

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

## ГИДРОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.

# Глава 1

## ГИДРОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

В этой главе рассматриваются течения идеальной жидкости на основе уравнения Д. Бернулли (1700–1782). Год рождения уравнения – 1738: гидродинамике в 1988 году исполнилось 250 лет. За это время развилась наука с довольно сложным математическим аппаратом. Здесь мы ограничимся почти везде уровнем школьной алгебры, обращая основное внимание на физическую сторону явлений. Большинство из них удастся понять на основе физической интуиции и простых оценок.

### 1.1 Гидростатика

Рассмотрим вначале покоящуюся жидкость. Слово «жидкость» часто будет употребляться для краткости вместо «сплошная среда» и может применяться, например, к газу. Под «частицей жидкости» понимается объем, достаточно малый, чтобы внутри него можно было пренебречь изменениями давления или скорости течения. Однако этот объем все же должен содержать огромное количество молекул, что позволит рассматривать его как сплошное вещество. Понятие частицы жидкости в гидродинамике аналогично механическому понятию материальной точки.

Силы, действующие на мысленно выделенную частицу жидкости, делятся на массовые – например, сила тяжести, и поверхностные – результат воздействия соседних частиц. Вводить поверхностные силы можно тогда, когда малы длины свободного пробега молекул и межмолекулярное расстояние. Тогда «внешние» молекулы воздействуют на интересующий нас объем действительно вблизи его поверхности. В этом и состоит приближение сплошной среды.

Для покоящейся жидкости поверхностные силы сводятся к давлению. Давление  $P$  – это сила, действующая на единичную площадку в направлении нормали к ней. Например, столб жидкости плотности  $\rho$ , высотой  $h$ , сечением  $S$  притягивается к Земле с силой  $\rho ghS$ . В равновесии разность сил давления нижних и верхних слоев должна

компенсировать вес:  $\Delta PS = \rho ghS$ , и давление столба жидкости

$$\Delta P = \rho gh . \quad (1.1)$$

Давление измеряется в динах/см<sup>2</sup> (СГС), Н/м<sup>2</sup> = Па (СИ, в честь Б. Паскаля (1623–1662)). Формула (1.1) позволяет при заданных  $\rho$  и  $g$  измерять давление в единицах длины. Часто используются миллиметры ртутного или водяного столба. Нормальное атмосферное давление равно 760 мм.рт.ст., что соответствует  $\rho gh = 1,013 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> =  $1,013 \cdot 10^5$  Па (плотность ртути 13,6 г/см<sup>3</sup>,  $g = 980$  см/с<sup>2</sup>). Для краткости говорят, что такое давление – одна атмосфера (1 атм). Без множителя 1,013 получаем 1 бар =  $10^6$  дин/см<sup>2</sup> =  $10^5$  Па. Мы обычно не будем различать бар и атмосферу. Давление 1 кгс/см<sup>2</sup> (кгс – килограмм силы или вес тела массой 1 кг) называется технической атмосферой и равно  $(1000 \text{ г}) \cdot (980 \text{ см/с}^2) / (1 \text{ см}^2) = 0,98$  бар. Интересно, что над каждым квадратным сантиметром земной поверхности находится почти точно килограмм воздуха (1033 г).

По **закону Паскаля** (1653 г.), величина силы давления не зависит от ориентации поверхности. Это легко проверить, покрутив барометр-анероид. Другими словами, давление – скаляр (не имеет направления в пространстве). Вектор силы получается умножением давления на вектор площади, направленный перпендикулярно поверхности.

В центре Земли давление порядка  $\rho Rg/2$ , где  $\rho = 5,5$  г/см<sup>3</sup> – средняя плотность,  $R = 6400$  км – радиус Земли,  $g/2$  – среднее ускорение силы тяжести. Получаем  $1,7 \cdot 10^6$  атм или 1,7 мегабар<sup>1</sup>.

На тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила: давление на нижнюю часть выше. Для вертикального цилиндра высоты  $h$  разность давлений равна  $\rho gh$ , и при площади основания  $S$  цилиндр будет выталкиваться с силой  $\rho ghS$ . Другими словами, выталкивающая сила равна весу жидкости того же объема, как у рассмотренного цилиндра. Этот вывод не зависит от формы тела. Представим себе, что тело объема  $V$  заменили объемом жидкости точно такой же формы. Этот объем находится в равновесии, т.е. его вес точно компенсируется выталкивающей силой. Такой же будет выталкивающая **архимедова** сила, действующая на реальное тело, т.е.

$$F_A = \rho Vg , \quad (1.2)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости. Равенство (1.2) выражает **закон Архимеда**.

## 1.2 Стационарное течение. Закон Бернулли

Перейдем к гидродинамике. Скорость движущейся жидкости в общем случае изменяется в пространстве и времени. Разумеется, проще и понятнее течения, в которых скорость в данной точке пространства не зависит от времени. Такие течения называются **стационарными**. Пример стационарного течения – обтекание неподвижного тела (рисунок 1.1). На большом расстоянии от тела скорость равна  $V$ , в точках А и С нулевая, а в точке В больше, чем  $V$ . Частица жидкости, приближаясь к телу, сначала

<sup>1</sup>По более точным современным данным – около 3,92 Мбар.

замедляется до точки А, затем разгоняется от А к В, замедляется от В к С, опять разгоняется до прежнего значения  $V$ . Но в данной точке пространства, куда все время приходят новые частицы жидкости, все они будут иметь одну и ту же скорость.

В другой системе отсчета (например, где жидкость на бесконечности покоится, а тело движется со скоростью  $-V$ ), течение не будет стационарным. Обычно стационарность возможна не более чем в одной системе отсчета. В стационарном течении траектории частиц, прошедших через данную точку пространства, повторяют друг друга.

Эти траектории – линии, к которым в каждой точке касателен вектор скорости, называются **линиями тока**. Внесением краски можно сделать линии тока видимыми.

Из неподвижных линий тока можно образовать стенки **трубки тока**. Жидкость, вошедшая в трубку тока с одного торца, выходит из другого (но не через стенки).

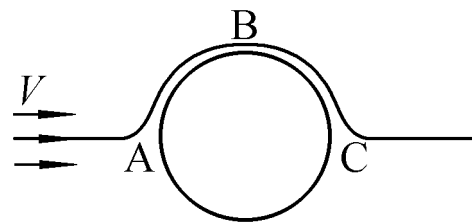


Рис. 1.1.

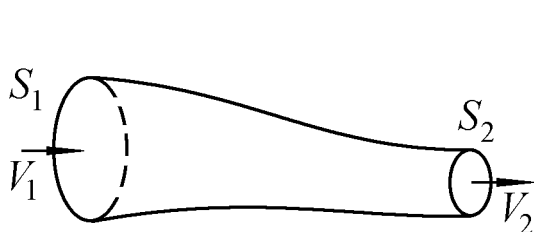


Рис. 1.2.

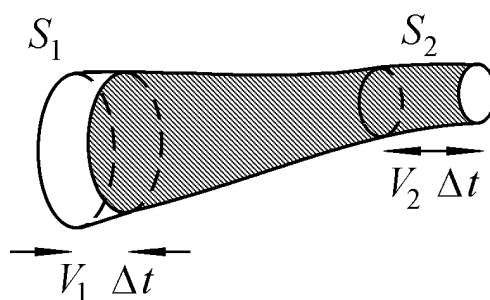


Рис. 1.3.

Здесь мы будем придерживаться простейшей модели – **идеальной жидкости**, в которой отсутствует трение и взаимодействие между любыми соприкасающимися объемами сводится к давлению. Кроме того, будем считать жидкость несжимаемой, т.е. не меняющей свою плотность при изменении давления. Мы увидим, что область применимости этих предположений достаточно обширна.

Рассмотрим некоторую трубку тока (рисунок 1.2). Входное  $S_1$  и выходное  $S_2$  сечения будем считать малыми. Тогда можно пренебречь изменениями скорости и давления в пределах этих сечений. За малое время  $\Delta t$  в трубку входит масса жидкости  $\rho S_1 V_1 \Delta t$ . С другого конца трубки вытекает масса  $\rho S_2 V_2 \Delta t$ . Так как количество жидкости внутри трубки в стационарном течении постоянно, получаем **уравнение неразрывности**

$$S_1 V_1 = S_2 V_2 . \quad (1.3)$$

Теперь выделим («подкрасим») массу жидкости, которая в данный момент как раз заполняет трубку тока (рисунок 1.3). Через время  $\Delta t$  основная часть этой массы еще будет находиться внутри трубки, но справа «высунется» кусок массы  $m = \rho S_2 V_2 \Delta t$ , а слева останется место, занятое как раз такой же массой неподкрашенной жидкости. Результат движения за интервал  $\Delta t$  такой же, как если бы мы «вылезавшую» массу

изъяли слева и переместили вперед, изменив ее форму и скорость от  $V_1$  до  $V_2$ . При этом изменится кинетическая энергия подкрашенной жидкости:

$$K(t + \Delta t) - K(t) = \frac{mV_2^2}{2} - \frac{mV_1^2}{2} = \frac{\rho S_2 V_2^3 \Delta t}{2} - \frac{\rho S_1 V_1^3 \Delta t}{2}.$$

Энергия изменяется за счет работы внешних сил. В нашем случае это силы давления, действующие на торцы объема. Работа силы  $P_1 S_1$  слева равна  $P_1 S_1 V_1 \Delta t$  (сила, умноженная на перемещение), справа над нашей массой производится отрицательная работа  $-P_2 S_2 V_2 \Delta t$ . Через боковые стенки тоже действуют силы, но они перпендикулярны скорости и работы не производят. Получаем равенство

$$\frac{\rho S_2 V_2^3 \Delta t}{2} - \frac{\rho S_1 V_1^3 \Delta t}{2} = P_1 S_1 V_1 \Delta t - P_2 S_2 V_2 \Delta t.$$

После сокращения на  $\Delta t$  и на  $S_1 V_1 = S_2 V_2$  имеем

$$P_1 + \frac{\rho V_1^2}{2} = P_2 + \frac{\rho V_2^2}{2}. \quad (1.4)$$

Другими словами, в стационарном течении вдоль линии тока постоянна сумма  $P + \rho V^2/2$ . Это и есть простейшая форма **закона Бернулли**, или **уравнения Бернулли**.

Если действует сила тяжести, следует учесть потенциальную энергию  $mgh$ ; тогда вдоль любой линии тока

$$P + \frac{\rho V^2}{2} + \rho gh = \text{const}. \quad (1.5)$$

Уравнения (1.4, 1.5) выглядят очень просто, но позволяют понять множество эффектов и широко используются в гидродинамике.

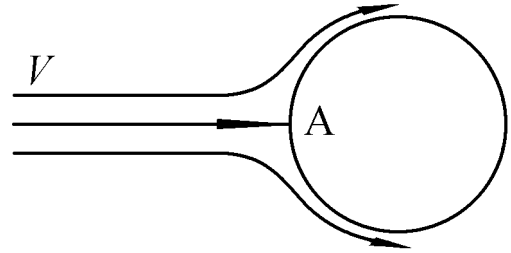


Рис. 1.4.

Оценим величину гидродинамических (или аэродинамических) сил. Пусть тело обтекается потоком, имеющим на бесконечности скорость  $V$  и давление  $P_0$  (рисунок 1.4). Очевидно, есть линия тока, которая упирается в поверхность тела в точке А, где течение останавливается. Применим закон Бернулли вдоль этой линии тока:

$$P_0 + \frac{\rho V^2}{2} = P_A + 0, \quad \text{откуда} \quad \Delta P = P_A - P_0 = \frac{\rho V^2}{2}.$$

Величина  $\rho V^2/2$  и будет характерным гидродинамическим перепадом давления. Если точка А находится на подводной части корабля, идущего со скоростью 30 узлов = 15 м/с, то прирост давления составит 1,1 атм. На носу самолета, летящего со скоростью 200 м/с, давление возрастает на 0,25 атм. Сжимаемость воздуха при таких скоростях еще невелика.

### 1.3 Кумуляция\*

Неожиданное применение гидродинамики – кумулятивный заряд. В 1942 г. были захвачены немецкие снаряды нового типа, названные «бронепрожигающими», а позднее получили

известность так называемые фаустпатроны<sup>2</sup>, которые пробивали совершенно несообразную до этого толщину брони – до 200 мм. В таком боеприпасе (рисунок 1.5) заряд взрывчатого вещества имеет спереди коническую выемку с металлической облицовкой. Ясно, что под действием взрыва облицовка приобретет скорость, направленную перпендикулярно образующей внутри конуса. Но как это приведет к пробиванию? В этом независимо разобрались Г. Биркгоф (1912–1994) и М. А. Лаврентьев (1900–1980).

Оказалось, что материал облицовки течет, как идеальная жидкость. Пусть металл приобрел скорость 2 км/с. При остановке разовьется давление  $\rho V^2/2 = 2 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> или  $2 \cdot 10^5$  атм. Прочность меди, обычно применяемой для облицовки, около 20 кгс/мм<sup>2</sup>, или  $2 \cdot 10^3$  атм: прочностью металла можно пренебречь. Под действием таких нагрузок он потечет (хотя буквально и не расплавится). Известно, что при встрече сходящихся к оси потоков жидкости вперед выбрасывается струя. Она и пробивает броню.

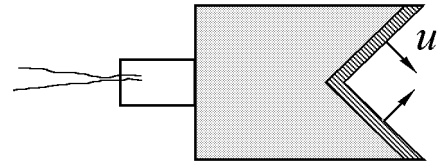


Рис. 1.5.

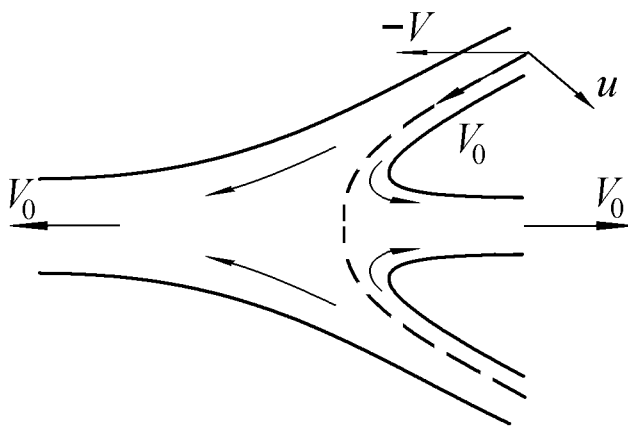


Рис. 1.6.

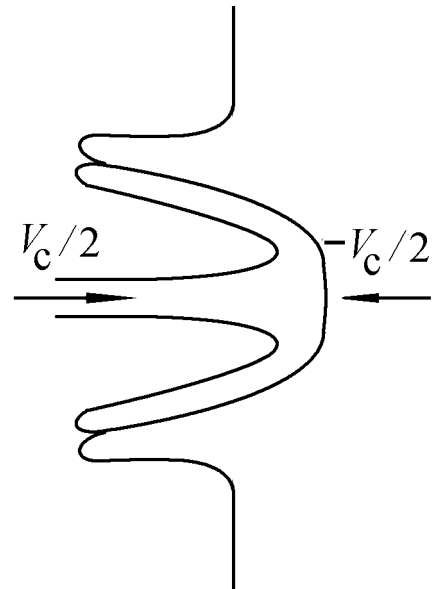


Рис. 1.7.

Найдем систему отсчета, в которой течение стационарно. Пусть скорость метания равна  $u$ . В лабораторной системе (рис. 1.6) место образования струи перемещается вперед со скоростью  $V = u/\sin \alpha$ . Надо «поехать» со скоростью  $V$ , тогда жидкость приобретет дополнительную скорость  $-V$ . Вдали от места соударения скорость втекания будет  $V_0 = u \cdot \operatorname{ctg} \alpha$  и направлена вдоль облицовки, как и должно быть в стационарном течении. Получаем задачу о втекании облицовки со скоростью  $V_0$  и вытекании в обе стороны двух струй. Свободная граница жидкости – линия тока; вдоль нее выполняется закон Бернулли. Поскольку давление снаружи постоянно, вдоль всей свободной границы скорость будет постоянной и равной  $V_0$ . С удалением от места столкновения к той же величине  $V_0$  стремится скорость также и по всему сечению струи.

В исходной системе отсчета скорость струи будет  $V_c = V + V_0 = u(1 + \cos \alpha)/\sin \alpha$ , скорость «песта», вылетающего с обратной стороны,  $V_{\Pi} = u(1 - \cos \alpha)/\sin \alpha$ , т.е. пест тоже летит вперед. Пусть  $u = 2$  км/с,  $\alpha = 20^\circ$ . Тогда скорость струи будет 11,4 км/с, а скорость песта

<sup>2</sup>нем. faust – рука, ручной снаряд.

0,35 км/с. Струя уносит почти всю кинетическую энергию облицовки, хотя ее масса мала. Такая концентрация воздействия в одном направлении, в одной точке и т.п. называется **кумуляцией**. Максимальное давление достигается в точке разворота  $O$  и равно  $\rho V_0^2/2$  (в нашем примере  $1,5 \cdot 10^6$  атм, почти как в центре Земли). Теперь понятно, что, попав в броню, такая струя буквально размывает ее. В системе отсчета, в которой струя и броня движутся навстречу с равными скоростями  $V_c/2$ , получается обращенное кумуляции течение (рис. 1.7). При одинаковой плотности материалы брони и струи расходятся одинаково. Длина струи должна равняться длине образующей конуса  $D/(2 \sin \alpha)$ , где  $D$  – калибр (диаметр) заряда. Такой же будет глубина пробивания.

Облицовка с углом 20 градусов должна пробивать примерно 1,5 калибра. Реальное пробивание больше, так как струя в полете вытягивается. Поэтому взрыв надо производить на некотором «фокусном» расстоянии от брони. Увеличить длину струи, уменьшая угол облицовки, неограниченно не удастся, так как растет давление и начинает сказываться сжимаемость облицовки. Скорость  $V_0$  должна быть хотя бы не больше скорости звука в металле  $c$  (в нашем примере почти равна).

Теперь способность металла течь кажется очевидной, но в свое время идея воспринималась с трудом, в особенности среди специалистов по пробиванию брони.

## 1.4 Волновые движения\*

Волнение на поверхности воды – основной источник эстетического впечатления от больших водоемов. Начнем с волн на «мелкой воде», когда глубина  $h$  значительно меньше длины волны  $\lambda$ . Перейдем в систему отсчета, которая «сопровождает» волну, имеющую скорость  $V$  (пока неизвестную). В этой стационарной системе жидкость движется со скоростью, практически равной  $V$ , а волна неподвижна (рис. 1.8). Из уравнения неразрывности

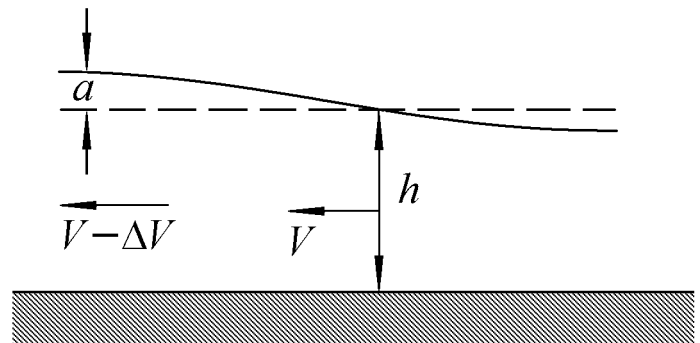


Рис. 1.8.

$$Vh = (V - \Delta V)(h + a) ;$$

здесь  $\Delta V$  – уменьшение скорости воды в том месте, где ее уровень поднялся на величину  $a$ . (В лабораторной системе отсчета скорость перед волной нулевая, то есть волна набегаёт на покоящуюся жидкость. В волне же скорость как раз будет  $\Delta V$ ). Считая  $\Delta V$  и  $a$  малыми, пренебрежем произведением  $a\Delta V$ ; тогда

$$h\Delta V = aV . \quad (1.6)$$

Для верхней линии тока запишем закон Бернулли

$$\frac{P_0}{\rho} + \frac{V^2}{2} + gh = \frac{P_0}{\rho} + \frac{(V - \Delta V)^2}{2} + g(h + a) .$$

Опять пренебрегая  $\Delta V^2$ , получаем

$$V\Delta V = ga. \quad (1.7)$$

Поделив (1.7) на (1.6), видим, что эти два уравнения для двух неизвестных  $a$  и  $\Delta V$  совместны только при условии  $g/V = V/h$ , т.е. скорость волны

$$V = \sqrt{gh}. \quad (1.8)$$

При малой амплитуде ( $a \ll h$ ) скорость  $V$  не зависит от  $a$ .

Пусть произошло подводное землетрясение на глубине 2 км. Если размер затронутой области больше десятка километров, мы получим длинную волну на мелкой воде. Ее скорость  $\sqrt{10 \cdot 2 \cdot 10^3} = 140$  м/с, т.е. сравнима со скоростью самолета. Еще раз отметим, что скорость, с которой перемещается изменение формы поверхности, не надо путать со скоростью частиц жидкости в лабораторной системе  $\Delta V = aV/h = 7$  см/с при амплитуде  $a = 1$  м.

У берега передний фронт волны замедляется: уменьшается глубина  $h$ . Поскольку задние участки продолжают напирать, растет высота волны. При «удачной» форме морского дна длинная волна может собраться в компактное образование (рисунок 1.9).

