — см. Функции состояния
 Поток 205
 — тепла 217
 Проверка гипотез статистическая 37
- Проверка нормальности распределения 41
 — равномерности распределения 37
 — средних значений 38
 Произведение событий 9
 Пролет без соударений 207
 Пространство фазовое 67, 113, 231
 — — объем ячейки 68, 113
 Процесс адиабатический 109, 134
 — необратимый 119, 132
 — обратимый 97, 118, 139
 Процессы квантовые 119
 Прямая регрессии 51, 57, 59
 Пуассона уравнение 357
- Работа выхода внешняя 266
 — — внутренняя 266
 — — измерение 268
 — — эффективная 266, 415
 — механическая 97
 Равновесие адсорбционное 334
 — диссоциационное 353
 — фазовое 189, 193, 348
 — химическое 300, 314, 321, 336
 Радиоактивность 365, 373
 Разделение эмульсий 90
 Размагничивание адиабатическое 303
 Распределение нормальное 21, 27, 140, 142
 — — параметры 28
 — — стандартное 43
 — энергии спектральное 249, 250
 Распределения максимум плотности 83
 Раствор 93, 344, 346
 — буферный 355
 — кислый 347
 — насыщенный 351
 — щелочной 347
 Растворимость 351
 Расширение адиабатическое 109, 197
 — изотермическое 109, 134
 — реального газа 163
 Рауля законы 348
 Реакция гибели (обрыва цепи) 384, 386, 388
 — необратимая 367
 — обмена 331
 — образования и распада молекул 374, 379
 — обратимая 367
 — химическая 314, 379
 — цепная 387
 — экзотермическая 324
 — эндотермическая 324
 Римана ζ -функция 245

- Ричардсона эффект — см. Эмиссия термоэлектронная
 Рэлея — Джинса закон излучения 248
- Сазерленда поправка 220, 225, 414
 — постоянная 220
 Саха уравнение 336
 Сверхтекучесть 272
 Свободная энергия 107, 120, 125
 — — кулоновская часть 359
 — — реального газа 174
 — — смеси 319
 Свойства симметрии 116
 Сечение столкновения 162, 212
 Сжижение газа 199
 Сжимаемость 163
 Сила трения 211
 Силы отталкивания 156
 — притяжения 156
 Система двухфазная 191
 — изобаро-изотермическая 138
 — трехфазная 192
 Скорость относительная 202
 — реакции 365, 379
 — фазовая 308
 Сложение вероятностей 8
 Событие 7
 — дополнительное 8
 Совокупность генеральная 22
 Состояние агрегатное 96, 192, 342
 — метастабильное 192
 — равновесное 74, 191, 235, 380
 Состояния электронов возбужденные 281, 293
 — вращательные 284
 Спин 230
 — возможные проекции 236, 239
 — ядра 125, 281, 317
 Среднее значение 19, 20—22, 50
 — — выборочное 22, 44
 — — скорости 84
 — — случайной величины 19
 Среднеквадратичное отклонение 19
 — — выборочное 22
 — по времени 69
 — статистическое 69
 Статистика квантовая 229, 231
 Степени свободы 23, 38, 67, 96, 104
 — — вращательные 104
 — — замораживание 103, 301
 — — колебательные 104, 287
 — — поступательные 104
 Стефана — Больцмана закон излучения 249, 251, 253
 Стирлинга формула 74
 Стокса формула 211
- Столкновения 202, 207, 375
 — число 202, 206, 209
 Стюдента t -распределение 24, 38
 Сумма статистическая 115, 281, 321
- Температура инверсии 188
 — удвоения 220
 — характеристическая — см. Дебая температура
 Теплоемкость металлов атомная 102
 — молярная 98, 176, 412
 — — газа Леннард-Джонса 184
 — — удельная 98, 176, 261, 411
 — — водорода 295
 — — газа Ван-дер-Ваальса 176
 — — вращательная часть 105, 289
 — — идеального газа 103
 — — колебательная часть 105, 286
 — — при постоянном давлении 106, 176
 — — — — объеме 103, 176
 — — твердых тел 102, 309, 411
 — — электронного газа 261
 Теплопроводность 217
 Теплота испарения 195, 413
 — перехода 192, 349
 — растворения 353
 — реакции 325
 Тожественность частиц 230
 Точка кипения 413
 — критическая 159
 — тройная 192
 — четверная 343
 Точки эмпирические 57
 Точность измерений 47
 Траектория фазовая 67
 Трение внутреннее 211
- Умножение вероятностей 9
 Уравнение непрерывности 215
 — переноса 205
 — состояния идеального газа 79
 — — реального газа приведенное 165
 — — — — вириальная форма 167, 173
 Уровень значимости 25, 33, 407
 Уровни основные 280
 Условие нормировки 21
- Фаза 190, 342
 Фактор вырождения 282
 Ферми — Дирака распределение 235, 239, 240
 — — статистика 231, 234

