

Рассмотрим несколько интересных примеров. Первым из них будет химическая реакция (34). Предположим, в сосуде при определенной температуре находится газ CO_2 . Через какое время будет достигнута равновесная концентрация CO и O_2 ? Для ответа на этот вопрос нам нужно определить скорость, с которой химическая реакция (34) протекает в обоих направлениях.

В качестве другого примера рассмотрим два больших тела, имеющих различные температуры, T_1 и T_2 , и соединенных между собой стержнем. Такая система не находится в равновесии, и через соединяющий стержень тепло будет переходить от одного тела к другому.



Рис. 1.39. Два тела с различной температурой соединены стержнем, проводящим тепло от одного тела к другому.

Нас интересует, насколько эффективно передается энергия по стержню, т. е. как быстро данное количество тепла может перейти от одного тела к другому. Это зависит от внутренних свойств стержня, а именно, от его «теплопроводности». Например, стержень, сделанный из меди, проводит тепло лучше, чем стержень из нержавеющей стали, т. е. медь обладает более высокой теплопроводностью, чем сталь. Задачей теории является точное определение понятия теплопроводности и ее вычисление.

Некоторые выводы. Примеры, рассмотренные в предыдущем параграфе, показывают, что существует ряд макроскопических явлений, количественное рассмотрение которых может быть выполнено на основе фундаментальных микроскопических понятий. Однако нашей целью не будет детальное рассмотрение этих проблем. Действительно, некоторые из рассмотренных нами вопросов (например, расчет фазовых переходов, таких, как таяние или парообразование) не решены еще до конца и являются областью интенсивного научного исследования. С другой стороны, мы уже достаточно подготовлены, чтобы использовать качественные замечания этой главы для более глубокого количественного изучения макроскопических систем. Это изучение будет длиться достаточно долго, но в конце концов мы получим ответ на большую часть поднятых здесь проблем.

Сводка определений

Изолированная система. Система, которая не взаимодействует с любой другой системой.

Идеальный газ. Газ, взаимодействие между молекулами которого почти пренебрежимо мало (т. е. оно достаточно велико, чтобы молекулы могли обмениваться энергией, но пренебрежимо мало в других отношениях).

Идеальная система спинов. Система, состоящая из спинов, взаимодействие между которыми почти пренебрежимо мало (т. е. оно достаточно велико для того, чтобы спины могли обмениваться энергией, но пренебрежимо мало в других отношениях).

Микроскопическая величина. Величина порядка атомных размеров или меньше.

Макроскопическая величина. Величина, значительно большая атомных размеров.

Микроскопическое состояние (или *микросостояние*). Состояние системы, для которого указано детальное состояние всех атомов системы, допускаемое законами механики.

Макроскопическое состояние (или *макросостояние*). Состояние системы, описанное с помощью величин, которые могут быть определены макроскопическими измерениями.

Макроскопический параметр. Параметр, который может быть определен измерениями в больших масштабах и который описывает макроскопическое состояние системы.

Равновесие. Макроскопическое состояние, которое не меняется со временем, за исключением случайных флуктуаций.

Время релаксации. Примерное время, которое требуется системе, чтобы из неравновесного состояния перейти в состояние равновесия.

Необратимый процесс. Процесс, который при изменении направления времени (представьте себе, что кинофильм прокручивается в обратном направлении) почти никогда не происходит.

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие, при котором не совершается работа в макроскопическом масштабе.

Тепло. Энергия, передаваемая на микроскопическом уровне и не связанная с выполнением макроскопической работы.

Термометр. Небольшая макроскопическая система, устроенная таким образом, что при получении или отдаче тепла у нее изменяется только один из ее макроскопических параметров.

Термометрический параметр. Изменяющийся при поглощении или отдаче тепла макроскопический параметр термометра.

Температура системы, измереннаяенным термометром. Значение температурного параметра термометра, находящегося в тепловом контакте с системой в состоянии равновесия.

Средняя длина свободного пробега (средний пробег). Среднее расстояние, которое молекула газа проходит без соударения с другой молекулой.

Задачи

1.1. Флуктуации в системе спинов. Рассмотрим идеальную систему из пяти спинов при отсутствии внешнего магнитного поля. Предположим, что снимается кинограмма этой системы в состоянии равновесия. В какой части кадров мы увидим n спинов, направленных «вверх»? Рассмотрите случаи, когда $n=0, 1, 2, 3, 4$ и 5 .