Зависимость длины волны от глубины можно понять из простой аналогии. Пусть колонна автомобилей длины  $\lambda$  проезжает мимо неподвижного наблюдателя за время  $T$ . Можно считать, что передний автомобиль выехал из ворот стоянки на время  $T$  раньше заднего. Затем колонна въезжает на участок дороги, где скорость снижена, например перед постом ГАИ. Сначала замедляет ход передний автомобиль, затем следующий, и т.д. Колонна сокращается, но мимо поста проходит за то же самое время  $T$ ! Ведь, чтобы доехать до данной точки, каждый автомобиль тратит одинаковое время. Следовательно, при движении колонны сохраняется отношение  $T = \lambda/V$ . Другими словами, длина колонны автомобилей или волны цунами изменяется пропорционально ее скорости:

$$\lambda/\lambda_0 = V/V_0 = \sqrt{h/h_0}.$$

Пусть волна возникла на глубине  $h_0 = 2560$  м, первоначальная длина волны  $\lambda_0 = 16$  км, амплитуда  $a_0 = 1$  м. Корабль, оказавшийся на пути волны, поднимется на ее верхушку за время порядка  $\lambda_0/2\sqrt{gh_0} = 50$  с и практически волны не почувствует. Но при глубине 10 м длина волны уменьшится в  $\sqrt{256} = 16$  раз – до 1 км.

Масса такого бугра (на единицу длины фронта)  $\rho\lambda a$ ; его центр тяжести поднят на высоту  $a/2$ , так что потенциальная энергия равна  $\rho g\lambda a \cdot a/2$ . (Проверьте, что кинетическая энергия волны в лабораторной системе отсчета  $\rho\lambda h\Delta V^2/2$  равна потенциальной). В идеальной жидкости энергия сохраняется, так что произведение  $\lambda a^2 = \text{const}$  при движении волны по переменной глубине. Следовательно, высота волны растет очень медленно:  $a/a_0 = (h_0/h)^{0,25}$ , и в рассмотренном примере она увеличится до 4 м. Скорость на этой глубине около 10 м/с. Здесь уже наша теория перестает выполняться, потому что высота волны стала порядка глубины. Выход волны на берег – довольно сложное явление. Все же попробуем сделать хотя бы грубую оценку.

У берега может сформироваться волна, длина которой порядка высоты  $H$ , а энергия  $\rho g H^3/2$  примерно такая же, как у исходной волны. Можно сказать, что это – самый опас-

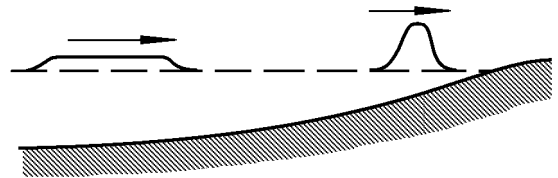


Рис. 1.9.



ный случай. Вряд ли возможна волна, у которой длина заметно меньше высоты – тонкая «стенка» воды; она тут же опрокинется и рассыпется. Получаем  $H \sim (\lambda_0 a_0^2)^{1/3} \approx 25$  м.

Скорость такой стены воды порядка скорости падения с высоты  $H$ : около 20 м/с, т.е. убежать от нее трудно. Такие волны – **цунами**<sup>3</sup> – тоже пример кумуляции. Длинное, пологое образование, совершенно незаметное в океане, может произвести большой эффект на отлогом берегу. Наблюдались цунами высотой до 50 м.

Волны на глубокой воде, когда длина волны  $\lambda$  мала по сравнению с глубиной (рисунок 1.10), можно рассмотреть аналогично. Разница в том, что в уравнении неразрывности роль глубины играет величина, пропорциональная длине волны, так как искривления линий тока с глубиной затухают, и с некоторой характерной глубины их можно заменить ровным дном. Оценку можно получить, считая характерную глубину равной четверти длины волны: на этом размере происходят заметные изменения высоты поверхности. Тогда в формуле для скорости заменим  $h$  на  $\lambda/4$ :  $V = \sqrt{g\lambda/4}$ . Точное выражение дает

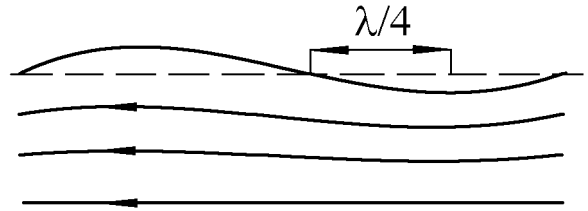


Рис. 1.10.

$$V = \sqrt{g\lambda/2\pi}, \quad (1.9)$$

то есть характерная глубина равна  $\lambda/2\pi$ . Аналогично, рассматривая колебания, мы всегда разыскивали частоту  $\omega = 2\pi/T$ , как более полезную, чем  $\nu = 1/T$ ; соответственно характерное время колебаний – не период  $T$ , а  $1/\omega = T/2\pi$ . Иногда правильные масштабы обозначают не особой буквой, как это произошло с частотой, а исправляют уже принятую букву. Например,  $\lambda/2\pi$  обозначают  $\tilde{\lambda}$ .

Рассмотрим теперь стоячую волну в реке, вызванную неровностью дна (рисунок 1.11). Пусть на дне имеется возвышение малой высоты  $y$ , скорость реки  $V$ , глубина  $h$ . Найдём поднятие уровня воды  $x$ .

Снова запишем уравнения неразрывности и Бернулли

$$\begin{aligned} Vh &= (V - \Delta V) \cdot (h + x - y), \\ \frac{V^2}{2} + gh &= \frac{(V - \Delta V)^2}{2} + g(h + x). \end{aligned}$$

Считая  $x$ ,  $y$ ,  $\Delta V$  малыми и пренебрегая их произведениями и квадратами, получим

$$h\Delta V = (x - y)V, \quad V\Delta V = gx,$$

откуда

$$x = y \cdot \frac{V^2}{V^2 - gh}. \quad (1.10)$$

Картина, изображенная на рисунке, может наблюдаться при очень быстром течении ( $V^2 > gh$ ), что бывает на горной реке. Для равнинной реки скорость течения всегда меньше  $\sqrt{gh}$ , и поэтому при поднятии дна ( $y > 0$ ), будет  $x < 0$ , т.е. уровень воды понижается. Рельеф поверхности будет обратным рельефу дна. Жидкость, чтобы ускориться, должна опуститься.

Что будет, когда скорость реки равна  $\sqrt{gh}$ ? Нуль в знаменателе (1.10) означает, что значение  $x$  будет велико по сравнению с  $y$ . Наше решение получено для малого  $x$  и при  $V = \sqrt{gh}$

<sup>3</sup>По-японски: большая волна в гавани.

не годится: при такой или близкой скорости малому поднятию дна будет соответствовать не малое изменение уровня. Малое  $x$  формально получается при  $y = 0$  – ровном дне. Это можно понять из таких соображений: скорость  $V = \sqrt{gh}$  – это скорость поверхностных волн, течение их как раз останавливает. Но эти волны не нуждаются ни в каких неровностях дна: при ровном дне можно возбудить на поверхности волну, и поверхность при этом может иметь любую форму.

Допустим, что на дне реки со скоростью течения, несколько меньшей  $\sqrt{gh}$ , лежит большой камень (рисунок 1.12). Вначале его воздействие приведет к падению уровня и увеличению скорости. В некоторой точке знаменатель (1.10) может перейти через нуль и изменить знак, что соответствует большому поднятию. В результате на камне будет стоять высокий вал с бурным перемешиванием. Участки рек с такими валами привлекают к себе водных туристов. При большой высоте вала формулы применимы лишь качественно: появится вертикальная скорость.

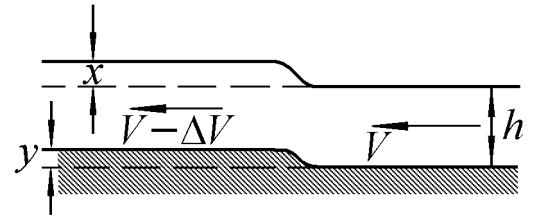


Рис. 1.11.

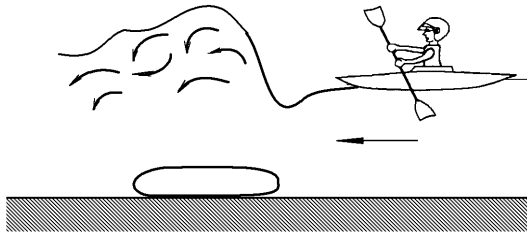


Рис. 1.12.

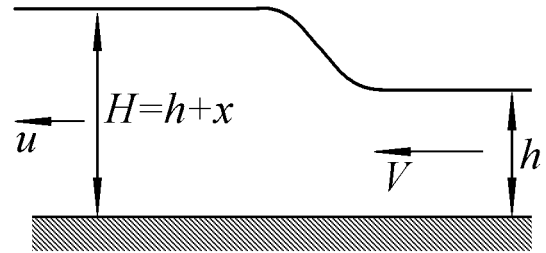


Рис. 1.13.

Волна большой амплитуды (**бор**) может существовать и на ровном дне. Естественно, она уже не привязана к какой-то точке реки и будет по ней перемещаться. Опять «остановим» волну, перейдя в стационарную систему отсчета (рисунок 1.13). Скорость втекания  $V$  равна скорости бора относительно воды. Запишем уравнение неразрывности

$$Vh = u(h + x) ,$$

а вместо закона Бернулли – второй закон Ньютона, определяющий изменение импульса течения. Импульс элемента массы  $m = \rho hV\Delta t = \rho(h + x)u\Delta t$  изменится из-за разности сил гидростатического давления:

$$mu - mV = \frac{\rho gh}{2} \cdot h\Delta t - \frac{\rho g(h + x)}{2} \cdot (h + x)\Delta t .$$

Сокращая на  $\rho\Delta t$ , получаем

$$\frac{gh^2}{2} + V^2h = \frac{g(h + x)^2}{2} + u^2(h + x) .$$

Исключив из уравнения неразрывности  $u$ , имеем решаемое кубическое уравнение для высоты волны  $x$ :

$$x(x^2 + 3hx + 2h^2 - 2V^2h/g) = 0 .$$

Ясно, что ровная поверхность  $x = 0$  обязана быть решением. Скобка имеет корень

$$x = \frac{h}{2} \cdot \left( \sqrt{1 + \frac{8V^2}{gh}} - 3 \right). \quad (1.11)$$

Другой корень не имеет смысла, так как полная высота  $h + x$  получается отрицательной. При  $V^2 > gh$  будет  $x > 0$ , как на рисунке. Другими словами, скорость бора относительно воды при  $x > 0$  больше скорости волн малой амплитуды  $\sqrt{gh}$  (иначе бор, являющийся сильным возмущением поверхности, рассыпался бы на такие волны, излучая их вперед и теряя на этом энергию). Проверим теперь, выполняется ли закон Бернулли. Сравним для верхней линии тока  $gh + V^2/2$  в начальном состоянии и  $gH + u^2/2$  в конечном (давление  $P_0$  постоянно). Возьмем для удобства  $V^2 = 3gh$ , тогда  $x = h$ ,  $H = 2h$ ,  $u = V/2$ ,  $gh + V^2/2 = 20gh/8$ , а  $gH + u^2/2 = 19gh/8$ . Энергия после прохождения бора уменьшается. Часть энергии перейдет в беспорядочное движение воды или колебания поверхности, а впоследствии – в тепло. Поэтому мы и не применяли уравнение Бернулли: уравнение импульса выглядит более надежно. Если бы мы использовали закон Бернулли, то нарушился бы второй закон Ньютона, что эквивалентно появлению несуществующих (фиктивных) внешних сил. Строго говоря, при неравномерности течения и уравнение импульса нуждается в уточнении, но качественная картина не изменится.

Может ли существовать «отрицательный» бор, у которого  $x < 0$  и вода разгоняется? Наша формула при  $V^2 = 3gh/8$  дает  $H = h/2$ ,  $u = 2V$ . Перед волной  $gh + V^2/2 = 19gh/16$ , после –  $gH + u^2/2 = 20gh/16$ , т.е. энергия должна увеличиваться. Найти дополнительную энергию сложнее, чем рассеять лишнюю. Такой бор может существовать только при внешней поддержке, например, если вода ускоряется какими-то устройствами, которые вдобавок должны двигаться по дну. В природе такие условия не встречаются.

Бор возникает в устьях рек с небольшой глубиной, когда прилив затормаживает течение. После возникновения он может проходить расстояния порядка 100 км (по Сене – до Руана). В России заметные приливы бывают только на Дальнем Востоке, поэтому это явление у нас мало известно. Можно наблюдать бор в домашних условиях, пустив воду по наклонному лотку и перегородив течение. Бор возникает у препятствия, затем перемещается вперед. Если убрать препятствие, он медленно сносится назад и исчезает. Высота настоящего бора может быть несколько метров, скорость перемещения – несколько м/с.

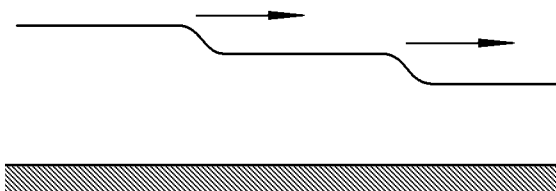


Рис. 1.14.

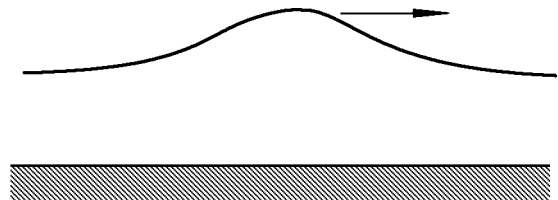


Рис. 1.15.

Пусть две волны малой амплитуды распространяются одна за другой. Вторая волна на рисунке 1.14 догонит первую, так как для нее глубина (и, значит, скорость) больше исходной. Пологая волна достаточно большой амплитуды имеет тенденцию становиться более крутой и даже опрокидываться. С другой стороны, длинные волны распространяются быстрее коротких. Слабая дисперсия – зависимость скорости от длины волны – сохраняется и для мелкой

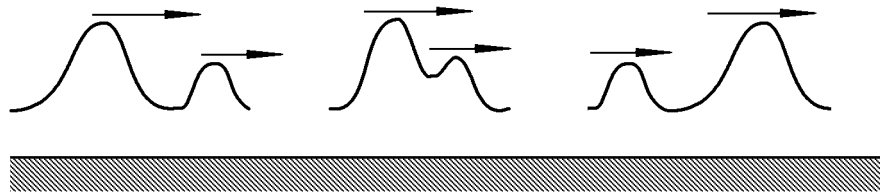


Рис. 1.16.

воды и работает в обратную сторону, стремясь сделать волну более плавной. Оказывается, оба эффекта могут точно компенсироваться.

Такая уединенная волна, или **солитон** (рисунок 1.15), имеет вид колоколообразного возвышения и распространяется на большие расстояния, не изменяя своей формы. Удивительно, что при столкновении солитоны взаимодействуют как частицы, просто обмениваясь своими скоростями (рис. 1.16). В конечном состоянии получаются такие же два солитона, как в начальном. Сейчас активно исследуется идея солитонной природы элементарных частиц.

## 1.5 Неустойчивость Гельмгольца\*

Почему ветер вызывает волнение? Казалось бы, ровная поверхность при любом ветре – состояние равновесия с минимальной потенциальной энергией. Это состояние тем не менее не всегда устойчиво.

Над гребнем волны с малой амплитудой  $a$  воздух ускоряется (рисунок 1.17). Как уже отмечалось, характерная ширина трубки тока равна  $\lambda = \lambda/2\pi$  при длине волны  $\lambda$ . Изменение скорости воздуха  $\Delta V = V \cdot a/\lambda$ . Это приводит к падению давления

$$\Delta P = \rho \cdot [(V + \Delta V)^2 - V^2] / 2 \approx \rho V \Delta V ,$$

которое «пытается» увеличить амплитуду волны. Препятствует этому тяжесть. Если  $\Delta P$  превышает давление столба жидкости  $\rho_l g a$  ( $\rho_l$  – плотность жидкости), волна будет расти. Получаем условие роста

$$\frac{\rho V^2 a}{\lambda} > \rho_l g a \quad \text{или} \quad V > \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho} \cdot g \lambda} , \quad (1.12)$$

Скорость ветра должна превышать скорость волн на глубокой воде по крайней мере в  $\sqrt{\rho_l/\rho} \approx 28$  раз. Это и позволило нам не переходить в систему отсчета волны. Описанная неустойчивость рассмотрена Г. Гельмгольцем (1821–1894) в 1868 г.

Ветер со скоростью 10 м/с должен вызывать волны с длиной в несколько сантиметров. Действительно, порыв ветра на гладкой воде вызывает появление мелкой ряби<sup>4</sup>. Но для волн длиной в несколько метров требуется скорость на порядок больше. Такой ветер бывает настолько редко, что не может быть причиной почти постоянного волнения в океане. На самом деле для морских волн имеется эмпирическая зависимость

$$V^2 = g \cdot \lambda / 4,9 ,$$

<sup>4</sup>При таких коротких волнах начинает влиять поверхностное натяжение, которое мы здесь не рассматриваем.

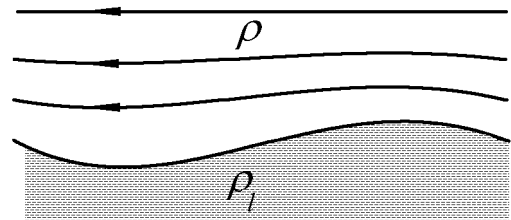


Рис. 1.17.

откуда видно, что неустойчивость Гельмгольца не имеет отношения к делу. Скорость ветра лишь немного превышает скорость волн. Волнение вызывается довольно сложным резонансом турбулентных пульсаций ветра с волнами.

Неустойчивость Гельмгольца особенно наглядно проявляется, когда тяжесть не влияет. Если скользят друг по другу слои жидкости одинаковой плотности, неустойчивость возникает при любой скорости скольжения. Другой пример – столб дыма из трубы ( $g$  параллельно поверхности скольжения). Оценим скорость роста волн (рисунок 1.18). Из симметрии в лабораторной системе отсчета волна движется с половинной скоростью дымовой струи. Тогда в системе волны дым и окружающий воздух обтекают волну с противоположными скоростями, равными  $V/2$ . При амплитуде волны  $a$  перепад давления  $\Delta P = \rho V^2 a / 4\lambda$ . Этот перепад ускоряет слой с характерной толщиной  $\lambda$ :

$$\Delta P = \rho \lambda \cdot W ,$$

где  $W$  – ускорение границы раздела, которое можно выразить через время роста волн  $t$  и амплитуду волны  $a$ :  $W = a/t^2$ . Получаем

$$t \approx \frac{2\lambda}{V} , \quad (1.13)$$

то есть волна заметно вырастает, проходя расстояние  $Vt/2 = \lambda$ : меньше своей длины.

Наблюдения дыма из трубы показывают, что возникает волна длиной около диаметра трубы, нарастающая согласно нашим выводам. Когда амплитуда волны становится не малой – порядка половины длины – струя дыма начинает быстро тормозиться и перемешиваться с воздухом.

Трубы служат для того, чтобы выносить дым на большую высоту. Это достаточно дорогие сооружения. Можно ли добиться того, чтобы свободная струя не перемешивалась с воздухом и поднималась как бы в трубе? Поскольку такое движение неустойчиво, похоже, что ничего сделать нельзя. Поэтому и строят трубы такой высоты (до 300 м).

В очень тихую погоду при малой скорости дыма, например из домашней печки, все же можно видеть струю, проходящую довольно большой путь без перемешивания. Видимо, здесь сказываются два обстоятельства: удачное (устойчивое) распределение скоростей в струе при малой скорости и очень малые начальные отклонения.

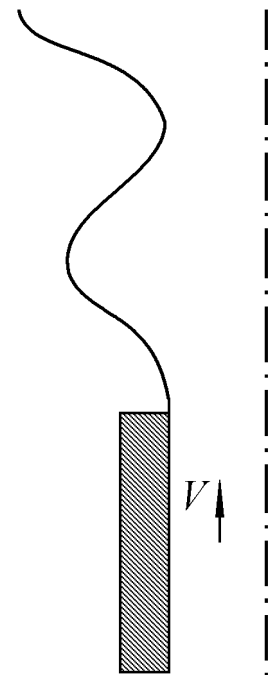


Рис. 1.18.

## 1.6 Неустойчивость Релея–Тейлора\*

Нальем в стакан воду, прикроем его бумажкой и перевернем. Вода не выливается. Этот опыт обычно объясняют тем, что в пузыре воздуха над водой давление меньше атмосферного и разница давлений удерживает воду. Теперь уберем бумажку. Хотя давление от этого измениться не могло, вода выливается за доли секунды.

Мы опять имеем дело с неустойчивостью. Пусть нижняя граница воды стала неровной. Можно считать, что из выемки взяли воду и сделали из нее выступ (рисунок 1.19). В целом вода переместилась вниз, и потенциальная энергия уменьшилась. Для волны длиной  $\lambda$

и амплитудой  $a$  изменение потенциальной энергии  $\Delta U = -\rho\lambda a \cdot ag/2$  (на единицу длины в поперечном к рисунку направлении). Кинетическая энергия

$$\rho\lambda\lambda \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{da}{dt} \right)^2$$

(снова по вертикали считаем затронутым слой жидкости  $\lambda = \lambda/2\pi$ ). Сумма кинетической энергии и изменения потенциальной равна нулю – начальному значению. Получаем

$$\frac{da}{dt} = \sqrt{\frac{g}{\lambda}} \cdot a. \quad (1.14)$$

Существенное возрастание амплитуды ( $\Delta a \approx a$ ) произойдет за характерное время  $\Delta t$ :

$$\Delta t \approx \sqrt{\frac{\lambda}{g}} \cdot \frac{a}{\Delta a} = \sqrt{\frac{\lambda}{g}}.$$

Точное растущее со временем решение уравнения (1.14) имеет вид

$$a = a_0 \cdot e^{(t/\Delta t)}, \quad (1.15)$$

то есть за характерное время  $\Delta t$  возмущение увеличивается в  $e = 2,718$  раз. Для стакана с водой характерное значение  $\lambda$  – диаметр стакана – около 5 см. Это наиболее медленно растущее возмущение, так как более длинные волны «не уместятся». Тогда  $\Delta t \approx 0,03$  с. Вытаскивая бумажку, мы вызываем на поверхности волнение с амплитудой никак не меньше 0,3 мм. Когда амплитуда вырастет, скажем, до 3 см, можно считать, что вода уже практически вылилась. Амплитуда вырастает в 100 раз,  $\exp(t/\Delta t) = 100$ ,  $t = \Delta t \cdot \ln(100) = 4,6 \cdot \Delta t = 0,15$  с – разумное совпадение с опытом.