- Фермионы 231
Фика законы 212, 214
Фишера F -критерий 39, 409
Флуктуации вращающегося зеркала 147
— в системе, находящейся в равновесии 138
— давления 140
— числа частиц 144
Фононы 312
Формула барометрическая 87
Фотоны 231, 235, 256
— подсчет числа 256
Фотоэмиссия 266, 268
Функции антисимметричные 230
— симметричные 230
— состояния 189
— — вычисление с помощью статистической суммы 113
— — изменение в цикле Карно 133
— — квантовых систем 260
— — одноатомных газов 120
— — поведение при абсолютном нуле 300
— термодинамические — см. Функции состояния
- Химический потенциал 189, 260, 320, 351
- Центрифуга 90
Цель реакционная 384
— — длина 385, 386
- Частота предельная 309
— события 7, 26, 49
- Шредингера уравнение 229
- Эйлера — Маклорена разложение 282
Эйнштейна уравнение эквивалентности 338
Электролиты сильные 346
— слабые 346
Эмиссия автоэлектронная 266
— термоэлектронная 264, 266
Эмульсии 90
Энергия активации 369, 372, 384, 419
— взаимодействия 167
— внутренняя 96, 189
— — газа Бозе — Эйнштейна 275
— — — Ван-дер-Ваальса 175, 178
— — излучения 254
— — твердого тела 99—102
— — электронного газа 261
— вращения 125, 281
— диссоциации 288, 321, 345, 416
— излучения 254
— колебаний 130, 280, 332
— основного состояния 99, 263, 280, 300, 322
— связи 417
— средняя 84
Энтальпия 99, 117, 123, 200
— ионизации 347
— как мера тепловой энергии 123
— образования 327, 418
Энтропия, значения для некоторых веществ 418
— изменение в необратимых процессах 132
— при абсолютном нуле 300
— смесей 300
— статистическое определение 115
— термодинамическое определение 98
— флуктуации 140
- Явления переноса 202
Ядро, уровни энергии 283
Ячейка фазовая 68, 232