1.2. Диффузия жидкости. Предположим, что капля краски (имеющая ту же плотность, что и вода) упала в стакан с водой. Система находится при постоянной температуре и не подвержена никаким механическим воздействиям. Предположим, что мы снимаем кинофильм процессов, которые возникли в стакане после падения капли. Что мы увидим на экране при просмотре кинофильма? Что будет происходить на экране, если фильм прокручивать в обратном направлении? Является ли этот процесс обратимым или необратимым? Опишите его, рассматривая поведение молекул краски.

1.3. Микроскопическое объяснение трения. Деревянному бруски сообщают импульс силы. Он начинает двигаться по полу и постепенно останавливается. Обратим или необратим этот процесс? Опишите, что мы увидим на экране, если кинофильм этого движения прокрутить в обратном направлении. Рассмотрите течение этого процесса на молекулярно-атомном уровне.

1.4. Приближение к тепловому равновесию. Рассмотрим два газа, A и A' , находящиеся в различных сосудах. Первоначально средняя энергия молекул газа A отлична от средней энергии молекул газа A' . Сосуды приводятся в соприкосновение, так что они могут обмениваться энергией, передаваемой в форме тепла газом A стенкам сосуда и уже потом газу A' . Будет ли такой процесс обратимым или необратимым? Дайте молекулярное описание того, что мы увидим на экране, если кинограмму процесса прокручивать в обратном направлении.

1.5. Изменение давления газа с объемом. При помощи перегородки сосуд разделен на две части. Одна из них имеет объем V_1 и наполнена разреженным газом,

другая часть пуста. Удалим перегородку и подождем, пока не будет достигнуто равновесное состояние, при котором молекулы равномерно распределятся по всему объему V_f сосуда.

а) Изменится ли полная энергия газа? Сравните среднюю энергию молекул и их среднюю скорость до и после удаления перегородки.

б) Каково отношение давлений газа в начальной и конечной ситуациях?

1.6. Число молекул, ударяющихся о поверхность. Рассмотрим азот (N_2), находящийся при комнатной температуре и атмосферном давлении. Используя числовые оценки, данные в этой главе, оцените среднее число молекул азота, ударяющихся о площадку в 1 см^2 в течение одной секунды.

1.7. Скорость утечки. В некотором опыте используется стеклянная колба емкостью в 1 л , которая содержит азот (N_2) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Колба помещена в сосуд, в котором должен быть вакуум. Экспериментатор не знает, что в колбе имеется небольшая дыра размером порядка 10^{-5} см^2 . Оцените время, необходимое для того, чтобы 1% азота вышел в окружающий вакуум.

1.8. Среднее время между столкновениями молекул. Азот находится при комнатной температуре и атмосферном давлении. Используя численные данные, приведенные в этой главе, вычислите среднее время, которое проходит между столкновениями молекул.

1.9. Равновесие между атомами с различной массой. Рассмотрим столкновение между двумя атомами, имеющими массу m_1 и m_2 . Обозначим скорости атомов до соударения v_1 и v_2 , а скорости атомов после соударения v'_1 и v'_2 соответственно. Нас интересует, какая энергия передается от одного атома к другому в результате столкновения.

а) Напишав условия сохранения импульса и энергии, покажите, что:

$$v_1 + v'_1 = v_2 + v'_2 \quad (I)$$

и полезно воспользоваться формулой $v'^2 - v^2 = (v' - v)(v' + v)$.

б) Используя закон сохранения импульса и выражение (I), исключите из них v_2 , так чтобы выражение для v'_1 содержало только начальные скорости v_1 и v_2 .

в) Покажите, что изменение энергии $\Delta \epsilon_1 \equiv \frac{1}{2} m_1(v'^2 - v_1^2)$ первого атома в результате столкновения равно

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[-(\epsilon_1 - \epsilon_2) + \frac{1}{2}(m_1 - m_2)v_1 \cdot v_2 \right], \quad (II)$$

где $\epsilon_1 \equiv \frac{1}{2} m_1 v_1^2$ и $\epsilon_2 \equiv \frac{1}{2} m_2 v_2^2$ — начальные значения энергий атомов.