Похожая ситуация наблюдается при падении карандаша, поставленного на острие, что уже обсуждалось в прошлом семестре, только вместо  $\lambda$  надо поставить величину порядка длины карандаша. (Аккуратный расчет дает  $2/3$  длины).

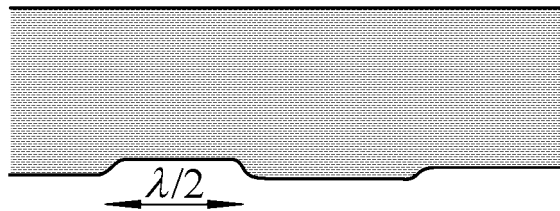


Рис. 1.19.

Напомним, что время проявления неустойчивости практически не зависит от начальных условий. В любом случае получится несколько характерных времен  $\Delta t$ . Если сделать начальную амплитуду порядка молекулярных размеров (на 7 порядков меньше), то время возрастет всего в 4 раза (0,6 с). Попробуйте увеличить время падения карандаша, возможно точнее устанавливая его на острие.

Какая польза от таких задач? Кто будет наливать воду на потолок и наблюдать ее падение? Оказывается, описанная неустойчивость Релея–Тейлора вполне прикладная. Примерно в 1950 г. к Дж. Тейлору (1886–1975) обратилась фирма, производящая бумагу. Бумажная масса, напоминающая кашу, помещалась на вибрирующий стол для освобождения от воды. При большой интенсивности вибраций качество бумаги резко ухудшалось. Тейлор выяснил, что это происходило, когда вертикальное ускорение стола превышало ускорение силы тяжести  $g$ . С «точки зрения будущей бумаги», тяжесть временами была направлена вверх, что и приводило к развитию неустойчивости и порче поверхности. Позднее выяснилось, что подобную задачу уже решал Релей (1842–1919).

Эта версия истории (возможно, сама по себе и верная) сильно уступает следующей. В атомной бомбе взрывом химического ВВ сжимается к центру шар из плутония (имплозия). К маю 1944 г., после полугода исследований, не удалось достичь заметного прогресса. 24 мая в Лос-Аламос (в рамках сотрудничества США и Великобритании) прибыл Дж. Тейлор. Он указал на причины неудач – неустойчивость сжимающейся сферы. Вещество движется с ускорением к центру. В неинерциальной системе отсчета, связанной с поверхностью, возникает искусственная тяжесть, направленная наружу: тяжелая жидкость находится «выше» легкой. Время сжатия  $t$  порядка  $\sqrt{R/W}$ , где  $W$  – характерное ускорение,  $R$  – радиус. Время нарастания волн длиной  $\lambda = R$  будет  $\sqrt{R/W}$  – то же самое. Более короткие волны растут еще быстрее. Есть явная опасность потери симметрии из-за неустойчивости. Довольно быстро эта трудность была преодолена, что впоследствии пригодилось в термоядерных бомбах, также работающих на принципе имплозии. (Термоядерный заряд облучается светом от предварительного взрыва атомного заряда. Отдача испаряющейся поверхности толкает вещество внутрь).

В малом масштабе та же задача – лазерный термоядерный синтез. Вместо атомного взрыва шарик термоядерного горючего размером с горошину облучается мощными лазерами. Из-за неустойчивости нужное сжатие – в  $10^4$  раз – не достигается. С этим явлением ведется борьба, но пока хорошей симметрии сжатия не получено. По данным экспериментов нейтронный выход и выделяющаяся энергия в несколько раз ниже расчетного значения. Можно сказать, что если раньше человечество использовало устойчивые процессы, то теперь приходится разрабатывать неустойчивые.

Гидродинамика идеальной жидкости часто критикуется за нефизичность. Р. Фейнман в своем известном курсе физики называет ее теорией «сухой воды». Мы видели, что во многих задачах вода получается вполне мокрой, особенно когда нет твердых границ. Подробнее условия, когда мало влияние вязкости, мы рассмотрим ниже.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

## ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.



## Глава 2

# ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

### 2.1 Уравнение состояния. Температура.

Одно важнейших достижений науки – идея о молекулярной структуре вещества. Доказать правильность этой идеи удалось не так давно. Сейчас отдельные молекулы и атомы видно под микроскопом (хотя и не оптическим).

Простейшую среду – **идеальный газ** – можно для начала понимать как набор невзаимодействующих молекул. Сами молекулы, тоже для начала, будем считать материальными точками, находящимися в непрерывном движении. Это хорошо согласуется с легкой сжимаемостью газа. Попробуем установить количественные свойства газа.

Введем плотность, или концентрацию, молекул  $n$  [1/см<sup>3</sup>], то есть число молекул в единице объема. Не надо путать с более привычной плотностью массы  $\rho = mn$  [г/см<sup>3</sup>], где  $m$  – масса молекулы. Каждая молекула может иметь свою скорость  $\mathbf{v}$ . Скорости молекул направлены хаотически (случайно). Если нет направленного течения, то средняя скорость молекул в достаточно большом объеме  $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$ . Мы по отдельности не чувствуем  $m$ ,  $n$ ,  $v$ , но можем измерить  $\rho = mn$ , а также давление газа  $P$ .

Ударяясь о стенки сосуда, молекулы отскакивают и, таким образом, оказывают давление. При упругом ударе молекула передает стенке импульс  $p = 2mv_x$ . За время  $t$  к участку стенки площадью  $S$  подлетит  $nSv_x t/2$  молекул. Это просто половина числа молекул в объеме  $Sv_x t$ ; другая половина удаляется от стенки. Полный переданный импульс будет  $2mv_x nSv_x t/2$ , сила равна  $mnSv_x^2$ , а давление  $P = mnv_x^2$ . Мы тут считали  $v_x$  заданной. На самом деле молекулы можно разбить на группы с различными  $v_x$ . Тогда давление будет зависеть от среднего значения:

$$P = mn\langle v_x^2 \rangle.$$

Разумно выделить кинетическую энергию:

$$P = 2n \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n\varepsilon.$$

Здесь использовано равенство  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle/3$ , означающее, что все направления равноправны и что стенка не вносит несимметрии в распределение скоростей молекул.  $\varepsilon = m\langle v^2 \rangle/2$  – это средняя кинетическая энергия молекул газа.

Умножив обе части на объем  $V$ , получим

$$PV = \frac{2}{3}N\langle\varepsilon\rangle. \quad (2.1)$$

где  $N = nV$  – полное число молекул в объеме.

При контакте двух газов (скажем, через подвижный поршень) в системе выравниваются давления и, значит, произведения  $n_1\varepsilon_1 = n_2\varepsilon_2$ . Покажем, что в равновесии равны и по отдельности множители.

Рассмотрим газ в двух половинах сосуда, разделенных подвижным поршнем массы  $M$  (рис. 2.1). Поршень под ударами «левых» молекул может приобретать скорость и передавать энергию газу в правой половине, и наоборот. Пусть в некоторый момент скорость поршня была  $U$ , и по нему ударяет молекула со скоростью  $v$  вдоль оси  $x$ . После упругого удара, как известно из механики,

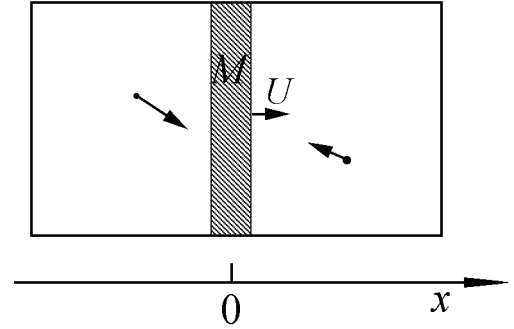


Рис. 2.1.

$$U' = \frac{2m}{M+m}(v-U) + U.$$

Возводим в квадрат:

$$\langle U'^2 \rangle = \left\langle \left( \frac{2m}{M+m} \right)^2 (v-U)^2 + \frac{4m}{M+m} (v-U)U + U^2 \right\rangle = \langle U^2 \rangle.$$

В среднем после удара квадрат скорости поршня не должен измениться (энергия его в среднем постоянна). Получаем

$$\left( \frac{2m}{M+m} \right)^2 \langle (v-U)^2 \rangle + \frac{4m}{M+m} \langle (v-U)U \rangle = 0.$$

Поскольку скорости  $v$  и  $U$  случайные, среднее произведение  $\langle vU \rangle = 0$ . Тогда

$$\frac{m}{M+m} \langle v^2 + U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle MU^2 \rangle = \langle mv^2 \rangle.$$

Видим, что в равновесии средние кинетические энергии поршня и молекулы левого газа равны (для молекулы берется часть энергии, связанная с движением по оси  $x$ ). Но можно провести те же рассуждения и для газа в правой секции. Значит, средняя кинетическая энергия правой молекулы будет точно такая же.

Не обязательно связывать разные газы должен поршень. Это просто средство установления равновесия между двумя газами, которые в нашей ограниченной модели материальных точек по-другому взаимодействовать не умеют. Можно взять крупинку вещества и рассмотреть удары молекул об нее. Таким образом, у любых газов в равновесии равны средние кинетические энергии:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2.$$

Поскольку с обеих сторон поршня равны и давления, а  $P \sim n\varepsilon$ , то будут одинаковы и концентрации (плотности); массы молекул газов и массовые плотности при этом вполне могут отличаться.

Равенство средних энергий сильно напоминает известное каждому равенство температур при контакте тел. Естественно связать среднюю кинетическую энергию молекул с температурой. Сопоставим уравнение (2.1) и полученное независимо как обобщение эмпирических газовых законов уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{M}{\mu}RT \quad \text{или} \quad PV = \nu RT. \quad (2.2)$$

Ясно, что  $N \sim M$  – массе газа, или  $N \sim M/\mu$ . Отсюда опять видно, что  $\varepsilon \sim T$ .

Температура измеряется в градусах, поэтому нужен коэффициент перевода. По определению

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT,$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град – **постоянная Больцмана**. Откуда взять это значение, мы узнаем в конце курса.  $\nu = M/\mu$  – это число молекул в особых единицах – **молях**. В 1 моле вещества содержится  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, или штук на моль [1/моль]; тоже пока постулируется. Газовая постоянная  $R = Nk = 8,3144 \cdot 10^7$  эрг/(моль К) поддается непосредственному определению.

В физике вместо (2.2) удобнее эквивалентные формы:

$$PV = NkT, \quad P = nkT, \quad (2.3)$$

называемые **уравнением состояния** газа.

Исторически температура не сразу идентифицировалась с энергией молекул, тем более что существование последних было под вопросом. Понимая ее как «степень нагретости», что явно содержит тавтологию, тем не менее пытались эту степень измерить. Видимо, первые удачные термометры основывались на тепловом расширении жидкости (воды, ртути). Появились температурные шкалы. Бытовая шкала Цельсия определяется по точкам замерзания ( $0^\circ\text{C}$ ) и кипения воды ( $100^\circ\text{C}$ ). Довольно быстро было замечено, что  $50^\circ\text{C}$  по ртутной шкале не соответствуют  $50^\circ\text{C}$  по спиртовой. Теперь это можно объяснить как непостоянство коэффициента теплового расширения. Возник вопрос, какая шкала будет правильной?

Теория дает нам абсолютную температурную шкалу: правильная температура пропорциональна кинетической энергии молекул. Измерять эту энергию, в принципе, можно. Но уравнение состояния дает возможность построить **газовый термометр**, в простейшем варианте – постоянный объем с выходящей наружу трубкой, перекрытой легким поршнем. При постоянном давлении объем  $V \sim T$ , и положение поршня на линейной шкале укажет температуру (рис. 2.2, а). Или можно присоединить к трубке ртутный манометр. Разность уровней ртути в коленах даст нам превышение давления внутри колбы; если трубка очень тонкая, то с хорошей точностью температура газа в колбе пропорциональна давлению (рис. 2.2, б).

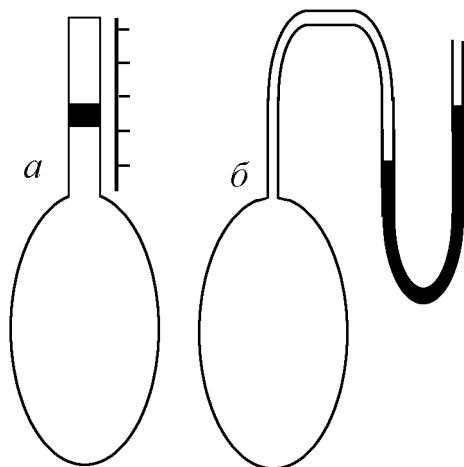


Рис. 2.2.

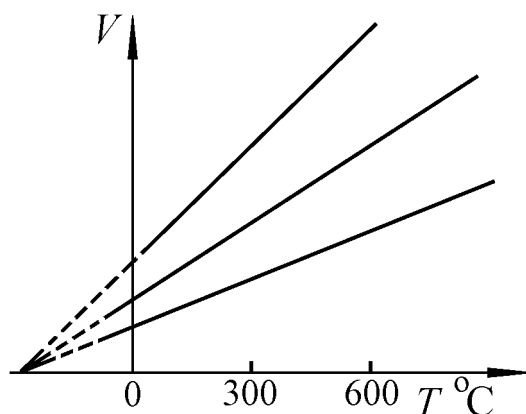


Рис. 2.3.

Строя зависимости  $V(T, \text{°C})$  при разных давлениях, для разных газов (рис. 2.3), можно убедиться, что получаются прямые, с точностью до ошибок эксперимента пересекающиеся в одной точке, при  $V = 0$ , правда в недоступной области, где газы уже не существуют (сжижаются). Это подтверждает выводы молекулярной теории и позволяет определить **абсолютную** температурную шкалу с началом в этой самой точке. В ней  $\varepsilon = 0$ , что и дает естественное начало шкалы, не связанное с конкретным веществом. По последним измерениям,  $0 \text{ °C}$  соответствует  $273,15 \text{ K}$  (абсолютной шкалы Кельвина). Именно абсолютная температура и входит в уравнение состояния.

Не надо думать, что газовый термометр так прост. Надо добиться постоянства температуры газа, объем сосуда не должен сам меняться, и т.д. По международному соглашению 1968 г. были приняты 12 основных реперных точек, в том числе: плавления льда<sup>1</sup>  $0 \text{ °C}$ , кипения воды  $100 \text{ °C}$ , кипения серы<sup>2</sup>  $444,6 \text{ °C}$ , плавления серебра  $960,8 \text{ °C}$  и плавления золота  $1063 \text{ °C}$ . Эти температуры измеряются эталонными термометрами (газовыми для нижней части шкалы и пирометрами, фиксирующими тепловое излучение – для верхней) и затем применяются для градуировки промежуточных, более удобных приборов: термометров сопротивления, жидкостных, термопар и т.д.

Приведем пример затруднений, возникающих при измерениях температуры. Точка плавления алюминия – около  $660 \text{ °C}$ . По температурной шкале 1927 г. ниже этой температуры применялся платиновый термометр сопротивления, а выше – термопара. Сшивание их показаний осуществлялось при точке плавления сурьмы  $630,5 \text{ °C}$ , но шкала термометра сопротивления, как более удобного, продлялась до «алюминиевой» точки. Но когда был получен достаточно чистый алюминий, его точка плавления по термометру сопротивления оказалась несколько выше  $660 \text{ °C}$ , а по эталонной термопаре, наоборот, ниже. Поэтому до 1948 г. алюминий вообще не имел определенной температуры плавления. В 1948 г. постановили, что употребление термометра сопротивления выше  $630,5 \text{ °C}$  для метрологических целей прекращается, что обеспечило однозначность шкалы.

<sup>1</sup>Точнее, тройная точка воды  $0,01 \text{ °C}$

<sup>2</sup>В прежней версии курса (и в кн. автора и В.Г. Харитонов «Физика») температура  $444,6 \text{ °C}$  названа точкой плавления серы. На эту ошибку указал А. Панов 21.02.2004 г.

Сейчас действует международная шкала МТШ-90, имеющая следующие реперные точки:

Вещество	Тип точки/способ	$T$ , К	$T$ , °С
He	$P_s(T)$	0,65 – 5	
H <sub>2</sub>	т.т.	13,8033	–259,3467
H <sub>2</sub> , He	$P_s(T)$ или г.т.	17	–256,15
H <sub>2</sub> , He	$P_s(T)$ или г.т.	20,3	–252,85
Ne	т.т.	24,5561	–248,5939
O <sub>2</sub>	т.т.	54,3584	–218,7916
Ar	т.т.	83,8058	–189,3442
Hg	т.т.	234,3156	–38,8344
H <sub>2</sub> O	т.т.	273,16	0,01
Ga	Плавление	302,9146	29,7646
In	Затвердевание	429,7485	156,5985
Sn	Затвердевание	505,078	231,928
Zn	Затвердевание	692,677	419,527
Al	Затвердевание	933,473	660,323
Ag	Затвердевание	1234,93	961,78

Здесь  $P_s(T)$  означает давление паров, т.т. – тройную точку, г.т. – газовый термометр. Как видно, со временем некоторые точки слегка смещаются (см. Ag). Ниже 0,65 К могут применяться приборы, основанные на магнитных свойствах веществ, а выше 1234,93 К хорошо работают пирометры теплового излучения.

Молекулярная теория придает температуре точный смысл, но выражает ее через плохо наблюдаемую величину. Поэтому способы измерения температуры остаются косвенными. Через некоторое время мы обсудим абсолютную термодинамическую шкалу, использующую энергетический смысл температуры.

Оценим характерную, или тепловую, скорость молекул  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_T = \sqrt{3kT/m}$ . Масса молекулы кислорода  $32/N_A = 5,3 \cdot 10^{-23}$  г. Получаем  $v_T \approx 5 \cdot 10^4$  см/с, или 500 м/с, при «комнатной»  $T = 300$  К. Молекула водорода имеет скорость в 4 раза больше – 2 км/с, а микроб (или крупинка размером в 1 микрон =  $10^{-4}$  см с плотностью воды и массой  $10^{-12}$  г) будет двигаться со скоростью порядка 0,3 см/с. Мы тоже подвержены тепловому движению с еще меньшими скоростями.

Интересно еще число ударов молекул о стенку. На  $1 \text{ см}^2$  в 1 с приходится порядка  $P/(2mv_T) \sim 10^6/(2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-23} \cdot 5 \cdot 10^4) \approx 2 \cdot 10^{23}$  ударов в секунду. Плотность для воздуха  $n = P/kT \sim 2,7 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ .

Мы предполагали упругое, или «зеркальное» отражение молекул от стенок. На самом деле это не так: молекула сначала обычно прилипает к стенке. Просидев на ней малое, но для ее масштабов долгое время, она отскакивает в случайном направлении и с другой скоростью. Но это не влияет на вывод, если молекулы отскакивают так, что не нарушается равновесие. Разумеется, можно сделать такую стенку, что молекулы просто не будут отскакивать. Например, на поверхности, охлаждаемой жидким гелием, вымерзают все газы, кроме гелия. Но при равенстве температур стенки и газа случаи,

когда молекула отскакивает с меньшей скоростью, чем положено, компенсируются обратными процессами. Надо помнить, что стенка тоже состоит из движущихся молекул.

Из уравнения состояния (2.3) следуют известные газовые законы:  $PV = \text{const}$  при  $T = \text{const}$  (Бойля–Мариотта),  $P/T = \text{const}$  при  $V = \text{const}$  (Шарля),  $V/T = \text{const}$  при  $P = \text{const}$  (Гей-Люссака). Исторически эти законы установлены раньше уравнения состояния, а последнее было из них скомбинировано.

Наконец, обсудим применимость модели идеального газа. В жидком и твердом состоянии все вещества плохо сжимаемы. Можно полагать, что молекулы при этом практически соприкасаются. В  $1 \text{ см}^3$  жидкой воды имеется  $n = 6 \cdot 10^{23}/18 = 3 \cdot 10^{22}$  молекул. Если разместить молекулы в центрах кубиков, то на каждую придется объем  $1/n$ , а сторона кубика будет  $n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Действительно, характерные размеры атомов и простых молекул порядка  $10^{-8} \text{ см}$ , или  $1 \text{ \AA}$  (ангстрем).

Воздух примерно в  $10^3$  раз менее плотен, чем вода ( $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ ) и, следовательно, расстояния между молекулами примерно в 10 раз больше их размеров. Неожиданная в этих условиях точность модели идеального газа, которая заведомо лучше 10%, связана с быстрым убыванием взаимодействия молекул при удалении. Позднее мы оценим степень неидеальности более определенно.

Наш «вывод» уравнения состояния, кроме алгебраических преобразований, содержал еще более важную часть – **отнесение** измеряемых макроскопических параметров с микроскопическими. Приведенные рассуждения, конечно, нельзя считать строгим доказательством правильности отнесения и вообще молекулярной модели. Скептик мог бы сказать, что сходство теоретических и эмпирических уравнений случайно, а давление газа обеспечивается совсем другими причинами. Подтвердить теорию может только согласие со всей практикой.

Допустим, вы изобрели газ не из малых, почти невзаимодействующих молекул, а из соприкасающихся «мягких» частиц. Давление можно связать с упругостью этих «деталей». Но тогда трудно будет объяснить, каким образом из двух литров водорода и одного литра кислорода при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и 1 атм получается два литра водяного пара при тех же условиях, а при охлаждении до комнатной температуры всего-то выходит капля воды в  $1,16 \text{ см}^3$ . Или кто-то додумался, что газ состоит вообще не из материальных частиц, а из более тонких сущностей вроде лучей света, вывел уравнения фотонного газа (см. ниже п. 2.4) и решился объяснить все свойства газов действием не молекул, а одних только фотонов. Очень скоро он наткнулся бы на противоречия. Уже давно надежно установлено, что молекулярная теория работает и имеет под собой реальную почву. Сейчас атомы можно наблюдать прямо под микроскопом.