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие редакторов перевода | 5 |
| Предисловие автора | 6 |
| Глава 1. Элементы теории вероятностей и математической статистики | |
| § 1. Элементы теории вероятностей. Биномиальный закон распределения. Ошибки первого и второго рода | 7 |
| Введение | 7 |
| Задачи | 11 |
| 1.1. Сложение и умножение вероятностей | 11 |
| 1.2. Биномиальный закон распределения | 12 |
| 1.3. Обобщенный биномиальный закон | 13 |
| 1.4. Сложение вероятностей при применении биномиального закона распределения | 14 |
| 1.5. Ошибки первого и второго рода | 14 |
| 1.6*. Расширенные условия испытания при массовом обследовании | 15 |
| Упражнения | 17 |
| § 2. Среднее значение и среднее квадратичное отклонение. Гауссово распределение ошибок и гауссов интеграл ошибок. Оценка параметров распределения по выборкам. Доверительный интервал | 19 |
| Введение | 19 |
| Задачи | 26 |
| 2.1. Среднее значение и среднее квадратичное отклонение генеральной совокупности | 26 |
| 2.2. Выборочное среднее и эмпирический стандарт. Статистические предсказания на основании вида функции распределения | 26 |
| 2.3. Параметры нормального распределения. Относительная доля испытаний, приводящих к значениям, лежащим за пределами установленных границ | 28 |
| 2.4. Доверительные интервалы | 30 |
| 2.5*. Уровень значимости при заданной длине доверительного интервала | 31 |
| 2.6*. Экстраполяция статистических оценок при изменившихся условиях испытания | 33 |
| Упражнения | 36 |
| § 3. Статистическая проверка гипотез. Проверка равномерности распределения (χ^2 -критерий) и нормальности распределения (λ -критерий). Проверка гипотезы об изменении генеральной совокупности (t -критерий и F -критерий) | 37 |
| Введение | 37 |
| Задачи | 39 |
| 3.1. Применение критерия согласия (χ^2 -критерия) к распределению специального вида | 39 |

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| 3.2* | Применение λ -критерия для проверки выборки большого объема на нормальность распределения | 41 |
| 3.3. | Критерий для сравнения средних значений нескольких выборок | 44 |
| 3.4. | Критерий для сравнения выборочных дисперсий | 46 |
| 3.5. | Статистическое сравнение точности различных методов измерения Упражнения | 47 |
| § 4. | Корреляционное исчисление и корреляционный анализ. Метод наименьших квадратов. Прямая регрессии | 49 |
| | Введение | 49 |
| | Задачи | 54 |
| 4.1. | Корреляция двух случайных величин | 54 |
| 4.2. | Корреляция между ошибками изготовления и ошибками измерения | 56 |
| 4.3. | Нахождение прямой регрессии, проходящей через эмпирические точки | 57 |
| 4.4. | Корреляция после замены переменных | 59 |
| 4.5* | Аппроксимация корреляционной зависимости между двумя случайными величинами кривой второго порядка | 61 |
| | Упражнения | 64 |
| Глава 2. | Классическая статистика идеальных газов | 67 |
| § 1. | Каноническое распределение Гиббса. Распределение Максвелла — Больцмана | 67 |
| | Введение | 67 |
| | Задачи | 77 |
| 1.1. | Распределение Больцмана | 77 |
| 1.2. | Использование сферических координат для выделения области в пространстве скоростей | 80 |
| 1.3. | Распределение Максвелла — Больцмана для скоростей | 82 |
| 1.4. | Максимум плотности распределения | 83 |
| 1.5* | Среднее абсолютное значение скорости, средняя энергия и дисперсия скорости | 84 |
| 1.6. | Барометрическая формула для воздуха, рассматриваемого как однородный газ | 87 |
| 1.7. | Измерение числа Авогадро по Перрену | 89 |
| 1.8* | Центрифуга. Разделение эмульсий | 90 |
| 1.9. | Осмотическое давление | 93 |
| | Упражнения | 95 |
| § 2. | Первый закон термодинамики. Закон равнораспределения. Удельная теплоемкость | 96 |
| | Введение | 96 |
| | Задачи | 99 |
| 2.1* | Классический закон равнораспределения | 99 |
| 2.2. | Атомная теплоемкость металлов. Закон Дюлонга — Пти | 102 |
| 2.3. | Удельная теплоемкость идеальных газов при постоянном объеме | 103 |
| 2.4* | Удельная теплоемкость идеальных газов при постоянном давлении | 106 |
| 2.5. | Адиабатические процессы | 109 |
| 2.6. | Скорость звука в идеальных газах | 110 |
| | Упражнения | 112 |
| § 3. | Вычисление термодинамических функций состояния с помощью статистической суммы. Второй закон термодинамики | 113 |
| | Введение | 113 |