г) Рассмотрим два таких атома среди атомов вещества, находящегося в равновесии. В состоянии равновесия энергия любого атома в среднем постоянна, т. е., в частности, $\bar{\Delta \epsilon}_1 = 0$. Начальные скорости всех атомов должны иметь беспорядочные направления, так что косинус угла между v_1 и v_2 будет положительным так же часто, как и отрицательным, т. е. $v_1 \cdot v_2 = 0$. Взяв среднее от обеих частей уравнения (II), покажите, что в равновесии

$$\bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_2. \quad (III)$$

Этот важный результат показывает, что средние энергии атомов в равновесии равны, даже если массы атомов различны.

1.10. Сравнение скоростей молекул в смеси газов. Рассмотрим газ, состоящий из одноатомных молекул с различными массами, m_1 и m_2 , находящийся в некотором сосуде в состоянии равновесия.

а) Используя результаты предыдущей задачи, найдите отношение средней скорости молекул с массой m_1 к средней скорости молекул с массой m_2 .

б) Предположим, что такими молекулами являются Не (гелий) и Аг (аргон) с атомными весами соответственно 4 и 40. Каково отношение средних скоростей атомов гелия и аргона?

1.11. Давление смеси газов. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из атомов двух типов. Пусть на единицу объема приходится n_1 атомов с массой m_1 и n_2 атомов с массой m_2 . Предположим, что газ находится в равновесии, т. е. средняя энергия

каждого атома одна и та же, независимо от типа атома. Получите выражение для давления такой газовой смеси. Объясните ваши результаты с помощью средней энергии \bar{e} .

1.12. Перемешивание двух газов. Сосуд разделен перегородкой на две равные части. В одной из них находится один моль гелия (He), в другой один моль аргона (Ar). Энергия в форме тепла может передаваться через перегородку от одного газа к другому. Через некоторое время эти газы достигнут состояния равновесия. Обозначим среднее давление гелия через \bar{p}_1 , а аргона через \bar{p}_2 .

а) Сравните давления \bar{p}_1 и \bar{p}_2 этих газов.

б) Что случится, если убрать перегородку? Опишите, как будет выглядеть процесс, если его кинограмму прокручивать в обратном направлении. Является ли он обратимым или необратимым?

в) Каким будет среднее давление газа в конечном равновесном состоянии?

1.13. Случай полупрозрачной перегородки («осмос»). Стеклянная колба содержит аргон (Ar) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Она помещается в большую камеру, содержащую гелий (He) при тех же условиях. Колба сделана из стекла, которое пропускает маленькие атомы He , но не пропускает большие атомы Ar .

а) Опишите происходящий процесс.

б) Что представляет собой наиболее случайное распределение молекул, которое установится в конечном равновесном состоянии?

в) Каким станет среднее давление газа внутри колбы после достижения равновесного состояния?

1.14. Тепловые колебания атомов в твердом теле. Азот (N_2), заключенный в сосуд, находится в равновесии при комнатной температуре. В соответствии с результатами, полученными в задаче 1.9, естественно предположить, что средняя кинетическая энергия молекулы газа примерно равна средней кинетической энергии атома стенки сосуда. Каждый атом стенки сосуда расположен около узла кристаллической решетки. Атомы могут совершать свободные колебания около узлов, и в некотором приближении эти колебания можно считать гармоническими. В среднем потенциальная энергия атомов будет равна их кинетической энергии. Предположим, что стенки сосуда сделаны из меди, плотность которой $8,9 \text{ г}/\text{см}^3$ и атомный вес 63,5.

а) Оцените среднюю скорость колебаний атомов меди относительно равновесного положения.

б) Оцените расстояние между атомами меди. (Можно считать, что они расположены в вершинах кубической решетки.)

в) Если сила F приложена к медному стержню с площадью поперечного сечения A и длиной L , то увеличение длины стержня ΔL определяется формулой

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L},$$

где постоянная Y называется *модулем Юнга*. Ее значение для меди равно $Y = 1,28 \cdot 10^{12} \text{ дин}/\text{см}^2$. Используя эту формулу, оцените силу, действующую на атом меди, когда он смещен из своего узла в решетке на некоторое небольшое расстояние x .

г) Чему равна потенциальная энергия атома, смещенного на расстояние x от своего равновесного положения? Используйте полученный результат для оценки средней величины $|x|$ амплитуды колебаний атома меди относительно равновесного положения. Сравните величину $|x|$ с расстоянием между атомами меди в решетке.