## 2.2 Внутренняя энергия газа. Теплоемкость при постоянном объеме. Степени свободы

Средняя кинетическая энергия идеального газа  $mv_T^2/2 = 3kT/2$  на одну молекулу, на  $N$  будет  $E = 3NkT/2$ . Непосредственно энергия измеряется плохо, так как трудно задать нулевой уровень. Легче измерить изменения энергии, с которыми мы имеем дело на

практике. **Теплоемкостью при постоянном объеме** называется отношение

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T},$$

показывающее, сколько надо добавить энергии для нагрева тела на 1 К. По нашей теории получается  $C_V = 3Nk/2$ . Размерность теплоемкости эрг/К. Удельной теплоемкостью  $c_V$  называется теплоемкость единицы вещества. Если взять за единицу одну молекулу, следует ожидать  $c_V = 3k/2$  эрг/К – это довольно малая величина. Для одного моля ( $N = N_A$ ) получается  $c_V = 3R/2$  эрг/(моль·К); для грамма  $3R/2\mu$  эрг/(г·К). Характерный масштаб – теплоемкость жидкой воды, равная 4,1868 Дж/(г·К)  $\equiv$  1 кал/(г·К). Кроме грамма, вода дает эталон для энергии и для теплоемкости. Сейчас в школе калорию пытаются искоренить, но мы не следуем этой моде. У большинства веществ удельная теплоемкость на единицу массы меньше, чем у воды.

Не всегда было ясно, что тепло – это энергия. Сам факт и переводной коэффициент тепловой энергии – калории в механическую установлен Джоулем в опытах с переводом работы в тепло. Это было не так просто во времена, когда единицей энергии была (лошадиная сила  $\times$  час), причем лошадиная сила понималась еще буквально.

Удобно использовать молярные теплоемкости, как величины разумного порядка и заданные для фиксированного числа молекул (все вещества будут в равных условиях). Еще полезно перевести газовую постоянную в калории,  $R = 8,3144$  Дж/(моль·К)/4,1868 Дж/кал = 1,986 кал/(моль·К). Это почти 2, и теплоемкость идеального газа в таких единицах должна быть около 3 – целого числа.

На практике выходит не совсем так. В таблице показаны теплоемкости различных газов при разных температурах.

	Ar, He, Kr	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
0 °C	2,98	4,87	4,97	5,02	6,62	7,32	5,99
300 °C	2,98	5,02	5,17	5,62	9,24	9,54	6,57
1000 °C	2,98	5,50	6,15	6,60	11,61	11,26	8,59

Только для одноатомных газов наши предположения хорошо согласуются с экспериментом. Действительно, теплоемкость не зависит от температуры, молекулярного веса и примерно равна 3. У двухатомных газов при нормальных условиях ближе к 5 и притом растет в температурой и с массой молекулы. У более сложных молекул вообще какая-то дробная и большая.

Можно истолковать среднюю энергию молекулы газа  $3kT/2$  как происходящую от трех независимых движений, то есть скоростей  $v_x, v_y, v_z$ . Говорят, что молекула имеет три **поступательных степени свободы**. На каждую степень свободы приходится средняя энергия  $kT/2$ . Вообще число механических степеней свободы – это число независимых координат, которые нужно задать для определения состояния тела. Для одного атома это три декартовых координаты. В п. 2.1 мы показали, что поступательная энергия не зависит от рода газа вообще, хоть бы даже молекулы имели вид велосипедов.

Для двухатомных и более сложных молекул имеются еще вращательные и колебательные степени свободы. Как правило, столкновения молекул нецентральные, и если молекулы вначале и не вращались, вскоре они завертятся. Точно так же от ударов возникнут и колебания атомов относительно общего центра масс. Это значит, что кроме поступательного движения, всякий не одноатомный газ имеет дополнительную энергию. Отсюда и появляется дополнительная теплоемкость у сложных молекул.

Естественно полагать, что в равновесии средние вращательные и колебательные энергии будут того же порядка, как поступательные. При сильном превышении энергии в каком-то виде движения она после пары столкновений перейдет к другим видам. Более точное утверждение, которое мы докажем позднее – **теорема о равномерном распределении**:

*В равновесии любой вид энергии молекулы в среднем дает вклад  $kT/2$*

*в полную энергию, если*

*а) выполняется классическая механика*

*б) энергия этого вида квадратично зависит от координат либо скоростей.*

Если теорема выполняется, то в таблице теплоемкостей благодаря удачным единицам мы просто должны иметь число степеней свободы.

Вначале рассмотрим двухатомную молекулу. Центр масс может двигаться в любом из трех направлений, что дает три поступательных степени свободы, энергия  $3 \cdot \langle mv_i^2/2 \rangle = 3kT/2$ .

Кроме того, молекула может вращаться вокруг центра масс. Вообще, тело имеет три оси вращения, что дает три степени свободы. Но для двухатомной молекулы нет смысла говорить о вращении вокруг продольной оси. Молекула имеет практически точечные ядра, в которых сосредоточена почти вся масса, а электроны, определяющие размер молекулы, имеют пренебрежимую массу. Поэтому при повороте молекулы вокруг продольной оси вроде как ничего не происходит, и такой степени свободы все равно что нет (более аккуратно мы разберем это ниже). Остаются две вращательных степени свободы вокруг двух осей, перпендикулярных продольной. Координатами будут углы поворота  $\varphi$  вокруг этих осей. Вращательная энергия  $2 \cdot \langle I\dot{\varphi}^2/2 \rangle = 2 \cdot kT/2$ .

Мы уже насчитали 5 степеней свободы. Две материальные точки – ядра атомов – имеют вместе 6 степеней свободы. Мы сейчас просто разделяем их по другому принципу. Остается, следовательно, одна колебательная степень свободы. Но при колебаниях имеется **два** вида энергии – потенциальная  $kx^2/2$  и кинетическая<sup>3</sup>  $\mu\dot{x}^2/2$ . Обе они квадратичные и поэтому дают одинаковые вклады, поэтому колебательная энергия будет  $2 \cdot kT/2$ . (Здесь иногда возникает путаница. В механическом смысле колебательная степень одна, но в термодинамике говорят о двух колебательных степенях свободы, подразумевая два вида энергии, или учитывают колебательную степень дважды, чтобы на каждую степень приходилось ровно  $kT/2$ ).

<sup>3</sup> $\mu$  – приведенная масса молекулы,  $x$  – колебательная координата (изменение расстояния между атомами).



Следовательно, в рамках применимости нашей теоремы энергия двухатомного газа должна быть  $7kT/2$ , а теплоемкость  $c_V = c_{\text{пост}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} = 3Nk/2 + 2Nk/2 + 2Nk/2$ , или 7 кал/(моль·К) – единиц таблицы. Опять получается несогласие, хотя и не такое резкое; на этот раз теплоемкость преувеличена. Значит, не совсем можно полагаться на теорему о равномерном распределении.

## 2.3 Вымораживание степеней свободы\*

Нарушаться теорема может при невыполнении условий а) или б). Условие б) может нарушаться, если колебания молекулы не гармонические. Если потенциальная яма не параболическая, а прямоугольная, то средняя потенциальная энергия просто равна нулю, и вклад  $kT/2$  просто выпадет. Но эксперимент не согласуется с таким предположением, да и трудно представить себе молекулу с такими свойствами. При малых смещениях, каковые нас интересуют, сила пропорциональна смещению. С повышением температуры и амплитуды колебаний агармоничность должна влиять сильнее, мы же видим приближение к 7 степеням с повышением температуры, особенно для тяжелых молекул.

На самом деле не выполняется условие а). Молекула – это малая частица, и она ведет себя не как классическая гантель, а как квантовый объект. Разумеется, не зная квантовой механики, мы можем обсудить вопрос только качественно. Похоже, что при низкой температуре некоторые степени свободы не «работают». Об этом явлении говорят, как о **вымораживании степеней свободы**.

Около 1900 года в физике появилась постоянная Планка:  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек. Употребляется также  $h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-27}$ . Можно сказать, что когда величина, характеризующая движение и имеющая подходящую размерность, становится порядка  $\hbar$ , классическая механика перестает работать. Поскольку  $\hbar$  мало, мы редко замечаем такие явления. Парадокс теплоемкости газов – это как раз одно из первых успешных применений квантовой механики.

В случае вращения нужную размерность имеет момент импульса  $L$  (импульс×длина = сила×время×длина = энергия×время). При  $L \sim \hbar$  вращение должно изменять свой характер. Суть квантовой механики в том, что изменения происходят не непрерывно, а порциями – **квантами**. Таким квантом момента импульса будет  $\hbar$ , а характерной величиной вращательной энергии  $L^2/(2I)$  – соответственно  $\hbar^2/(2I)$ . Вращательная энергия может быть нулевой, может быть равна некоторым целым кратным<sup>4</sup>  $\hbar^2/(2I)$ , но не может равняться  $0,27 \cdot \hbar^2/(2I)$ .

Оценим момент инерции молекулы водорода, считая, что расстояние между ядрами  $d = 1$  Å, или  $10^{-8}$  см. Масса ядра равна  $1/N_A = 1,6 \cdot 10^{-24}$  г,  $I = 2 \cdot md^2/4 \approx 10^{-40}$  в системе СГС. Тогда характерная вращательная энергия будет  $10^{-27} \cdot 10^{-27}/10^{-40}/2 = 0,5 \cdot 10^{-14}$  эрг. Если сравнить с  $kT$ , можно оценить температуру, при которой тепловая энергия станет порядка этого кванта. Получаем «вращательную» температуру  $T_{\text{вр}} \approx 50$  К. При более низкой температуре теплового движения в среднем нехватает, чтобы возбудить вращение молекулы. Большинство молекул не будут вращаться совсем. При более высокой температуре  $kT \gg \hbar^2/(2I)$ , при каждом соударении может передаваться много квантов, и вращательное движение будет классическим. Вот тогда вращательная теплоемкость и будет равна  $R$  на моль. Подобные же

<sup>4</sup>А именно, можно умножать на 0, 2, 6, ...  $l(l+1)$ .

рассуждения проясняют, почему молекулы не вращаются вокруг продольной оси: момент инерции при таком вращении настолько мал, что для возбуждения вращения не хватит никакой достижимой температуры: раньше разрушится молекула и составляющие ее атомы. Кстати, по той же причине и одноатомные газы не имеют вращательной теплоемкости.

Судя по таблице теплоемкостей, у водорода заметны следы частичного вымораживания вращения при 0 °С. Другие газы имеют гораздо бóльшие моменты инерции и соответственно малые вращательные температуры. У них практически всегда вращение полностью возбуждено, и теплоемкость содержит полностью вклад  $2 \cdot Nk/2$ . Как видно из данных для Ar, Ne, Kr, поступательные степени не вымораживаются вообще. В сумме поступательные и вращательные степени дают 5, и как раз близкую величину мы наблюдаем в таблице.

Обычно колебательные степени дают малый вклад. Характерная колебательная температура  $T_{\text{кол}}$  будет порядка 1000 К. В самом деле, у водорода между 300 и 1000 °С начинается включение колебаний. У других газов заметно отличается только масса, так что  $T_{\text{кол}} \sim 1/\sqrt{m}$ , для кислорода – в 4 раза меньше. Действительно, теплоемкость кислорода с ростом  $T$  приближается к классической величине 7.

У более сложных молекул больше и число степеней свободы, например у трехатомной нелинейной  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3_{\text{пост}} + 3_{\text{вр}} + 2 \cdot 3_{\text{кол}}$ ) = 12. Чем тяжелее молекула и чем выше температура, тем бóльшая доля этих степеней работает. Число колебательных степеней – это разность  $3N - (3_{\text{пост}} + 3_{\text{вр}})$ , умноженная на 2 для учета кинетической и потенциальной энергии; здесь  $N = 3$  – число атомов в молекуле. У линейной молекулы вращательных степеней 2. Поэтому при низкой температуре теплоемкость линейной молекулы  $\text{CO}_2$  меньше, чем нелинейной  $\text{SO}_2$ . Зато у нее больше колебательных степеней:  $3N - (3_{\text{пост}} + 2_{\text{вр}})$ , и при высокой температуре все наоборот. Практически колебательные степени не успевают полностью возбуждаться, так как при высоких температурах происходит диссоциация молекулы.

## 2.4 Фотонный газ\*

Уравнение состояния идеального газа молекул для других сред может и не выполняться. Для примера рассмотрим тоже идеальный **фотонный газ**. Фотоны – это световые кванты, которые уж точно не взаимодействуют. Но свойства у них другие, и это влияет на уравнение состояния.

Скорость фотонов в направлении  $x$  обозначим  $c_x$ , чтобы подчеркнуть, что скорость  $c$  по величине задана (скорость света,  $3 \cdot 10^{10}$  см/с). Импульс по оси  $x$ :  $p = p \cdot c_x/c$ . Фотон, отскочив от стенки, передает импульс  $\Delta p_x = 2p_x$ . За время  $\Delta t$  к участку стенки площадью  $\Delta S$  подлетит  $n\Delta S c_x \Delta t/2$  фотонов, как было и с молекулами. Полный переданный импульс будет  $2p(c_x/c) \cdot n\Delta S c_x \Delta t/2$ , сила равна  $pn\Delta S c_x^2/c$ , а давление  $P = pn c_x^2/c$ . При усреднении по всем направлениям  $P = cpn/3$ , так как все координаты равноправны,  $\langle c_x^2 \rangle = \langle c_y^2 \rangle = \langle c_z^2 \rangle = c^2/3$ . По существу такая же формула была у газа молекул:  $P = vnp/3$ .

Остается усреднить по импульсам. Фотон не имеет массы, и у него зависимость энергии  $e$  от импульса, хотя на вид странная, но даже более простая:  $e = cp$ , откуда  $P = n\varepsilon/3$ , где  $\varepsilon = \langle e \rangle$  – средняя энергия фотонов. У молекул было  $2n\varepsilon/3$ . Если умножить на объем,

$$PV = \frac{E}{3} \quad \text{или} \quad E = 3PV,$$

где  $E = n\varepsilon V$  – энергия фотонного газа в объеме<sup>5</sup>.

К сожалению, манометры не показывают давления фотонного газа. Скорее, его измерение представляет проблему (опыты Лебедева, 1900). Даже на ярком солнце мы не замечаем давления лучей, хотя хорошо чувствуем поток энергии. Как раз этот поток – легко измеряемая величина. Попробуем его выразить через энергию.

Количество фотонов, попадающих на площадку  $\Delta S$ , равно  $n\Delta S c_x \Delta t/2$ , каждый приносит энергию  $\varepsilon$ . Поток энергии, то есть энергия, приходящая на единицу площади в секунду,

$$q = (nc\varepsilon/2) \cdot \langle c_x/c \rangle.$$

Напомним, что усреднение по направлениям производится среди фотонов с положительными  $c_x$  (летающих к стенке), так что  $\langle c_x/c \rangle > 0$ . Ясно, что  $\langle c_x/c \rangle < 1$ . Этот коэффициент в то же время больше  $1/3 = \langle (c_x/c)^2 \rangle$ , так как при возведении в квадрат число, меньшее 1, уменьшается. Аккуратное вычисление<sup>6</sup> дает  $\langle c_x/c \rangle = 1/2$ . Тогда  $q = nc\varepsilon/4$ . Это та самая величина, которую мы ощущаем как тепло от горячей печки. Собственно, точный коэффициент  $1/4$  не так важен: энергия  $n\varepsilon$  на  $\text{см}^3$  летит на стенку со скоростью порядка  $c$ . Входит то же произведение  $n\varepsilon$ , что и в давление. Оказывается, поток энергии

$$q = \sigma T^4,$$

что мы можем рассматривать как экспериментальный факт. **Постоянная Стефана-Больцмана**  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5}$  эрг/( $\text{см}^2 \cdot \text{К}^4$ ). Тогда

$$PV = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sigma T^4}{c} \cdot V, \quad P = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sigma T^4}{c}.$$

Оба выражения можно назвать уравнением состояния фотонного газа. Интересно, что давление не зависит от объема! Это из-за того, что число фотонов не сохраняется. Фотоны, ударившись в стенку, поглощаются, а из стенки вылетают новые. Поэтому сжатие фотонного газа не приводит к росту давления. Фотонов всегда столько, сколько дают стенки. Энергия одного фотона  $\varepsilon$  по-прежнему порядка  $kT$ , давление пропорционально плотности энергии  $n\varepsilon$ , откуда плотность фотонов  $n \sim T^3$ .

Давление делится на большую величину  $c$ , почему мы его и не чувствуем, в то время как поток энергии  $\sigma T^4$  – величина вполне заметная. Например, Солнце нагревает бак с водой объемом  $1 \text{ м}^3$  за день примерно на  $10 \text{ К}$ . Тогда поглощенная энергия  $Q = 10^6 \cdot 10 = 10^7$  кал, мощность  $10^7/3 \cdot 10^4 = 300$  кал/с, поток энергии  $300/10^4 = 0,03$  кал/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) =  $10^6$  эрг/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ). (Точно  $2$  кал/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ ) =  $0,14 \cdot 10^7$  эрг/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )). Давление же солнечных лучей на земную поверхность  $P \sim q/c \sim 10^{-5}$  дин/ $\text{см}^2$ . На поверхности Солнца (температура  $6000 \text{ К}$ ) световое давление около  $3$  дин/ $\text{см}^2$ , а в центре Солнца ( $20$  млн  $\text{К}$ ) – примерно  $4 \cdot 10^8$  атм.

<sup>5</sup>В следующей главе выяснится, что полезная характеристика газа – показатель адиабаты  $\gamma$ , причем  $PV = (\gamma - 1)E$ ; для фотонного газа  $\gamma = 4/3$ .

<sup>6</sup> $\langle c_x/c \rangle$  – это косинус угла с одной из осей, усредненный по всем направлениям на полусфере. Элемент поверхности сферы  $dS = 2\pi \sin\theta \cdot d\theta$ ,  $\langle c_x/c \rangle = \int \cos\theta \cdot dS / \int dS = 1/2$ . Обратите внимание, что интегралы по  $\theta$  берутся от  $0$  до  $\pi/2$ .

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

ТЕРМОДИНАМИКА

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.

## Глава 3

# ТЕРМОДИНАМИКА

Человек нуждается в механической работе. Когда-то люди могли использовать только свои физические возможности и жили довольно скромно. Затем были приручены животные, способные совершать больше работы, чем тратилось на заготовку корма. Далее появились механизмы, работающие на природных, а позднее технологических концентраторах энергии (паруса для транспорта, ветряные и водяные мельницы). Но только в конце XVIII – начале XIX века удалось создать паровые машины, объединившие два преимущества – автономность (т.е. независимость от внешних источников механической энергии вроде ветра или потоков воды, свойственную лошадям и индийским слонам) и неодушевленность (следовательно, ненужность ежедневного кормления и иных видов обслуживания, которыми еще в XIX веке занимались целые слои населения)<sup>1</sup>. Паровые машины – это частный вид тепловых машин, обсуждаемых в данной главе.

Мы видели в п. 2.1, что скорости молекул даже при нормальной температуре – сотни и тысячи метров в секунду. Значит, тепловая энергия вещества велика по нашим меркам: в любом кирпиче тепловой энергии примерно столько, сколько кинетической в летящем снаряде той же массы. Но использовать тепловую энергию не так просто. Как это сделать наилучшим образом – это и есть задача термодинамики.

### 3.1 $P - V$ диаграмма. Работа расширения. Первый закон термодинамики

Уравнение состояния определяет по двум параметрам третий, скажем, по давлению и объему – температуру. После этого считается энергия и все прочее. Поэтому две независимые величины полностью определяют состояние газа (откуда и название). У

---

<sup>1</sup>В «Пиквикском клубе» Ч. Диккенса (1837) кучеры, кондукторы, форейторы, конюхи, кэбмены и другие герои проезжих дорог по частоте упоминаний стоят на третьем месте (209), после юристов (428) и разного рода прислуги (267), паровоз и паровая машина упоминаются по 1 разу, железная дорога – 6 раз (первая железная дорога в Англии была пущена в 1825 г.) Но уже в 1865 г. сам Диккенс едва уцелел в железнодорожной катастрофе. Впрочем, еще в 1906 г. Пьер Кюри при переходе парижской улицы был задавлен ломовым извозчиком.

других систем уравнение состояния может быть более сложным, но в равновесии все равно достаточно двух величин для определения всех остальных.

Поэтому состояния вещества можно изображать на двумерных диаграммах. Например, на плоскости  $V - T$  точка задает объем и температуру. Из уравнения состояния находим давление. Если с веществом что-то делают, допустим, сжимают газ, то изображающая точка будет двигаться по плоскости  $V - T$  и проводить на ней линию. Эта линия будет графическим изображением процесса, проводимого над веществом.

Очень часто используются  $P - V$  диаграммы (рис. 3.1). Например, из точки 1 можно расширять газ при постоянном давлении, поставив на поршень цилиндра заданный груз и нагревая газ. Можно охлаждать газ при постоянном объеме, а можно расширять при постоянной температуре, для чего надо привести цилиндр в хороший тепловой контакт с тепловым резервуаром (хотя бы бочка воды со снегом). Каждому процессу будет соответствовать своя линия на  $P - V$  диаграмме: изобара, изохора или изотерма (рис. 3.1). Разумеется, произвольной линии тоже соответствует некоторый процесс, не обязательно имеющий специальное название.

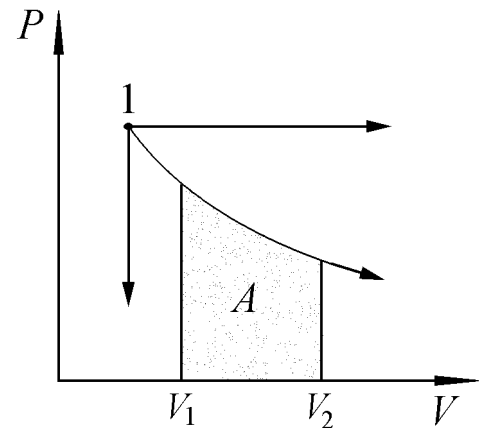


Рис. 3.1.