| | |
|--|------------|
| Задачи | 120 |
| 3.1. Функции состояния одноатомных газов. Физический смысл функций состояния U, F, H | 120 |
| 3.2*. Вращение двухатомных молекул, состоящих из различных атомов | 125 |
| 3.3*. Вращение двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов | 127 |
| 3.4*. Вращение многоатомных молекул | 128 |
| 3.5. Внутримолекулярные колебания | 130 |
| 3.6. Приращение энтропии в переходных процессах (необратимые процессы) | 132 |
| 3.7. Изменения функций состояния в цикле Карно | 133 |
| 3.8. Тепловой насос | 136 |
| Упражнения | 137 |
| § 4. Флуктуации в термодинамических системах | 138 |
| Введение | 138 |
| Задачи | 140 |
| 4.1. Флуктуации энтропии и давления | 140 |
| 4.2. Относительные флуктуации температуры и объема | 143 |
| 4.3. Флуктуации числа частиц | 144 |
| 4.4. Корреляция флуктуаций | 145 |
| 4.5. Термодинамические флуктуации вращающегося зеркала | 147 |
| 4.6. Чувствительность гальванометра | 148 |
| Упражнения | 149 |
| § 5. Статистическая модель идеального газа | 150 |
| Введение | 150 |
| Задачи | 150 |
| 5.1. Статистическая модель давления газа | 150 |
| 5.2. Определение множителя Лагранжа β | 152 |
| 5.3*. Статистическая модель идеального газа при учете распределения Больцмана | 153 |
| Упражнения | 155 |
| Глава 3. Реальные газы | 156 |
| § 1. Газ Ван-дер-Ваальса | 156 |
| Введение | 153 |
| Задачи | 160 |
| 1.1. Вычисление постоянных Ван-дер-Ваальса | 160 |
| 1.2. Критические параметры реального газа | 161 |
| 1.3. Внутреннее давление и эффективное сечение | 162 |
| 1.4. Коэффициент расширения α , коэффициент давления β , сжимаемость κ | 163 |
| 1.5*. Приведенное уравнение состояния | 165 |
| Упражнения | 166 |
| § 2. Параметры состояния реального газа. Межмолекулярные силы | 166 |
| Введение | 166 |
| Задачи | 173 |
| 2.1. Вириальная форма уравнения Ван-дер-Ваальса | 173 |
| 2.2. Термодинамические потенциалы газа Ван-дер-Ваальса | 174 |
| 2.3. Удельная теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса | 176 |
| 2.4. Параметры состояния многоатомного газа Ван-дер-Ваальса | 178 |
| 2.5. Эффект Джоуля—Томсона в газе Ван-дер-Ваальса | 179 |