Пусть в цилиндре имеется газ, ограниченный поршнем. При сдвиге поршня на  $\Delta x$  газ производит работу  $\Delta A = PS\Delta x$ , или  $\Delta A = P\Delta V$ . Ясно, что та же формула годится и для жидкости. На  $P - V$  диаграмме работа выражается площадью под кривой, задающей процесс (рис. 3.1). Этим и удобна  $P - V$  диаграмма по сравнению, например, с  $T - V$ . При конечном изменении  $V$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

причем давление берется вдоль кривой процесса.

Примеры:

1. Изобарический процесс.  $A = P \cdot (V_2 - V_1)$  – площадь прямоугольника (для любого вещества).
2. Изохорический процесс.  $A = 0$  (для любого вещества).
3. Изотермический процесс.  $A = \int P dV = NkT \int dV/V = NkT \cdot \ln(V_2/V_1)$  (для идеального газа).

Если вещество сжимать ( $dV < 0$ ), работа будет отрицательной, или можно сказать, что положительную работу совершают над системой внешние силы.

Уместен вопрос: откуда берется работа при изотермическом процессе с идеальным газом? У него внутренняя энергия зависит только от температуры и, значит, не будет

меняться. Поразмыслив, приходим к выводу, что не иначе как из термостата, поддерживающего постоянную температуру. Если сунуть цилиндр с газом в океан, то при расширении газа океан чуть-чуть охладится. Опыты показывают, что при большой массе термостата потеря им энергии, которую можно оценить как  $mC\Delta T$ , как раз равна вычисленной выше работе. Получается, что кроме механической энергии и внутренней, надо учитывать обмен тепловой энергией, или теплом, с окружающей средой. Что работа может переходить в тепло, мы знаем давно, а теперь видим пример обратного перехода.

Первый закон термодинамики – это попросту закон сохранения энергии:

$$\Delta Q = \Delta E + \Delta A \quad \text{или} \quad \Delta Q = \Delta E + P\Delta V.$$

Тепловая энергия  $\Delta Q$ , подведенная к системе, идет на изменение ее внутренней энергии  $\Delta E$  и на совершение системой работы  $\Delta A$ . Разумеется, все три величины могут быть и отрицательными.

При изохорическом процессе поглощенное тепло идет на увеличение внутренней энергии газа  $E$ . При изобарическом увеличивается энергия и одновременно производится работа над внешней средой. При изотерме в идеальном газе энергия вообще не меняется ( $E = C_V T$ ) и все тепло переходит в работу.

Заметим, что некоторые состояния газа нельзя изобразить на диаграмме. Например, в двух половинах сосуда разные температуры или давления (такое состояние можно приготовить, вставив посередине перегородку, а затем надо быстро ее выдернуть). Здесь непременно начнется движение и теплообмен, т.е. состояние **неравновесное**. Нельзя нарисовать в виде линии и процесс с нарушением равновесия. Мы увидим, что такие процессы являются **необратимыми**.

## 3.2 Теплоемкость при разных процессах

Вообще теплоемкость – это отношение

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T},$$

то есть количество тепла, необходимое для нагрева тела на 1 градус. От этого зависит, например, сколько надо сжечь топлива для нагрева котла, и т.п. Переданное системе тепло  $\Delta Q$  зависит от процесса. Один пример мы уже видели: теплоемкость при постоянном объеме. Так как  $\Delta Q = \Delta E + P\Delta V$ , а при постоянном объеме  $\Delta V = 0$ , то уже известная нам  $C_V = \Delta E/\Delta T$ , и теперь понятно ее название.

Чаще применяется теплоемкость при постоянном давлении, которое легче реализовать (она и приводится в справочниках):

$$C_P = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \frac{\Delta E}{\Delta T} + P \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Значок снизу показывает, что производная берется при постоянном давлении. Для идеального газа энергия может быть выражена только через температуру, поэтому первое слагаемое будет попросту  $C_V$ . Второе:  $PdV/dT$ , причем  $V$  выражаем через  $P$  и  $T$ :  $V = NkT/P$ . Тогда при  $P = \text{const}$ :  $dV/dT = Nk/P$ , и  $C_P = C_V + Nk$ . Для одного моля  $C_P = C_V + R$ . Теплоемкость при постоянном давлении больше, потому что газ, расширяясь при нагреве, сжимает атмосферу либо поднимает груз. На эту работу и требуется дополнительное тепло. У любого вещества  $C_P > C_V$ , хотя не обязательно на  $R^2$ .

При других процессах будут свои теплоемкости. Например, пусть  $P = P_0V/V_0$ : прямая, проходящая из начала координат через точку  $(P_0, V_0)$ . Тогда для идеального газа  $C = C_V + P \cdot dV/dT$ , причем надо  $V$  выразить только через  $T$ . С учетом процесса и уравнения состояния  $V^2 = NkTV_0/P_0$ ,  $2VdV/dT = NkV_0/P_0$ ,  $PdV/dT = NkV_0P/2P_0V = Nk/2$ . Тогда  $C = C_V + Nk/2$ , а для одного моля  $C_V + R/2$ . Эта теплоемкость не имеет специального названия.

На изотерме тепло поглощается, а  $\Delta T = 0$ . Поэтому для процессов, близких к изотерме, теплоемкость стремится к  $\pm\infty$ .

### 3.3 Адиабатический процесс

Важен такой процесс, когда  $\Delta Q = 0$  (нет притока тепла). Этого можно добиться различными теплоизоляторами, а процесс называется **адиабатическим**<sup>3</sup>. Можно также сказать, что теплоемкость при адиабатическом процессе равна нулю.

Записываем для идеального газа  $dQ = C_V dT + PdV = 0$ ,  $\Rightarrow C_V d(PV)/R + PdV = 0 \Rightarrow (R/C_V + 1)PdV = -VdP$ , откуда  $dP/P = -(R/C_V + 1) \cdot dV/V$ . Считая с некоторым приближением  $C_V$  постоянной, можем проинтегрировать с обеих сторон:

$$\ln(P/P_0) = -(R/C_V + 1) \cdot \ln(V/V_0), \quad P/P_0 = (V/V_0)^{-(R/C_V + 1)}.$$

Последнее равенство пишут еще в виде

$$PV^\gamma = \text{const},$$

и называют (чаще всего) уравнением адиабаты. Величина  $\gamma = (C_V + R)/C_V = C_P/C_V$  называется **показателем адиабаты**. Так как  $C_V = sR/2$ , где  $s$  – число степеней свободы молекулы, то  $\gamma = (s + 2)/s = 1 + 2/s$ . Для воздуха при нормальных условиях  $s \approx 5$ , так что  $\gamma = 1,4$ . Уравнения адиабаты, выраженные через другие переменные:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad P/T^{\gamma/(\gamma-1)} = \text{const}.$$

Полезно выразить энергию газа через  $P, V$ :  $sNkT/2 = sPV/2 = PV/(\gamma - 1)$ . То же получим, считая работу по адиабате:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma \left( \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[ \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right].$$

<sup>2</sup>Таблица теплоемкостей  $C_V$  в п. 2.2 в действительности получена из  $C_P$  вычитанием  $R$ .

<sup>3</sup>От греч. *αδιαβατος* – непроницаемый (в смысле, что не переходит тепло).



или

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} - \frac{P_2 V_2}{\gamma - 1},$$

то есть работа равна разности внутренних энергий. Если газ расширяется от  $P, V$  до бесконечного объема, то как раз вся энергия  $PV/(\gamma - 1)$  израсходуется на работу над внешними силами. Примерно такова ситуация при выстреле из ружья.

На  $P$ – $V$  диаграмме адиабата  $S$  круче изотермы  $T$ , проходящей через ту же точку (рис. 3.2). Для газа это видно из формул ( $\gamma > 1$ ), а для других веществ следует из того, что при расширении производится работа в отсутствие притока тепла. Ясно, что вещество при этом будет охлаждаться, то есть изображающая точка переходит на более низкие изотермы<sup>4</sup>.

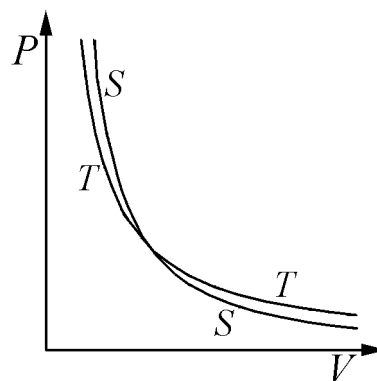


Рис. 3.2.

Еще один смысл, постепенно усвоенный словом «адиабатический», можно передать как «медленный, осторожный». Например, расширение газа надо проводить достаточно медленно, чтобы все время газ был в равновесии. Обратный предельный случай – расширение газа в пустоту при мгновенном выдергивании перегородки. Тогда газ, заполнявший часть сосуда, распространится на весь объем, не совершая никакой работы. Энергия будет постоянна, а после установления равновесия температура будет равна начальной. При быстром сжатии пойдет ударная волна и газ нагреется сильнее, чем положено по адиабате. Адиабатическим будет процесс, медленный по сравнению с движением молекул. Поскольку их скорости  $V_T \sim 1$  км/с, условие адиабатичности скорее трудно нарушить. (В то же время нельзя проводить процесс слишком медленно, иначе даже при хорошей теплоизоляции успеет пройти теплообмен. Практически важные скорости процессов в технике позволяют довольно точно выполнить оба условия адиабатичности).

Насколько важно для этих выводов уравнение состояния? Для фотонного газа изотерма совпадает с изобарой, так как давление зависит только от температуры,  $P \sim T^4$ . Энергия  $E = 3PV$ , так что показатель адиабаты  $\gamma = 4/3$ . Выполняется уравнение адиабаты  $PV^{4/3} = \text{const}$ , то есть адиабата действительно круче изотермы. Однако  $\gamma$  здесь уже не имеет смысла отношения  $C_P/C_V$ , так как  $C_P$  вообще не определена. Не так просто сделать и адиабатический сосуд для фотонного газа. Если просто взять посуду с зеркальными стенками, при расширении нарушится равновесие по направлениям. Надо еще поместить внутрь маленькую крупинку любого вещества, через которую невзаимодействующие фотоны придут в равновесие.

Важные кривые выделяются постоянством какого-то параметра ( $V, T, P$ ). На адиабате, оказывается, постоянна **энтропия**. Подробнее с ней мы познакомимся позже, в п. 3.6. Пока только ясно, что для газа это какая-то функция от  $PV^\gamma$ .

<sup>4</sup>В редких (аномальных) случаях это правило может нарушаться. Например, вода в диапазоне от 0 до 4 °С уменьшает свою температуру при сжатии.

### 3.4 Тепловые машины. Работа и кпд цикла

Возможность получать работу из тепла заманчива тем, что источников непосредственно работы либо механической энергии в природе мало. Зато имеются еще порядочные запасы тепловой энергии в виде залежей каменного угля, нефти, урана и т.д. И вообще мы живем в море тепловой энергии.

Классический вариант тепловой машины работает циклически. Рабочее тело, например газ, при помощи которого мы извлекаем работу из тепла, переданного термостатом, должно возвращаться в исходное состояние. Иначе после каждого расширения машину придется менять. Расширившийся газ придется сжать снова, на что придется уже затратить некоторую работу. Суммарная работа цикла – алгебраическая сумма работ расширения и сжатия, то есть разность абсолютных величин. Очевидно, графически она выражается площадью цикла на  $P - V$  диаграмме.

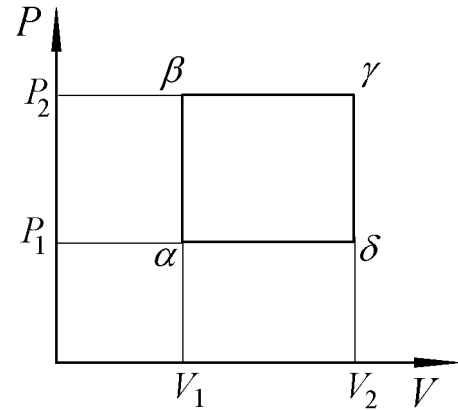


Рис. 3.3.

Например, для цикла прямоугольной формы (конечно, не единственно возможной)  $A = P_2 \cdot (V_2 - V_1) - P_1 \cdot (V_2 - V_1) = (P_2 - P_1) \cdot (V_2 - V_1)$  (рис. 3.3).

Коэффициент полезного действия, сокращенно кпд, определяет качество цикла. Есть стойкое заблуждение – определять кпд как отношение полезной работы  $A$  к некоторой «совершенной», в нашем примере делят на  $P_2 \cdot (V_2 - V_1)$ . Это было бы правильно в воображаемом мире, где полно запасов готовой работы и надо только часть ее выкинуть на помойку, а остаток назвать полезной. На самом же деле тепловая машина не выбрасывает уже имеющуюся работу, а делает ее из тепла. Поэтому делить надо не на «совершенную» работу, а на полученное телом за цикл тепло  $Q_h$ :

$$\eta = \frac{A}{Q_h}.$$

В прямоугольном цикле требуется нагревать газ на участках  $\alpha - \beta$  и  $\beta - \gamma$ , иначе он не станет расширяться. Поглощенное тепло  $Q_h$  есть сумма  $Q_{\alpha\beta} = E_\beta - E_\alpha = C_V \cdot (T_\beta - T_\alpha)$  и  $Q_{\beta\gamma} = E_\gamma - E_\beta + \Delta A_{\beta\gamma} = C_V \cdot (T_\gamma - T_\beta) + P_2 \cdot (V_2 - V_1) = C_P \cdot (T_\gamma - T_\beta)$ . Видно, что работа  $P_2 \cdot (V_2 - V_1) = R(T_\gamma - T_\beta)$  – это далеко не преобладающая часть знаменателя. Если все выразить через температуры,  $PV = RT$ ,

$$\eta = \frac{A}{Q_{\alpha\beta} + Q_{\beta\gamma}} = \frac{R(T_\gamma - T_\beta - T_\delta + T_\alpha)}{C_V(T_\gamma - T_\alpha) + R \cdot (T_\gamma - T_\beta)}.$$

Для идеального газа, имеющего  $C_V = 5R/2$ , возьмем для простоты квадратный цикл  $T_\alpha = 1$ ,  $T_\beta = T_\delta = 2$ ,  $T_\gamma = 4$ , выйдет  $2/19 \approx 0,105$ .

По крайней мере, надо иметь **нагреватель** с температурой не менее  $T_\gamma$  – максимальной за цикл. Это вторая деталь тепловой машины, не считая цилиндра с рабочим телом. Но на участке  $\gamma\delta\alpha$  надо охлаждать газ, иначе он может пойти не по изохоре и

изобаре, а ближе к какой-нибудь адиабате. Третий необходимый элемент – **холодильник**, причем его температура должна быть не более минимальной  $T_\alpha$ . Нагреватель и холодильник полезно представлять себе в виде массивных тел с большой теплоемкостью – **термостатов** (рис. 3.4).

Так как  $\Delta Q = \Delta E + \Delta A$ , то полное тепло, переданное рабочему телу за цикл, равно работе цикла: энергия при возвращении в исходную точку не меняется. Следовательно, работа цикла равна разности теплоты  $Q_h$ , полученной от нагревателя, и теплоты  $Q_c$ , переданной холодильнику:

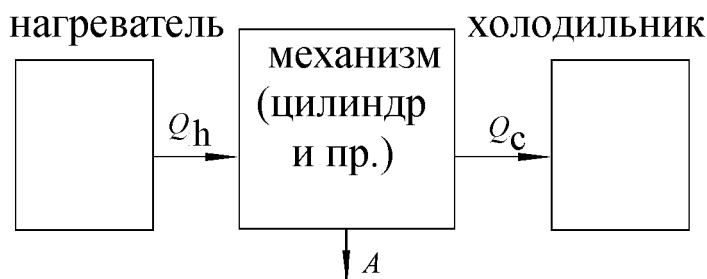


Рис. 3.4.

$$A = Q_h - Q_c, \quad \eta = \frac{A}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}.$$

Тепловая машина работает на том, что ухитряется отдать холодильнику меньше тепла, чем получено от нагревателя. И тепло, и работа не являются функциями состояния – их изменение при перемещении точки на диаграмме зависит не только от начального и конечного состояний, но и от пути. Поэтому и удается в результате цикла получать работу – пути  $\alpha\beta\gamma$  и  $\gamma\delta\alpha$  разные. Энергия же – функция состояния, и изменение ее зависит от начального и конечного состояний, но не от пути.

Примерно так, как описано, работает паровая машина. Но бывают и другие двигатели, в которых постоянно сменяется рабочее тело. Например, двигатель внутреннего сгорания, ружье. В двигателе автомобиля воздух, смешанный с бензином, воспламеняется примерно при постоянном объеме. Затем происходит расширение примерно по адиабате с совершением работы. Далее выбрасываются продукты сгорания (выхлоп) и давление падает. Наконец, забирается чистый воздух и сжимается по адиабате до момента впрыска топлива. Обменом рабочего тела с хорошей точностью можно пренебречь, представляя себе рост давления при сгорании смеси как результат контакта с горячим нагревателем, а выхлоп – как действие холодильника. Тогда для реального двигателя разумным приближением (что касается кпд) будет **цикл Отто** из двух изохор и двух адиабат с постоянным количеством газа. Работать же этот воображаемый цикл будет, конечно, медленнее, потому что теплообмен вообще медленный процесс. В котле паровой машины тепло нагревателя (топки) передается через множество трубок.

Казалось бы, от холодильника один вред. Приходится отдавать ему тепло, отчего уменьшается кпд. Нельзя ли обойтись без холодильника, с одним тепловым резервуаром? Например, источником тепла мог бы быть мировой океан. В нем очень много энергии; если научиться превращать ее в работу, то малое охлаждение океана обеспечило бы все наши потребности. А поскольку вся полученная работа в конце концов идет в тепло, то и охлаждения в целом не происходило бы, кроме, быть может, мест, где расположены электростанции. Это выглядит слишком хорошо, чтобы происходить

на самом деле. В следующем параграфе проблема обсуждается подробнее.

### 3.5 Цикл Карно. Второй закон термодинамики

Цикл из изобар и изохор имеет невысокий кпд. Естественно задуматься, существует ли наилучший (в смысле кпд) цикл? Оказывается, это – **цикл Карно**, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 3.5).

Сначала разберем случай идеального газа. Две изотермы соответствуют температурам нагревателя  $T_h$  (heater) и холодильника  $T_c$  (cooler). Свяжем эти изотермы адиабатами и найдем кпд такого цикла.

На каждом участке производится работа, всего участков 4. Проще вычислять тепло, которое присутствует только на двух изотермах (и все равно понадобится для кпд). Для идеального газа энергия вдоль изотермы постоянна, и тепло равно произведенной работе. На изотерме 2–3  $Q_h = RT_h \cdot \ln(V_3/V_2)$  (получено от нагревателя); на изотерме 1–4  $Q_c = RT_c \cdot \ln(V_4/V_1)$  (отдано холодильнику). Поскольку точки 3–4 и 1–2 связаны адиабатами, то  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ ,  $(T_h/T_c)^{1/(\gamma-1)} = V_4/V_3 = V_1/V_2$ . Отсюда видно, что  $(V_3/V_2)$  и  $(V_4/V_1)$  одинаковы. Действительно, отношение этих дробей будет  $(V_3V_1/V_2V_4) = 1$  из уравнений адиабат. Тогда кпд  $\eta = (Q_h - Q_c)/Q_h$  дается удивительно простым выражением:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Сравним этот коэффициент с полученным в предыдущем параграфе для «прямоугольного» цикла. Если взять те же нагреватель и холодильник,  $T_h = 4$ ,  $T_c = 1$ , то получим  $\eta = 0,75$  вместо прежнего 0,105. Может, это случайность? Докажите в качестве упражнения, что кпд цикла Карно всегда больше, чем у прямоугольного цикла на  $P - V$  диаграмме, если максимальные и минимальные температуры совпадают. (Указание: усилить неравенство, увеличив «прямоугольный» кпд путем выбрасывания из знаменателя слагаемого  $C_V(T_\gamma - T_\alpha)$ ).

Обратим внимание, что кпд цикла Карно не содержит характеристик газа (вроде молекулярного веса или теплоемкостей). Теперь покажем, что кпд цикла Карно вообще **не зависит от рабочего тела**. Рассмотрим две тепловые машины, работающие между одними и теми же нагревателем и холодильником. Первая машина М использует произвольное рабочее тело, хотя бы воду. Она забирает у нагревателя тепло  $Q_h$ , передает холодильнику  $Q_c = Q_h \cdot (1 - \eta)$  и производит работу  $A = Q_h \cdot \eta$ . Коэффициента  $\eta$  мы пока не знаем (рис. 3.6).

Вторая тепловая машина работает на идеальном газе. Ее включим наоборот – будем использовать работу, произведенную первой машиной, чтобы забирать тепло  $Q'_c$  у

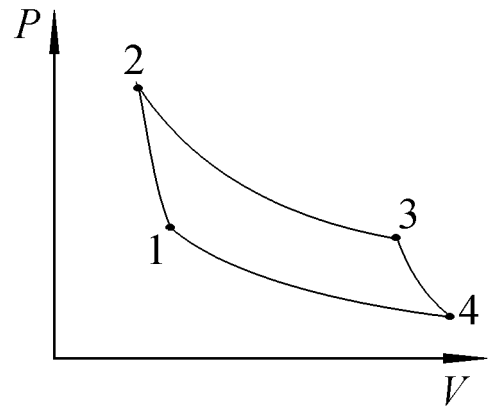


Рис. 3.5.

холодильника и передавать  $Q'_h$  нагревателю. Так работает домашний холодильник. Он включен в розетку, мотор крутится (работа), рабочее тело отбирает тепло из морозилки и рассеивает его в комнате. Говорят, что при обратном включении тепловой машины получается тепловой насос (Т.Н. на рис. 3.6), который гонит тепло в обратном направлении. Точно так же механический насос качает воду снизу вверх; если же вода течет вниз, можно крутить колесо и получать работу. Лучше использовать именно название «тепловой насос», а не «холодильник», чтобы не путать с деталью целую машину.

Отметим, что цикл Карно полностью обратим. По нему можно двигаться против часовой стрелки с тем же успехом. Если не торопиться, то медленная передача тепла на изотерме возможна при ничтожных перепадах температур, так что температуру рабочего тела при контакте с нагревателем просто можно считать равной  $T_h$ , при контакте с холодильником  $T_c$ . На адиабатах вообще направление не играет роли. Поэтому отношение  $A/Q'_h = \eta_0 = (1 - T_c/T_h)$ , это мы выяснили для идеального газа.

Допустим, что кпд  $\eta$  для неизвестного рабочего тела больше, чем  $\eta_0$  для идеального газа. Например,  $\eta = 0,75$ ,  $\eta_0 = 0,5$ . Пусть машина получает от нагревателя 4 калории тепла. Из них 3 она превратит в работу, 1 отдаст холодильнику. Тепловой насос, имея на входе 3 калории работы, перекачает в нагреватель  $3/0,5 = 6$  калорий тепла, сделанных из этих 3, и еще 3, взятых из холодильника. Разумеется, первый закон термодинамики действует для обоих устройств. В результате всей операции из холодильника изъято 2 калории, которые переданы нагревателю. Больше ничего в природе не изменилось. Можно поместить обе машины в непрозрачный корпус – «черный ящик», который будет делать такую странную операцию.

В природе тепло само не идет от горячего тела к холодному. Тепловой насос, потребляя внешнюю работу, может инвертировать поток тепла. Но может ли быть устройство, которое действует как тепловой насос, но ничего не потребляет? Если может, то возьмем нагреватель и холодильник вначале одной температуры, хотя бы Черное и Средиземное моря. Если гнать тепло из холодильника к нагревателю, то постепенно нагреватель станет горячим, а холодильник, как ему и положено, холодным. Теперь включим между ними простую тепловую машину. Она будет забирать тепло у нагревателя, часть возвращать холодильнику и остаток превращать в полезную работу. Это просто способ использовать тепловую энергию одного источника.

Тепловая машина, способная работать без холодильника, называется **вечным двигателем второго рода**. Как видим, одна из возможностей сделать такой двигатель – сначала изготовить устройство, способное гнать тепло от холодного тела к горячему без

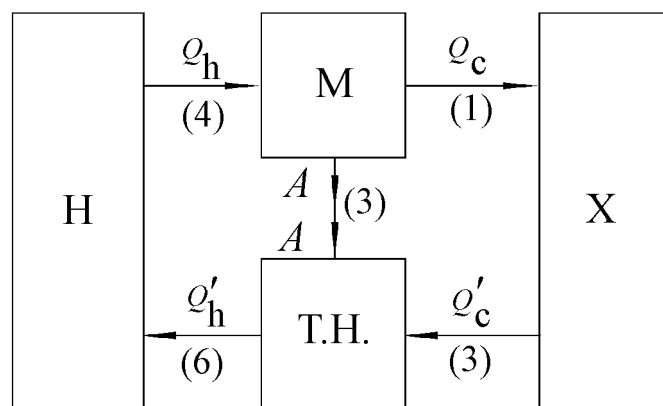


Рис. 3.6.

каких-либо других изменений в природе. Вечный двигатель второго рода не нарушает закона сохранения энергии, в отличие от уже знакомых из механики вечных двигателей первого рода. Опыт показывает, что сделать вечный двигатель второго рода не проще, чем первого, и пока это никому не удалось.

Примерно с такой же уверенностью, как закон сохранения энергии, можно считать установленным **второй закон термодинамики**. Его можно сформулировать как принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода или как невозможность перехода тепла от холодного тела к горячему без затрат работы.

Вернемся к двум машинам, использующим цикл Карно. Если КПД машины с произвольным рабочим телом больше, чем у машины на идеальном газе, то можно построить вечный двигатель второго рода, обратив поток тепла. Поэтому должно выполняться неравенство  $\eta \leq \eta_0$ .

Теперь, включив машины в обратном порядке – газовую как двигатель, а произвольную как тепловой насос – такими же рассуждениями получим неравенство:  $\eta_0 \geq \eta$ .

Следовательно, КПД машин равны, и для **любого** рабочего тела при цикле Карно

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Теперь рассмотрим произвольный цикл. Он имеет максимальную и минимальную температуры. Если цикл Карно работает между этими температурами, то КПД такого цикла Карно всегда выше.

Действительно, разрежем мысленно произвольный цикл близко расположенными адиабатами на множество узких циклов (рис. 3.7). Совокупность машин, работающих по этим циклам, эквивалентна одной, работающей по исходному. Работа (площадь) цикла складывается из площадей «полосок», теплота тоже суммируется, а работы на встречных адиабатах компенсируются. Но каждый из малых циклов – практически цикл Карно, так как температуры на участках теплообмена почти постоянны. Его КПД, как правило, меньше, чем у описанного цикла Карно, так как меньше отношение температур. КПД

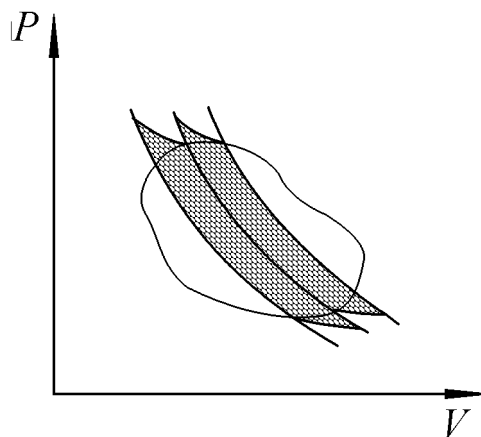


Рис. 3.7.

всего цикла, как некоторое среднее от элементарных КПД, тоже будет меньше. Практически же цикл Карно неудобен из-за медленности теплопередачи на изотерме. В технике мирятся с меньшим КПД, если двигатель обеспечивает заданную мощность. Для грубой (возможно, завышенной раза в полтора) оценки КПД реального двигателя можно пользоваться формулой для цикла Карно. Для автомобиля максимальная температура  $\approx 1000$  °К, минимальная  $\approx 400$  °К,  $\eta \sim 1 - 400/1000 \approx 0,6$  (реально – от 0,3 до 0,4).

*Упражнение.* Найдите КПД цикла Отто (две изохоры и две адиабаты). Сравните с КПД соответствующего цикла Карно при разумных  $T_h$  и  $T_c$ .

Цикл Карно – единственный обратимый цикл между **двумя** тепловыми резервуарами. Можно сделать обратимым произвольный цикл<sup>5</sup>, если запастись множеством нагревателей и холодильников с различными температурами, чтобы теплообмен происходил примерно при равенстве температур рабочего тела и текущего термостата.

Ограничение, которое накладывает термодинамика на КПД, гораздо серьезнее, чем в механике. Видно, что механика сравнительно более примитивный и менее интересный раздел физики.

Цикл Карно позволяет установить абсолютную температурную шкалу. Например, задаем температуру кипения воды  $T_0$ . Отбираем у кипящей воды известное тепло  $Q_0$  и измеряем другое тепло  $Q$ , передаваемое телу при интересующей нас температуре  $T$  посредством цикла Карно (или разность  $Q_0 - Q$  – работу цикла). Искомая температура будет  $T = T_0 Q / Q_0$ , независимо от рабочего тела.

### 3.6 Энтропия\*

Многие рассуждения можно заметно сократить, введя новое понятие – **энтропии**. Мы отмечали, что тепло  $\Delta Q$  зависит от процесса. Например, для идеального газа

$$\Delta Q = C_V \Delta T + P \Delta V = C_V \Delta T + NkT \Delta V / V.$$

Если разделить на  $T$ , получим  $\Delta Q / T = C_V \Delta T / T + Nk \Delta V / V$  или

$$dQ / T = C_V dT / T + Nk dV / V.$$

В правой части слагаемые теперь зависят только от  $T$  либо только от  $V$ . Значит, теперь правая часть интегрируется. Если обозначить

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

то для идеального газа  $S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2 / T_1) + Nk \ln(V_2 / V_1)$ . Можно записать  $S = C_V \ln(PV^\gamma / Nk) (+ \text{const})$ . Это и есть энтропия. В отличие от тепла, она – функция состояния, и ее изменение не зависит от пути, а только от начальной и конечной точки. Для идеального газа это уже ясно. Чтобы перейти к произвольному веществу, рассмотрим цикл Карно. Для него  $Q_c = Q_h(1 - \eta) = Q_h \cdot T_c / T_h$ . Получаем  $Q_h / T_h = Q_c / T_c$ .

Рабочее тело берет  $Q_h$  у нагревателя и отдает  $Q_c$  холодильнику, значит для него суммарный прирост энтропии равен 0 в круговом процессе. Другие циклы сводятся к циклу Карно, как в предыдущем параграфе, значит для них также  $\sum \Delta Q / T = 0$  или  $\oint dQ / T = 0$  по любому замкнутому контуру. Это равносильно тому, что в незамкнутом процессе такая сумма не зависит от пути. Значит, для любого вещества энтропия, определенная как сумма  $\Delta Q / T$  или  $\int dQ / T$ , будет функцией состояния (в том же смысле, как потенциальная энергия в механике – с точностью до константы или начала отсчета). У каждого вещества задается стандартное состояние, от которого отсчитывается энтропия, приводимая в справочниках. Для определения изменений энтропии нужен калориметр и термометр.

Тепло  $\Delta Q = T \Delta S$ . Уже отсюда видна польза от энтропии. Как работа – это площадь на  $P - V$  диаграмме, так тепло выражается площадью на  $T - S$  диаграмме. Далее, на  $T - S$  диаграмме цикл Карно представляет собой прямоугольник: две изотермы и две адиабаты, на

<sup>5</sup>Например, прямоугольник на  $P - V$  диаграмме

которых  $\Delta Q = 0$  и, значит,  $\Delta S = 0$  (рис. 3.8). Площадь этого прямоугольника, как и любого цикла на  $T-S$  диаграмме, тоже равна работе цикла, так как  $\Delta Q = \Delta E + \Delta A$ , а по замкнутому контуру  $\Delta E = 0$ . КПД как раз здесь будет отношением площадей  $\alpha\beta\gamma\delta$  и  $S_1\beta\gamma S_2$  – разности теплот к теплу, полученному от нагревателя.

*Упражнение.* Показать оптимальность цикла Карно, пользуясь  $T-S$  диаграммой.

Изменения энтропии прямо связаны с «качеством» цикла. При двух тепловых резервуарах цикл Карно – наилучший. Учтем полное изменение энтропии (всей Вселенной): нагреватель теряет  $Q_h/T_h$ , холодильник приобретет  $Q_c/T_c$ , у рабочего тела за цикл изменение энтропии нулевое. В сумме будет  $\Delta S = -Q_h/T_h + Q_c/T_c = 0$ , как мы видели выше. Другой предельный случай – самый плохой цикл, состоящий в передаче тепла  $Q$  от нагревателя к холодильнику безо всякой работы:  $\Delta S = -Q/T_h + Q/T_c > 0$ , так как  $T_h > T_c$ . В неравновесном процессе энтропия растет. Для промежуточных циклов будет промежуточное значение, так как при передаче тепла от нагревателя рабочему телу с меньшей температурой энтропия будет расти. Только при дифференциально малой разности температур – на изотерме – теплопередача происходит обратимо, равновесно, без роста энтропии. Если бы тепло могло идти от холодного тела к горячему, тогда бы энтропия уменьшалась (при  $Q < 0$  в нашем примере).

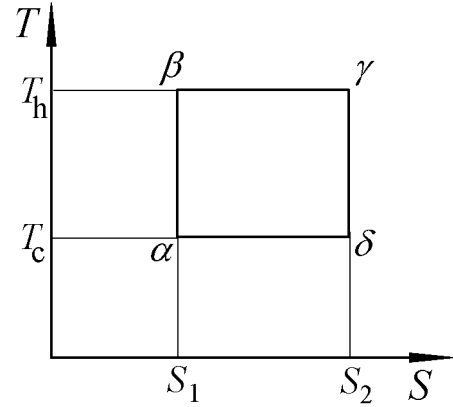


Рис. 3.8.

Аналогично, представим себе газ, заполняющий половину сосуда. Он стремится заполнить весь сосуд. Изменение энтропии в таком неравновесном процессе определяется увеличением доступного объема, так как энергия и температура при расширении в вакуум не изменятся. Тогда  $\Delta S = Nk \ln(V_2/V_1) = Nk \ln 2$ . Если же газ расширяется медленно, адиабатически, совершая работу над внешней средой, то  $\Delta S = 0$  по свойству адиабаты, да и из формулы это видно ( $PV^\gamma = \text{const}$ ). Можно сказать, что рост энтропии – это нехорошо. Если энтропия растет, теряется полезная работа. Опять-таки, если бы газ сам собрался в половине сосуда,  $V_2/V_1 < 1$ , то энтропия уменьшилась бы.

Можно сформулировать второй закон термодинамики и так: **энтропия замкнутой системы не может уменьшаться**. Вот если тепло пойдет от холодильника к нагревателю или вместо расширения газ сам сожмется, тогда закон будет опровергнут и энтропия уменьшится. Отдать энтропию можно только «наружу», но появиться она вполне может и «внутри». Раз возникнув, энтропия уже никуда не пропадает, совсем как какое-нибудь министерство.

Энтропию можно истолковать и статистически. Каждая из молекул в сосуде может находиться в любой половине с одинаковой вероятностью. Число способов разместить одну молекулу в двух половинах вдвое больше, чем в одной. Для двух молекул есть четыре способа размещения во всем сосуде против одного в половинке. Для  $N$  молекул вероятность занимать весь объем превышает вероятность нахождения их всех в одной из половин в  $2^N$  раз. Если определить «статистическую» энтропию как  $S_{st} = k \cdot \ln(W)$ , где  $W$  – это число способов осуществления состояния, пропорциональное его вероятности, то изменение  $S_{st}$  при разлете газа в пустоту и будет  $k \cdot \ln(2^N) = Nk \ln 2$ . Больцман продемонстрировал совпадение термодинамической и статистической энтропий, на первый взгляд совершенно разных по своей природе.



Энтропию можно понимать как меру беспорядка, если сопоставить, например, упорядоченное состояние с молекулами, занимающими половину комнаты, с менее упорядоченным, когда они могут гулять по всему помещению. Конечно, возможны отклонения от полного равновесия – **флуктуации**. Поэтому энтропия постоянно колеблется вокруг равновесного значения. В макроскопических телах эти колебания очень малы.

Остается упомянуть еще проблему тепловой смерти Вселенной. Рост энтропии сопровождается теплообменом и вообще установлением равновесия. Со временем звезды должны погаснуть, энергия равномерно размазаться и всякая активность – прекратиться. Мы тоже, как тепловые машины, действуем за счет разности температур, создаваемой Солнцем. Естественно, одни философы не могли стерпеть такой перспективы, тогда как другим она очень понравилась. Для нас со времени постановки (Клаузиус) добавляется еще наблюдение, что Вселенная идет не совсем к тепловой смерти, а как бы не наоборот. Из практически однородного состояния вскоре после Большого взрыва получились галактики, звезды, люди и пр. Кроме рассеяния, идет и явная самоорганизация. Это утешает, впрочем, и сейчас по поводу тепловой смерти существуют разные мнения.

### 3.7 Демон Максвелла\*

Второй закон термодинамики заслуживает дополнительного внимания. Подобно множеству вечных двигателей первого рода, конструировались умозрительно двигатели второго рода. Наиболее известен демон Максвелла (Дж.К. Максвелл, 1871). Представим себе маленькое существо, способное видеть отдельные молекулы и управлять ими. Оно могло бы нарушить второй закон термодинамики, то есть создавать и поддерживать разность температур, не совершая никакой работы.

Пусть есть сосуд с газом, разделенный перегородкой на две части. В перегородке имеется небольшое отверстие, закрытое дверцей, которой и может управлять демон. Определяя координаты и скорости молекул, он будет, открывая дверцу, пропускать, скажем, в левую часть сосуда молекулы со скоростями выше средней, а в правую – со скоростями ниже средней. Через некоторое время средняя кинетическая энергия молекул, а, следовательно, и температура в левой части повысится, а в правой – понизится. Эту разность температур можно использовать для производства механической работы. Еще проще создавать разность давлений, пропуская больше молекул в левую половину. Тогда нет необходимости различать молекулы по скоростям (энергиям). Достаточно пропускать больше молекул справа налево. Тогда давление слева станет выше, чем в правой части сосуда, а разность давлений легко превратить в работу.

Простейшим устройством, вроде бы соответствующим замыслу, является клапан с пружинкой (рис. 3.9). Молекулы, двигающиеся справа, могут открыть клапан и проникнуть в левую часть сосуда, а молекулы, подлетающие слева, отскакивают назад. Однако, для того, чтобы отдельные молекулы смогли открыть клапан, он должен быть очень легким, а пружинка очень слабой. Кроме того, подвергаясь ударам молекул, дверца должна приобрести ту же температуру, что и газ

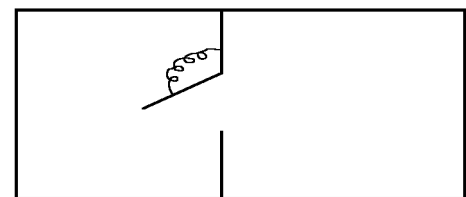


Рис. 3.9.

и, следовательно, участвовать в тепловом хаотическом движении. Клапан будет хаотически

дрожать, открываясь вне зависимости от того, с какой стороны в данный момент к нему подлетает частица. В среднем потоки молекул из каждой части объема в другую будут равны, и устройство, как «нарушитель» второго закона термодинамики, не будет работать.

Однако приведенный пример не вполне отвечает идее Максвелла: демон не «видит» молекул. Не задаваясь вопросом, как выполнен «умный» демон, представим себе устройство, которое может определять место и энергию молекулы и поступать в соответствии с получаемой информацией.

С появлением квантовой механики стали считать, что сам процесс измерения уже требует ненулевой энергии. Так, для определения положения частицы с помощью электромагнитного излучения ее нужно осветить хотя бы одним фотоном с некоторой энергией  $e = \hbar\omega$ . При этом в газе молекул при данной температуре  $T$  уже присутствует равновесное излучение, в котором характерная энергия фотонов порядка  $kT$ . Для локализации частиц придется использовать фотоны с большей энергией, чтобы выделить их на фоне тепловых. Следовательно, нужен нагреватель с большей температурой.

Позднее были предложены устройства, не нуждающиеся в фотонах. В поисках наиболее простой и физически прозрачной модели демона Максвелла в 1929 г. был изобретен двигатель Сцилларда (рис. 3.10). Цилиндр имеет подвижную перегородку, которая может разделять его на две половины. С двух сторон объем сосуда ограничен подвижными поршнями. В объеме летает одна-единственная молекула «газа». Как видим, такой двигатель сделать трудно, но зато он удобнее для анализа. Любой демон Максвелла должен извлекать работу из флуктуаций; в двигателе Сцилларда флуктуации как раз максимальны.

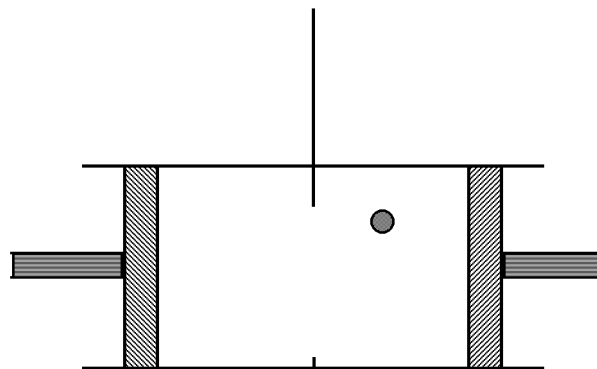


Рис. 3.10.

В исходном состоянии перегородка вынута, молекула свободно путешествует по всему объему. Следующий шаг – вдвигание перегородки. При этом молекула будет поймана в одной из половин, хотя бы в левой. Тогда придвигаем поршень справа к перегородке. Нам удалось сжать рабочий объем вдвое без каких-либо затрат работы.

Теперь вынимаем перегородку. При изотермическом расширении до исходного состояния наша молекула произведет  $kT \cdot \ln 2 = 0,69 \cdot kT$  работы, взятой из окружающей среды (термостата, который поддерживает постоянную температуру стенок цилиндра). Но сразу возникает возражение: как мы узнаем, какой объем следует сжать? Можно ли детектировать молекулу без посторонних источников света?

Теперь вынимаем перегородку. При изотермическом расширении до исходного состояния наша молекула произведет  $kT \cdot \ln 2 = 0,69 \cdot kT$  работы, взятой из окружающей среды (термостата, который поддерживает постоянную температуру стенок цилиндра). Но сразу возникает возражение: как мы узнаем, какой объем следует сжать? Можно ли детектировать молекулу без посторонних источников света?

Двигатель Сцилларда отличается как раз способностью работать «в темноте». Будем всегда сначала задвигать правый поршень. Если внутри правой половины цилиндра есть молекула, ее «давление» при сжатии вырастет, и мы почувствуем сопротивление. Тогда надо вернуть правый поршень на место обратимым образом и задвинуть левый. Если же сопротивление не возникнет, сжатие правой половины будет успешным<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>Более сложная процедура описана в статье Ч.Беннета "Демоны, двигатели и второе начало термодинамики журнал "В мире науки 1988, №1 . Материалы статьи использованы в этом параграфе.

Сциллард предполагал, что необратимость в его двигателе связана с процессом измерения. Принципиальный шаг – необходимость освещения, то есть присутствия второго, более горячего источника – был сделан Беннетом, Ландауэром, Зуреком и др. сравнительно недавно (1980-е годы). Но тогда снова возникает беспокойство из-за нарушения второго закона термодинамики. Те же авторы предложили новый, «информационный» подход к проблеме.