| | | |
|-----------------|---|------------|
| 2.6. | Силы между молекулами в модели твердых упругих сфер | 181 |
| 2.7* | Вычисление молекулярных параметров для модели Леннард-Джонса | 183 |
| 2.8* | Молярная теплоемкость газа Леннард-Джонса | 184 |
| 2.9. | Параметры состояния. Поправки более высокого порядка | 186 |
| 2.10. | Второй вириальный коэффициент для смеси газов | 187 |
| | Упражнения | 188 |
| § 3. | Фазовое равновесие в системах из частиц одного сорта | 189 |
| | Введение | 189 |
| | Задачи | 193 |
| 3.1* | Фазовое равновесие согласно уравнению Ван-дер-Ваальса | 193 |
| 3.2. | Уравнение Клапейрона—Клаузиуса | 195 |
| 3.3. | Интегрирование уравнения Клапейрона—Клаузиуса | 196 |
| 3.4. | Конденсация при адиабатическом расширении | 197 |
| 3.5. | Пароаккумулятор. Изменение энтропии воды | 198 |
| 3.6. | Сжижение газа встречным потоком по методу Линде | 199 |
| | Упражнения | 201 |
| § 4. | Явления переноса | 202 |
| | Введение | 202 |
| | Задачи | 206 |
| 4.1. | Число столкновений и средняя длина свободного пробега для одно- компонентного газа | 206 |
| 4.2. | Вероятность пролета отрезка x без столкновений | 207 |
| 4.3. | Число столкновений для смеси двух различных газов | 209 |
| 4.4. | Определение диаметра газокинетического эффективного сечения по вязкости | 210 |
| 4.5. | Коэффициент диффузии и сечение столкновения. Первый закон Фика | 212 |
| 4.6. | Второй закон Фика | 214 |
| 4.7* | Броуновское движение молекул | 215 |
| 4.8. | Поток тепла и удельная теплоемкость | 217 |
| | Упражнения | 219 |
| § 5. | Поправки к молекулярным величинам, определяемым из явлений переноса | 220 |
| | Введение | 220 |
| | Задачи | 222 |
| 5.1. | Определение диаметра молекулы, диаметра эффективного сечения и потенциальной энергии из вязкости | 222 |
| 5.2* | Поправка Сазерленда | 223 |
| 5.3. | Коэффициент диффузии с учетом поправки Сазерленда и персистен- ции скоростей | 225 |
| 5.4. | Теплопроводность как функция температуры | 226 |
| | Упражнения | 227 |
| Глава 4. | Статистика квантовых процессов | 229 |
| § 1. | Квантовая статистика систем одинаковых микрочастиц | 229 |
| | Введение | 229 |
| | Задачи | 235 |
| 1.1. | Распределение Бозе—Эйнштейна | 235 |
| 1.2. | Распределение Ферми—Дирака | 239 |
| 1.3. | Статистика частиц газа, ионов и протонов | 244 |
| | Упражнения | 247 |

| | |
|--|-----|
| § 2. Законы излучения | 247 |
| Введение | 247 |
| Задачи | 249 |
| 2.1. Максимум спектрального распределения энергии | 249 |
| 2.2. Закон Стефана—Больцмана для полного излучения | 251 |
| 2.3. Определение h и k по спектру излучения | 254 |
| 2.4. Термодинамические величины поля излучения. Давление света | 254 |
| 2.5. Число излучаемых фотонов | 256 |
| Упражнения | 257 |
| § 3. Термодинамические величины для распределений Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака | 258 |
| Введение | 258 |
| Задачи | 261 |
| 3.1. Внутренняя энергия, давление и удельная теплоемкость электронного газа | 261 |
| 3.2. Максимальная скорость электронов при абсолютном нуле | 263 |
| 3.3*. Термоэлектронная эмиссия (эффект Ричардсона) | 264 |
| 3.4*. Измерение работы выхода по Фаулеру с помощью фотоэмиссии | 268 |
| 3.5. Релятивистский предельный случай вырожденного электронного газа | 270 |
| 3.6*. Конденсация Бозе—Эйнштейна (λ -точка гелия) | 272 |
| 3.7*. Термодинамические величины газа Бозе—Эйнштейна вблизи критической температуры | 275 |
| Упражнения | 279 |
| § 4. Квантовые состояния двух- и многоатомных молекул | 280 |
| Введение | 280 |
| Задачи | 286 |
| 4.1. Термодинамические величины для двухатомного газа. Вклад колебаний | 286 |
| 4.2. Колебательная часть термодинамических величин. Учет ангармонизма | 287 |
| 4.3. Вращательная часть удельной теплоемкости | 289 |
| 4.4. Относительное содержание орто- и парамолекул в водороде и дейтерии | 291 |
| 4.5. Возбужденные состояния электронов | 293 |
| 4.6. Удельная теплоемкость водорода при низких температурах | 295 |
| 4.7. Термодинамические параметры линейной молекулы (CO_2) | 296 |
| 4.8. Термодинамические величины для многоатомных молекул | 298 |
| Упражнения | 299 |
| § 5. Поведение термодинамических функций при абсолютном нуле температуры. Теорема Нернста—Планка | 300 |
| Введение | 300 |
| Задачи | 302 |
| 5.1. Термодинамические величины при абсолютном нуле | 302 |
| 5.2. Охлаждение до сверхнизких температур с помощью размагничивания. Недостижимость абсолютного нуля | 303 |
| 5.3. Поведение квантового газа | 306 |
| 5.4*. Число нормальных колебаний в среде по Рэлю и Джинсу | 307 |
| 5.5*. Удельная теплоемкость твердых тел по теории Дебая | 309 |
| 5.6. Термодинамические параметры квантовой жидкости при абсолютном нуле температуры | 311 |
| Упражнения | 313 |