Демон, или компьютер, управляющий машиной Сцилларда, все же определяет, где на каждом этапе находится молекула. Эта информация помещается в память демона. Если она не стирается, то демон помнит не только данную конфигурацию, но и все предыдущие, возникшие с момента запуска двигателя. Со временем любая память переполнится, и записывать информацию будет некуда. Такая система будет вечным двигателем второго рода не в большей степени, чем часы с пружиной или батареей, работающие до истощения источника энергии, будут вечным двигателем первого рода.

Казалось бы, выход прост: надо стирать информацию о прошлых циклах. Оказывается, что стирание информации как раз и вносит необратимость. Исчезновение информации ведет к затрате работы! В современном компьютере оперативная память построена на маленьких конденсаторах. При разряде конденсатора запасенная в нем энергия, которая должна превышать  $kT$  – уровень флуктуаций, перейдет в тепло. Независимо от конструкции запоминающего устройства, занесение в ячейки памяти нулей выделяет одно из возможных состояний ячейки и как бы сжимает информацию. Для этого приходится повысить энтропию окружающей среды.

Распространение компьютеров и информационный взрыв привели к пониманию того, что лишняя информация может быть не только бесполезна, но и вредна. Как любой мусор, она порождает проблему уборки. Разумеется, реально потери такого рода пока что ничтожны в любом настоящем компьютере. Если вечным двигателем попытается управлять человек, его мозг будет нагреваться очень слабо по сравнению с обычным тепловыделением при метаболизме. Но важно, что могут существовать термодинамические ограничения на вычислительные процессы.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.

## Глава 4

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ

### 4.1 Потенциальная энергия молекул. Фазовые переходы

Молекулы и атомы – это электрические системы, сделанные из положительных и отрицательных зарядов. Суммарный заряд нулевой, поэтому на больших расстояниях молекулы практически не взаимодействуют. Но на расстояниях, сравнимых с размерами молекул, играет роль конфигурация ядер и электронов, и взаимодействие появляется.

Как правило, потенциальная энергия взаимодействия отрицательна на «средних» расстояниях, что соответствует притяжению (рис. 4.1). В результате практически все вещества могут существовать в виде конденсированных фаз – жидкой и твердой (твердых бывает несколько). На малых расстояниях потенциальная энергия положительна и велика. С этим связано сравнительное постоянство плотности конденсированных фаз (несжимаемость). Частицы взаимодействуют не обязательно попарно, но более сложные взаимные влияния не вносят качественных изменений.

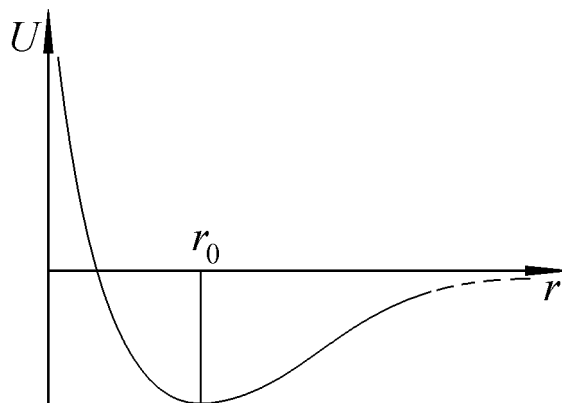


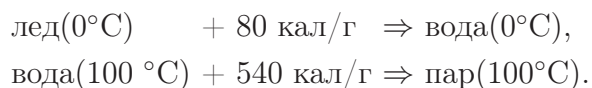
Рис. 4.1.

Оценим характерную потенциальную энергию в минимуме кривой. Если чайник нагревается за 10 мин, то энергия воды возрастает на  $1 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град}) \cdot 80 \text{ град} = 80 \text{ кал}/\text{г} = 3,2 \cdot 10^9 \text{ эрг}/\text{г}$ . Если продолжать нагревание, вода выкипит примерно за час, когда на грамм придется  $480 \text{ кал} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ эрг}$ , а на молекулу  $\varepsilon = 2 \cdot 10^{10} \cdot 18/6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ . Столько надо затратить для отрыва каждой молекулы от остальной воды. Сила взаимодействия будет порядка  $\varepsilon/(1\text{Å}) \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ дин}$ . Это, конечно, величины малые, но они ведь на каждую молекулу. Точное значение теплоты испарения воды  $540 \text{ кал}/\text{г}$  близко к нашей оценке.

Сравним энергию  $\varepsilon$  с энергией теплового движения  $kT$ . При нормальной температуре  $kT = 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 4 \cdot 10^{-14}$  эрг примерно на порядок меньше  $\varepsilon$ . Ясно, что если  $kT$  станет сравнимо с  $\varepsilon$  или больше, то вряд ли молекулы смогут собираться в одно целое – тепловое движение приведет к распаду тела.

С другой стороны,  $\varepsilon$  должна быть меньше характерной энергии химической связи. Это следует из того, что молекулы при образовании жидкости или твердого тела, в общем, сохраняют свой суверенитет. Жидкая вода все равно  $\text{H}_2\text{O}$ . Вступая же в соединения, они обмениваются электронами, то есть происходит более серьезное взаимодействие. Химическую энергию можно оценить, взглянув на батарейку, извлекающую электричество именно из химических реакций. Напряжение  $U = 1$  вольт =  $1/300$  СГС придает каждому электрону энергию  $eU = 1$  электронвольт =  $4,8 \cdot 10^{-10}/300 = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг. Эта энергия на порядок больше, чем  $\varepsilon$ . Можно прикинуть химическую энергию, и не вдаваясь в электричество, из теплоты сгорания топлива. Например, бензин при расходе 10 л на 100 км дает мощность 100 л.с. Поскольку речь идет об оценке, КПД не особенно важен.

Твердое тело мало отличается от жидкости по плотности. Поэтому фазовый переход между ними требует меньших затрат тепла, например, при плавлении льда 80 кал/г. В общем, фазовый переход требует затраты определенной теплоты  $L$ , называемой **скрытой** теплотой<sup>1</sup>. При обратном направлении перехода такая же теплота выделяется. Слово «скрытая» обозначает, что тепло идет не на повышение температуры, а на отрыв молекул и переход их в другую фазу. Это можно записать в виде «реакции»:



Например, теплоемкость льда около 0,5 кал/(г·град). Пусть весенним утром температура снега поднялась от  $-5^\circ\text{C}$  до  $0^\circ\text{C}$ , скажем, за три часа. Если бы она продолжала подниматься в том же темпе, то стала бы положительной, и через мгновение весь снег растаял бы. В наших условиях это – стихийное бедствие. Потоки воды толщиной порядка метра смыли бы все здания. На самом же деле после достижения температуры равновесия фаз тепло идет на фазовый переход, а температура не меняется. Для снега надо затратить 80 кал/г, столько же, сколько надо для нагрева льда на 160 градусов. За день такое количество энергии не набирается. Поэтому тает только часть снега, а за ночь он опять замерзает; в результате таяние занимает около месяца. Точно так же рост температуры воды в чайнике прекращается после нагрева до  $100^\circ\text{C}$ , иначе мгновенно вода обратилась бы в пар.

Молекулы с ростом температуры начинают двигаться быстрее, и оторвать их становится легче. Теплота фазового перехода уменьшается с температурой. Это не может продолжаться сколько угодно: при некоторой температуре  $L$  обратится в нуль. Тогда «холодная» фаза не будет существовать. Подробнее рассмотрим эти явления в следующем параграфе.

<sup>1</sup> $L$  от Latent – скрытая, иногда еще обозначают  $\lambda$ .

## 4.2 Кривые фазового равновесия

Для определенности возьмем переход жидкость-пар. Пусть на пол вылили ведро воды. С поверхности жидкости вылетают наиболее энергичные молекулы, преодолевая потенциальный барьер. Вначале воздух не содержит водяных паров. Поэтому количество жидкости будет уменьшаться: лужа высыхает.

Со временем количество молекул воды в воздухе растет. Начнется обратный процесс: из воздуха молекулы начнут возвращаться в жидкость. Если объем помещения невелик, то воды хватит, чтобы заполнить его паром с такой плотностью, что процессы испарения и конденсации взаимно уравниваются. Вода улетучивается из открытого стакана, но не из закрытой бутылки.

Поток испаряющихся молекул (шт/(см<sup>2</sup>·сек)) для данной жидкости зависит практически только от температуры:  $j_L = j_L(T)$ . (Внешнее давление может влиять только в том духе, что сжимает жидкость и изменяет потенциальную энергию, то есть очень слабо). Поток возвращающихся из газовой фазы молекул  $j_G = j_G(P, T)$ , то есть зависит еще от давления пара над поверхностью жидкости. Если каждая молекула прилипает, то  $j_G$  – это попросту число ударов о стенку и порядка  $nv_T/6 \propto n\sqrt{T}$ .

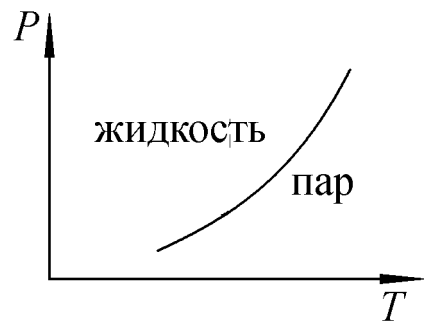


Рис. 4.2.

Плотность  $n$  удобнее выразить через давление и температуру,  $n \propto P/T$ , так что  $j_G = j_G(P, T)$ . Если вероятность прилипания меньше единицы, она также может зависеть от температуры и (довольно слабо) от давления, и  $j_G$  остается функцией  $P, T$ .

В равновесии  $j_L(T) = j_G(P, T)$ , что задает связь между давлением и температурой. Например, при единичной вероятности прилипания и в приближении  $j_G = nv_T/6 = (P/6kT) \cdot \sqrt{3kT/m}$  эта связь выглядит так:

$$P = 6\sqrt{mkT/3} \cdot j_L(T)$$

для любой зависимости  $j_L(T)$ . Поскольку обе фазы в равновесии находятся явно при одном давлении, для рассмотрения фазовых переходов удобны  $P - T$  диаграммы (рис. 4.2). На такой диаграмме получится линия – кривая фазового равновесия<sup>2</sup>. Только на этой линии фазовые переходы равновесны. Если же параметры отклоняются от кривой равновесия, то преобладает либо испарение, либо конденсация. Пар в равновесии называется насыщенным, а линия равновесия фаз еще называется линией насыщения.

Жидкость испаряется при любой температуре. Но при некоторой температуре давление насыщенного пара равно атмосферному. Тогда атмосфера уже не может задавить зародыш пузыря, если он появился. Жидкость может испаряться не только с поверхности, а даже внутрь себя. В ней возникают быстро растущие и всплывающие пузыри пара, которые тут же заменяются новыми. Такой процесс называется **кипением**. Он

<sup>2</sup>Поскольку  $P = nkT$ , а  $n$  пара растет с температурой, это именно будет кривая.

гораздо быстрее обычного испарения. В остальном атмосфера обыкновенно почти не влияет на фазовый переход; важно только парциальное давление паров<sup>3</sup>.

Кривая равновесия жидкости и пара не может продолжаться вверх неограниченно. Тепловое движение при высоких температурах разрушает жидкость, а плотность пара растет. Поэтому кривая заканчивается в некоторой **критической точке**. В этой точке обращается в нуль теплота испарения и теряется разница между жидкостью и паром. Критические параметры воды:  $P = 220$  атм,  $T = 374$  °С = 647 К,  $\rho = 0,3$  г/см<sup>3</sup>. В паровых котлах стараются не допускать перегрева воды «правее» линии равновесия, так как жидкость отводит тепло от нагревающей поверхности гораздо лучше, чем газ (одно дело просто выйти зимой на воздух, другое – окунуться в прорубь). Так как для КПД выгодна высокая температура, то приходится создавать в котлах высокие давления  $\sim 100$  атм.

Представим себе цилиндр с каплей жидкости и ее паром, замкнутый поршнем. Будем нагревать жидкость при постоянном давлении, начиная с точки левее кривой равновесия. Тогда вначале давление насыщенных паров меньше заданного, и пара над поршнем не будет – внешнее давление загонит весь пар в жидкость. Температура жидкости растет, пока не дойдет до равновесной при данном давлении. После этого начнется испарение с поверхности. Появится поверхность раздела, объем пара будет возрастать, выталкивая поршень, а температура будет постоянна. Наконец, испарится вся жидкость, и весь увеличенный объем заполнится паром. Далее снова начнет расти температура: пар будет нагреваться, как положено газу. На рис. 4.3 изображающая точка как бы «застрянет» на некоторое время на кривой равновесия.

Теперь будем нагревать жидкость, одновременно увеличивая давление, чтобы поверхность раздела не возникла. Можно нагреть жидкость, обойдя критическую точку, а дальше постепенно, продолжая нагрев, снизить давление до начального. Это уже получится газ. В результате мы испарим жидкость, так и не увидев резкой границы фаз – она перейдет в газ непрерывным образом. Например, планета Юпитер не имеет поверхности, то есть температура и давление при спуске изменяются так, что критическая точка обходится. В некотором смысле между газом и жидкостью нет принципиальной разницы.

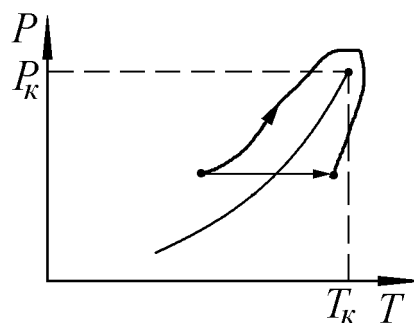


Рис. 4.3.

Для фазового перехода между жидкой и твердой фазой имеется своя кривая равновесия. Две кривые: жидкость-газ и жидкость – твердая фаза пересекаются в некоторой тройной точке. В ней одновременно сосуществуют жидкая, твердая и газообразная фазы. Тройная точка воды:  $P = 4,58$  мм рт.ст.,  $T = 0,01$  °С. Из этой же точки выходит кривая равновесия газ-твердая фаза.

Практически все вещества имеют несколько твердых фаз, или **модификаций**, отличающихся строением кристаллической решетки. Между твердыми фазами тоже бывают переходы. Например, линия равновесия алмаз-графит:  $P = 20 + 20 \cdot T$ , где давление

<sup>3</sup>Влияние «постороннего» давления существенно вблизи критической точки, рассматриваемой ниже.



выражено в килобарах, температура – в тысячах К. Примерно при 100 кбар, 4000 К находится тройная точка алмаз-графит-жидкость. Алмаз – это плотная фаза, устойчивая при высоких давлениях. Мы живем при условиях устойчивости графита. Тем не менее алмазы попадаются, хотя не так часто. Они, строго говоря, должны превратиться в графит, но просто еще не успели. Такие фазы называют метастабильными. С повышением температуры примерно до 1000 °С графитизация идет на глазах.

Алмаз можно синтезировать при высоких давлениях и температурах. Если после образования алмаза охладить его, а затем сбросить давление, то графитизации не произойдет. Примерно с 1960 г. алмазы производят в специальных прессах. Позднее найдены способы взрывного синтеза, причем не только из графита, но и прямо из «лишнего» углерода взрывчатого вещества.

Сейчас известно 10 твердых фаз воды (льда). Все они, кроме обычного льда  $I^4$ , плотнее жидкой воды в областях сосуществования и стабильны при умеренно высоких давлениях (единицы – десятки кбар). Такие условия возможны в недрах некоторых крупных спутников планет – гигантов.

Совершенно необычный материал – плутоний, имеющий при атмосферном давлении, в интервале температур менее 600 градусов, 6 твердых модификаций. При переходах между ними меняется объем, иногда довольно резко. На ранних этапах атомного проекта это затрудняло получение плутония: при расширении лопались тигли.

### 4.3 Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

На  $P - V$  диаграмме фазовый переход выглядит тоже поучительно. При изотермическом сжатии пара сначала давление растет по гиперболе, как у газа (рис. 4.4).

Когда оно вырастет до давления насыщенного пара, начнется конденсация. Объем сжимается далее при постоянном давлении, пар загоняется в жидкость. На этом участке изотерма совпадает с изобарой. Когда фазовый переход закончится, начнется очень резкое повышение давления – сжатие жидкости. При более высокой температуре надо сжать пар сильнее, поэтому правый излом изотермы переместится влево. Левый излом перемещается вправо (тепловое расширение жидкости). В результате на  $P - V$  диаграмме выделяется куполообразная область сосуществования жидкой и твердой фаз. Вершина купола – **критическая точка К**. Здесь хорошо видно, что, кроме скрытой теплоты (энергии), фазы отличаются еще и объемами.

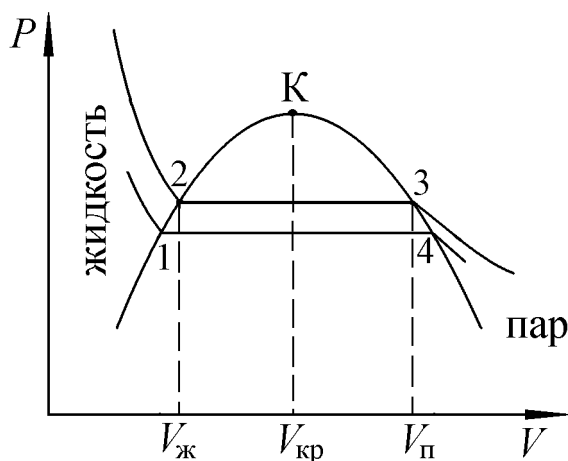


Рис. 4.4.

На  $P - T$  диаграмме область равновесия выглядела как известная уже линия равновесия. Картинка на  $P - V$  диаграмме позволяет найти уравнение этой линии на  $P - T$  диаграмме. Возьмем две близкие изотермы. Тогда точки 1234 образуют практически цикл Карно. Работа

<sup>4</sup>Тоже имеющего две модификации – гексагональную  $II$  и кубическую  $III$ .

цикла равна  $\Delta P \cdot (V_G - V_L) = \eta \cdot L = L\Delta T/T$ . Получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_G - V_L)}.$$

Это и есть уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

$L$  удобно взять на единицу массы вещества, например на грамм. Тогда  $V_G$  и  $V_L$  – удельные объемы обеих фаз (то есть объем единицы массы,  $1/\rho$ ). Зная  $L$ ,  $T$  и удельные объемы при данной температуре, можно найти наклон линии  $P(T)$ , то есть предсказать давление равновесия при другой температуре. Перемещаемся в эту точку и повторяем расчет; так можно построить всю кривую. В общем случае вместо  $(V_G - V_L)$  надо ставить изменение объема при фазовом переходе и, конечно,  $L$  этого перехода.

Например, для перехода алмаз-графит (Diamond – Graphite)  $V_D = 1/3,5$  см<sup>3</sup>/г,  $V_{Gr} = 1/2,3$  см<sup>3</sup>/г,  $L = 435$  кал/моль =  $1,5 \cdot 10^9$  эрг/г  $\Rightarrow dP/dT \approx 10$  атм/град, если взять  $T = 1000$  К. Это близко к приведенному выше наклону 20 кбар/1000 К. Конечно, надо учитывать изменение теплоты перехода  $L$  с температурой.

Вода – одно из немногих веществ, у которых твердая фаза (лед) легче жидкой<sup>5</sup>. Замерзание льда приводит к разрыву труб, баков и пр. Удельный объем льда 1,1 см<sup>3</sup>/г,  $dP/dT \approx 80 \cdot 4 \cdot 10^7 / (273 \cdot (1,1 - 1)) = 120$  атм/град. С повышением давления температура плавления льда снижается (у нормальных веществ должна повышаться), под ледником толщиной 1 км примерно на градус. Но если давление на подошву неравномерное, то ледник может испытывать местное таяние, способствующее его медленному течению. Похоже, что такие же концентрации давления помогают кататься на коньках: под коньком образуется жидкая пленка (в основном все же от трения).

Изменение температуры кипения воды  $dT = dP \cdot T(V_G - V_L)/L$ . Здесь можно пренебречь объемом жидкости, а  $V_G = RT/\mu P$ . Тогда получаем  $dT/T = (RT/\mu L) \cdot dP/P = 0,08 \cdot dP/P$ . При заметном падении давления  $\approx 10\%$  на высоте порядка километра температура кипения уменьшится примерно на 3 К. При известной  $L(T)$  зависимость интегрируется. На небольших температурных интервалах можно считать  $L$  постоянной. Тогда  $P = P_0 \cdot \exp((\mu L/R) \cdot (1/T_0 - 1/T))$ .

Скачок объема при фазовом переходе приводит к раковинам при литье, и т.п. Есть гипотеза, что землетрясения вызываются, хотя бы частично, подземными фазовыми переходами между твердыми фазами.

## 4.4 Поверхностный слой. Капиллярные явления

Каждая молекула в жидкости притягивается к соседним. В объеме силы притяжения с разных сторон в среднем компенсируются. Другое дело на поверхности: там результирующая сила притяжения направлена в среднем внутрь. Если приготовить однородный объем жидкости, то поверхностный слой начнет сжимать внутреннюю часть объема. В объеме повысится плотность (почти незаметно) и возрастет давление. Этот перепад давления будет противодействовать притяжению в поверхностном слое. Таким образом, достигнется механическое равновесие. Тем не менее поверхностный слой отличается от

<sup>5</sup>Еще расширяются при затвердевании висмут и плутоний.

остальной массы энергетически. Если характерная величина «втягивающей» силы  $f$ , то поверхностные молекулы будут обладать избытком энергии порядка  $fd$ , где  $d$  – толщина поверхностного слоя. Разумно принять  $d$  равной межчастичному расстоянию в жидкости  $n^{-1/3}$  (или размеру молекулы, который мы так и оценивали). Если одна молекула имеет  $fd$  «лишней» энергии, то на единицу площади поверхностного слоя придется  $\simeq n \cdot n^{-1/3} \cdot fd = n^{2/3} \cdot fd$  избыточной энергии, а на площадь  $S$  выйдет  $\simeq n^{2/3} \cdot fd \cdot S$ .