| | |
|---|------------|
| Глава 5. Системы, состоящие из различных микрочастиц | 314 |
| § 1. Химическое равновесие в смеси идеальных газов | 314 |
| Введение | 314 |
| Задачи | 319 |
| 1.1*. Термодинамические величины для смеси идеальных газов | 319 |
| 1.2. Вычисление константы химического равновесия $K_p(T)$ с помощью статистической суммы (реакция $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$) | 321 |
| 1.3. Уравнение Вант-Гоффа. Теплота реакции | 323 |
| 1.4. Химические постоянные | 325 |
| 1.5. Поведение энтропии при процессах с постоянной теплоемкостью | 326 |
| 1.6. Определение константы равновесия с помощью энтальпии образования и энтропии (диссоциация двуокиси углерода) | 327 |
| 1.7*. Константа равновесия при постоянной теплоемкости. Коэффициент выхода | 329 |
| 1.8*. Реакция обмена между водородом и дейтерием | 331 |
| 1.9*. Адсорбционное равновесие при химическом катализе | 334 |
| 1.10. Термическая ионизация газов. Уравнение Саха | 336 |
| 1.11. Образование электронов и позитронов при температурах $T \ll \mu_0 c^2/k$ Упражнения | 338 |
| § 2. Физические явления в растворах | 342 |
| Введение | 342 |
| Задачи | 348 |
| 2.1. Законы Рауля для понижения температуры замерзания | 348 |
| 2.2. Понижение давления насыщенного пара | 350 |
| 2.3. Осмотическое давление, теплота растворения, растворимость | 351 |
| 2.4. Взаимное влияние растворенных веществ. Закон разведения Оствальда | 353 |
| 2.5. Гидролиз | 355 |
| 2.6. Радиус Дебая | 356 |
| 2.7. Давление раствора сильного электролита | 359 |
| 2.8. Осмотическое давление в крови | 362 |
| 2.9. Понижение температуры замерзания раствора сильного электролита Упражнения | 362 |
| § 3. Кинетика процессов превращения вещества | 364 |
| Введение | 364 |
| Задачи | 373 |
| 3.1. Радиоактивность | 373 |
| 3.2. Реакция образования и распада двух молекул | 374 |
| 3.3. Зависимость от времени и время полураспада при химической реакции второго порядка | 378 |
| 3.4. Суммарная скорость химической реакции | 379 |
| 3.5*. Превращение параводорода | 381 |
| 3.6. Длина реакционной цепи (цепь Нернста) | 384 |
| 3.7. Управление цепной реакцией | 387 |
| Упражнения | 391 |
| Ответы и решения | 393 |
| Приложения | 405 |
| Литература | 420 |
| Предметный указатель | 421 |

Г. ШИЛЛИНГ
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
В ПРИМЕРАХ

Редактор И. Г. Нахимсон
Художник Ю. С. Урманчеев
Художественный редактор Е. К. Самойлов
Технический редактор В. П. Сизова

Сдано в набор 28/VIII 1975 г.
Подписано к печати 14/I 1976 г.
Бумага кн. журн. $60 \times 90^{1/16} = 13,50$ бум. л. Печ. л. 27.
Уч.-изд. л. 26,60. Изд. № 2/8236.
Цена 2 р. 05 к. Заказ № 3270.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, М-54, Валовая, 28