Величина  $\sigma$  – свойство жидкости – называется коэффициентом поверхностного натяжения. Для оценки  $\sigma$  вспомним, что характерная энергия испарения  $\varepsilon$  порядка  $6 \cdot 10^{-13}$  эрг. Скорее всего,  $\varepsilon$  в несколько раз, скажем в шесть, больше, чем  $fd$ , так как  $\varepsilon$  – это взаимодействие со всеми соседями, а  $fd$  – работа примерно одного нескомпенсированного. Считая  $n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см, получим  $\sigma \sim 10^{-13} / (9 \cdot 10^{-16}) = 100$  эрг/см<sup>2</sup>, или дин/см. По справочнику поверхностное натяжение воды 70 дин/см, ртути 400 дин/см.

Вернемся к давлению, созданному поверхностным слоем. На 1 см<sup>2</sup> действует сила  $n^{2/3} \cdot f \approx f/d^2 \approx n \cdot fd = 3 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-13} = 3 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> = 3000 атм. Такой величины и будет внутреннее давление, которое уравнивает притяжение поверхностного слоя. Внутреннее давление велико, что еще раз объясняет плохую сжимаемость жидкости. Она и так порядочно сжата. Надо отметить, что для водолаза или просто человека, окунувшего палец в воду, это давление не опасно и даже ненаблюдаемо. Слой, контактирующий с водолазом, передает внутреннее давление, уменьшенное на силу притяжения, то есть попросту до нуля или до  $\rho g H$ , если столб воды дает свой вклад.

Рассмотрим мыльную пленку, натянутую на рамку, причем одна из сторон рамки длиной  $L$  подвижная – как бы двумерный поршень. При растяжении на  $\Delta x$  площадь пленки возрастает на  $L\Delta x$ , требуется работа  $\Delta A = \sigma L\Delta x$ . Должна существовать сила  $\Delta A/\Delta x = \sigma L$ , стремящаяся уменьшить площадь пленки. Следовательно, участок пленки длиной  $L$  действует на прилегающий предмет (возможно, ту же пленку) с силой  $F = \sigma L$ , откуда видно, почему приводят размерность  $\sigma$  дин/см. На самом деле поверхностей в таком «цилиндре» две, и результат надо удвоить.

Поскольку поверхностных атомов обычно меньше, чем объемных, поверхностные явления редко заметны, для них надо создавать условия. Например, жидкость втягивается в тонкие капилляры, поднимаясь над уровнем плоской поверхности. Вес столбика  $\rho g h \cdot \pi r^2$  должен уравновеситься натяжением пленки  $2\pi r\sigma$ , откуда  $h = 2\sigma/(\rho g r)$ . Поскольку давление на исходном уровне жидкости атмосферное, вверху оно ниже, под самым мениском – на  $\rho g h = 2\sigma/r$ . Это выражение уже содержит только радиус кривизны пленки, и его можно получить, рассмотрев равновесие пленки: сила натяжения имеет составляющую к центру, которая уравнивается разностью давлений. Уменьшение давления под вогнутой поверхностью можно объяснить тем, что на пробную частицу появляется маленькая сила наружу по сравнению с плоским случаем. Молекулы, находящиеся выше касательной плоскости, тянут вверх. Если же поверхность выпуклая, будет обратный эффект, и внутри капли давление повышено.

Для цилиндрической поверхности (например, жидкость втягивается в зазор между двумя плоскостями) перепад давлений  $\sigma/r$ . В общем случае поверхность имеет два

главных радиуса кривизны, и  $\Delta P = \sigma \cdot (1/r_1 + 1/r_2)$  (формула Лапласа). Знаки радиусов могут быть и разные (поверхность типа седла). В мыльном пузыре давление увеличено на  $4\sigma/r$  (две поверхности).

Максимальное капиллярное поднятие будет при  $\Delta P = 1$  атм, иначе жидкость повернется. Для воды это столб 10 м, при диаметре капилляра  $3 \cdot 10^{-4}$  см. Деревья бывают гораздо выше, что указывает на влияние и других явлений, необходимых для их питания, кроме примитивного всасывания воды в капилляры.

Капля воды на чистом стекле растекается как можно шире, а капля ртути образует шарик. Говорят, что вода смачивает стекло, а ртуть – нет. В общем случае вводится краевой угол  $\theta$  – характеристика взаимодействия трех сред: жидкости, подложки и атмосферы. Для воды на стекле  $\theta \approx 0$ , а для ртути  $\theta \approx \pi$ . Нейтральное смачивание будет, когда  $\theta = \pi/2$ . Такая комбинация не даст капиллярного поднятия в трубке – поверхностные силы горизонтальны, радиус кривизны ( $\infty$ ) превышает радиус капилляра. Несмачивающая жидкость имеет уровень, наоборот, ниже, чем плоская поверхность.

Оценим характерный размер капли ртути, при котором она еще круглая. Конкурируют поверхностная энергия  $4\pi\sigma R^2$  и потенциальная в поле тяжести  $\rho g R \cdot 4\pi R^3/3$ . При  $R = 3\sigma/\rho g \approx 3$  мм эти энергии сравниваются, что и похоже на правду. Правильнее было бы минимизировать суммарную энергию, но порядок результата не изменится.

Давление пара над выпуклой поверхностью будет повышено, примерно на  $(2\sigma/r) \cdot (\rho_{\text{пара}}/\rho_{\text{жидк}})$ . Это попросту давление столба пара длиной в капиллярное опускание. Можно сказать, что с выпуклой поверхности молекуле легче улететь. При конденсации в чистом воздухе сначала образуются очень малые зародыши. При размере  $10 \text{ \AA}$   $\Delta P \sim (2 \cdot 70/10^{-7}) \cdot 10^{-3} \approx 10^6$ , то есть порядка атмосферы. Для таких капель воздух еще ненасыщен парами, и они будут испаряться, если случайно и образуются<sup>6</sup>. Возможно заметное пересыщение (или переохлаждение) паров. Если же в воздухе имеется смачиваемая пыль, то на пылинках образуются более плоские капли. Скажем, при микронных размерах  $\Delta P$  упадет на три порядка. Внутри дождевой капли всегда есть маленькая пылинка, она и помогает конденсации: вместо ангстремов надо писать примерно радиус пылинки. Если в воздухе имеются капли разных размеров, то мелкие съедаются крупными (коалесценция).

## 4.5 Малые частицы и фрактальные структуры

Как мы видели, для достаточно крупных капель или твердых частиц роль поверхности невелика. Однако положение изменяется с уменьшением размера частиц. Роль поверхности можно оценить как относительную долю  $\beta$  поверхностных атомов. Возьмем частицу в виде куба. Если вдоль ребра помещается 10 молекул, то всего молекул  $10^3 = 1000$ , а внутри находятся  $8^3 = 512$  молекул. В этом случае  $\beta \approx 0,5$ , примерно половина молекул находится на поверхности. При характерной для твердых веществ плотности  $n \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$  такая частица имеет размер около 2 нанометров. Для сферической частицы оценка «пограничного» размера дает практически

<sup>6</sup>Оцените соответствующий сдвиг равновесной температуры из уравнения Клапейрона – Клаузиуса.

такую же величину.

Действительно, переход от конгломерата атомов к частице со свойствами, близкими к свойствам конденсированной фазы, как раз и происходит в диапазоне  $100 \div 1000$  атомов. Частицы, состоящие из десятков атомов, называют кластерами<sup>7</sup>. Название помогает отличать их от больших молекул, имеющих строго заданный состав (хотя граница между кластерами и молекулами несколько размыта). Кластеры проявляют очень любопытные свойства, часто резко зависящие от числа атомов.

Например, из 60 атомов углерода можно составить конструкцию в виде футбольного мяча, причем все атомы будут на поверхности, составленной из пяти- и шестиугольных ячеек (рис. 4.5). Этот кластер (или молекула?) имеет специальное название: **бакминстерфуллерен**, в честь Бакминстера Фуллера – изобретателя жестких куполов, составленных из многоугольников. Бакминстерфуллерен и подобные молекулы (фуллерены) обнаружены среди дымовых частиц и, возможно, в межзвездном пространстве. Ясно, что добавление или удаление одного атома даст частицу с совершенно другими свойствами. Сейчас эти вещества получают уже килограммами.

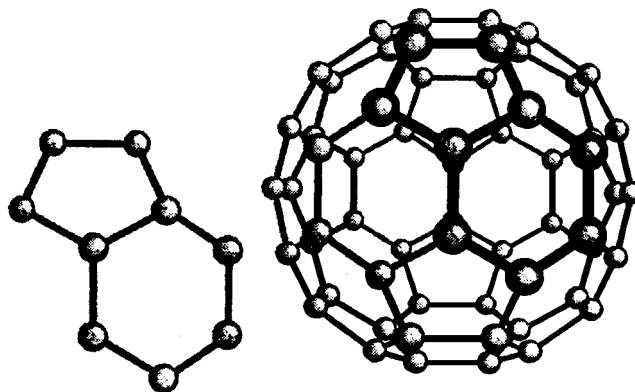


Рис. 4.5.

Из тысячи атомов можно собрать кристалл из  $10 \times 10 \times 10$  ячеек. Скопления тысяч атомов с размерами в десятки ангстрем уже можно считать частицами, хотя и с особыми свойствами. Порошок из таких ультрадисперсных частиц имеет огромную удельную поверхность, которая активно поглощает (абсорбирует) различные вещества. Это используется для очистки газов и жидкостей. Малые частицы имеют заметно меньшую температуру плавления (от них легче оторвать атом). Само понятие плавления размывается из-за существенной роли флуктуаций ( $N^{-1/2} \approx 1/30$  при  $N = 1000$ ).

Одно из интересных свойств малых частиц – способность к образованию так называемых **фрактальных структур**. При встрече двух частиц они, стремясь уменьшить поверхностную энергию, будут слипаться. Жидкие частицы образуют каплю большего размера. Но твердые частицы при слипании сохраняют свою индивидуальность и, в основном, форму. При объединении многих частиц получается пространственная структура, которую тоже называют кластером, только составлен он не из отдельных атомов, а из мелких частиц.

Исследуя этот процесс, американские физики Т.Виттен и Л.Сандер в 1982 г. изобрели компьютерную модель роста кластера. Пусть в центре картинке поместили затравочную частицу. Следующая частица вносится в случайное место на периферии и начинает движение, состоящее из малых шагов, направление которых каждый раз выбирается случайным образом. Такой процесс случайных блужданий мы подробно рассмотрим чуть позже. Подойдя к первой частице, вторая прилипает и образуется кластер из двух частиц. Запускается третья частица, прилипает к кластеру, и т.д.

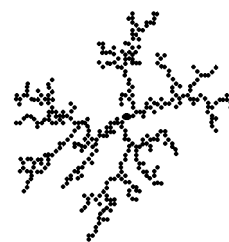


Рис. 4.6.

Оказывается, что в таком процессе получается не компактное и даже не пористое тело,

<sup>7</sup>От английского слова cluster – гроздь, куча.

а причудливая ветвистая структура (рис. 4.6). При случайном образовании выступа даже на гладкой поверхности кластера хаотически движущаяся частица с большей вероятностью цепляется именно за выступ, что и приводит к образованию быстро растущих ветвей, между которыми остаются пустые «фиорды». Модель Виттена – Сандера получила название DLA, то есть диффузионно лимитированной агрегации. Такие структуры наблюдались давно – в процессах роста из раствора. Такой же вид качественно имеет развивающаяся структура электрического пробоя, а также картина, возникающая, когда невязкая жидкость (вода) вытесняет более вязкую (например, нефть) из пористой среды. При внешнем различии природа этих процессов имеет общую часть – неустойчивость растущей границы кластера.

Для описания структур, не имеющих выделенного центра, подобных частицам сажи, П.Микин (США), а также французские физики М.Колб, Р.Боте и Р.Жюльен в 1983 г. предложили модель кластер-кластерной агрегации<sup>8</sup>. Если все первичные частицы присутствуют в объеме одновременно и движутся случайным образом, из них при встрече образуются сначала небольшие кластеры, потом и они соединятся, пока не получится один крупный кластер. Некоторая стадия его формирования показана на рис. 4.7.

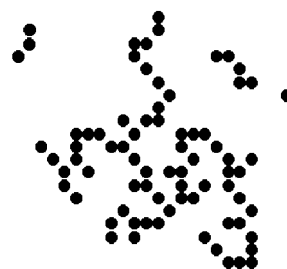


Рис. 4.7.

При обоих способах агрегации получаются разреженные структуры, которые в «спрессованном» виде занимали бы гораздо меньше места. Для описания этих структур удобно понятие размерности. Естественно считать, что вытянутая цепь имеет размерность 1. Ее масса, то есть количество звеньев, пропорциональна длине в первой степени. Участок пола в виде квадрата, круга или другой плоской фигуры, выложенный квадратными плитками, будет множеством размерности 2, так как число плиток пропорционально квадрату размера. Трехмерные объекты содержат число элементов, пропорциональное кубу линейного размера. Можно аналогично ввести размерность кластеров:

$$N \sim R^D .$$

Здесь  $R$  имеет смысл характерного размера кластера, а  $N$  – его массы или количества частиц в нем. Оказывается, что получающаяся размерность  $D$  меньше размерности пространства и, кроме того – дробное число! Кластеры Виттена – Сандера имеют  $D = 1,68$  на плоскости и  $2,46$  в трехмерном пространстве. Кластер-кластерная агрегация дает в этих случаях размерности  $1,44$  и  $1,78$ . Здесь размерность меньше, так как при встрече примерно одинаковых кластеров труднее заполняются пустоты. Поскольку получаются разреженные структуры, достижение данного размера требует меньшего числа частиц, чем если бы образовывались плотные объекты.

Кластеры с дробной размерностью называют **фрактальными**, или просто фракталами<sup>9</sup>. Это слово изобретено американским математиком Б. Мандельбротом. Его заслуга – осознание того, что в природе фрактальные структуры встречаются на каждом шагу. Например, длина береговой линии явно зависит от масштаба, которым мы ее измеряем (с помощью километровых столбов или метровой линейки). Во втором случае длина будет больше, так как

<sup>8</sup>Интересно, что независимые работы американского и трех французских авторов были выполнены практически одновременно и статьи напечатаны рядом в одном выпуске журнала *Physical Review Letters*.

<sup>9</sup>От fraction – доля, дробь.

точнее учитывается изрезанность берега. Размерность побережья Англии оказывается около 1,2, то есть больше, чем у линии, но меньше, чем у поверхности. Длина  $L$ , измеренная меркой масштаба  $a$ , будет порядка  $X \cdot (X/a)^{0,2}$ , или  $X^{1,2}/a^{0,2}$ , или  $a \cdot (X/a)^{1,2}$ , где  $X$  – расстояние, измеренное по прямой (координатное).

Например, при изображенном на рис. 4.8 преобразовании, если его много раз повторять для каждого отрезка, размерность будет равна  $D = \ln(8)/\ln(4) = 1,5$ . Можно сказать, что такой фрактал – что-то вроде толстой линии.

Множество природных объектов (и человек: легкие, кровеносная система) в некотором диапазоне размеров обнаруживают степенную зависимость того же вида. В некотором смысле фрактальности в природе больше, чем гладкости. Если вернуться к кластерам, то фрактальный рост происходит при сильно неравновесной конденсации (молекулы  $\Rightarrow$  твердые малые частицы  $\Rightarrow$  фрактальный кластер). Компактное же тело образуется при условиях вблизи равновесия фаз, например, рост капли из пара. Неравновесные процессы – скорее правило, а равновесные – исключение. Об этом полезно вспоминать, глядя на форму облаков или крону деревьев. Абстрактная, на первый взгляд, область математики оказалась прямо созданной для нового раздела физики, который сейчас бурно развивается.

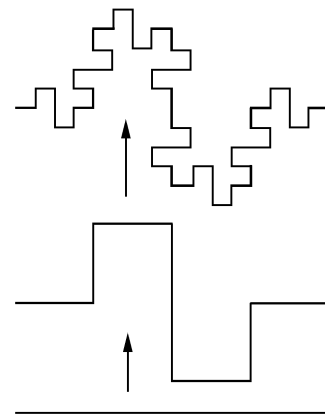


Рис. 4.8.

## Глава 5

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### 5.1 Столкновения молекул. Длина свободного пробега. Случайные блуждания. Диффузия

Имея конечные размеры, молекулы должны сталкиваться. Оценим среднюю длину свободного пробега  $\lambda$ , считая молекулы твердыми шарами радиуса  $R$ . Построим цилиндр, ось которого – траектория центра молекулы, а радиус равен  $2R$ , длина цилиндра – искомое число  $\lambda$ . Если в этот цилиндр попадает центр другой молекулы, произойдет столкновение. Среднее число попавших в цилиндр посторонних центров  $\pi \cdot (2R)^2 \lambda \cdot n$  должно быть порядка 1, откуда

$$\lambda = \frac{1}{4\pi R^2 n} = \frac{1}{n\sigma}.$$

Величина  $\sigma$ , которая порядка квадрата размера молекулы, называется сечением соударения. При учете движения других молекул  $\lambda$  уменьшается в  $\sqrt{2}$  раз. Нет смысла учитывать такой коэффициент при наших оценках, тем более что реальные молекулы не похожи на твердые шары. Однако для них также имеет смысл понятие сечения и, значит, в каком-то смысле – размеров.

Для типичного размера  $R \approx 10^{-8}$  см и нормальных условий  $\lambda \approx 1/(3 \cdot 10^{19} \cdot 10 \cdot 10^{-16}) \approx 3 \cdot 10^{-5}$  см. Правильнее будет  $1 \cdot 10^{-5}$  см, то есть надо увеличить  $\sigma$  раза в 3:  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. В таблице приведены измеренные газокинетические радиусы молекул и длины пробега при нормальных условиях.

Газ	He	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
R, Å	1,09	1,83	1,36	1,89	1,81	2,31	2,07
$\lambda \cdot 10^5$ , см	1,72	0,63	1,13	0,58	0,64	0,39	0,61

Молекулы могут проявлять свою индивидуальность на расстояниях порядка  $\lambda$ . Малость длины свободного пробега и позволяет рассматривать газ как сплошную среду, для чего характерные размеры задачи должны превышать  $\lambda$ . Время между столкновениями  $\lambda/v_T \approx 3 \cdot 10^{-10}$  с.



Длина пробега растет с уменьшением плотности. При  $P \approx 10^{-5}$  атм она станет порядка 1 см. (Примерно такие условия должны быть между стенками термоса). Если  $\lambda$  становится порядка характерного размера объема, то говорят, что получен **вакуум** – молекулы летают независимо, сталкиваясь по большей части со стенками сосуда, но не друг с другом. В порах с размерами порядка  $10^{-5}$  см вакуум достигается уже при атмосферном давлении. При диффузионном разделении изотопов необходимо, чтобы молекулы независимо пролетали отверстия в пористой перегородке: если в порах они будут сталкиваться, получатся просто струи исходного состава. Поэтому размеры пор должны быть не более  $\lambda$ .

Межзвездная среда содержит около 1 атома/см<sup>3</sup>, так что длина пробега будет порядка  $10^{15}$  см. Световой год равен  $3 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10} \approx 10^{19}$  см, то есть с точки зрения межзвездных расстояний такой газ – это сплошная среда. В нем могут распространяться волны, возникать струи и т.п. Но для космического аппарата и даже для объектов с размерами, как у звезд и планет, это, конечно, вакуум.

Движение молекулы в результате соударений будет хаотическим. Простейшая модель «пьяного моряка»: каждый следующий шаг имеет постоянную длину  $\lambda$ , но случайное направление. На шаге  $N + 1$ :  $\mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N + \lambda \mathbf{e}_{N+1}$ , где  $\mathbf{e}_{N+1}$  – единичный вектор направления данного шага. Ясно, что в среднем  $\langle R \rangle = 0$ , так как нет выделенного направления. Но это не значит, что нет вообще никакого смещения (такое же положение, как с тепловой скоростью молекул, тоже в среднем нулевой). Надо найти средний квадрат смещения:

$$\langle R_{N+1}^2 \rangle = \langle R_N^2 \rangle + \lambda^2 + 2\lambda \langle (\mathbf{R}_N \mathbf{e}_{N+1}) \rangle .$$

Последнее слагаемое при усреднении дает нуль в силу независимости (случайности) направления  $\mathbf{e}_{N+1}$ . Получаем

$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot \lambda^2 ,$$

а характерное удаление от исходной точки будет  $\lambda \cdot \sqrt{N}$ . Из  $N$  шагов только  $\sqrt{N}$  ведут в каком-то, заранее неизвестном, направлении. При большом  $N$  это малая доля всех шагов (тысяча из миллиона).

Оценим время смещения молекулы на 1 см. Это требует  $N \sim 1 \text{ см} / \lambda \approx 10^5$  шагов, если двигаться по прямой, а на самом деле квадрат этого числа, т.е.  $10^{10}$  шагов. Время на шаг  $\lambda/v_T \approx 3 \cdot 10^{-10}$  с, а всего надо около 3 с. Для смещения на метр нужно будет уже  $10^{14}$  шагов, или  $3 \cdot 10^4$  с (10 часов). При свободном пролете молекуле понадобилось бы примерно 3 мкс для 1 см и 300 мкс для 1 м. Траектория молекулы – крайне запутанная линия; как бы в клубок размера  $R = \lambda \cdot N$  свернута нить длиной  $\lambda N^2 \gg R$ . Аналогично движутся броуновские частицы, которые уже поддаются наблюдению.

Длина броуновской траектории  $N^2 \lambda$  может быть записана и как  $\lambda \cdot (R/\lambda)^2$ , откуда видно, что размерность такой линии равна 2 вместо «естественной» единицы. Это тоже пример фрактального множества, хотя здесь размерность оказалась целой. Может быть, поэтому распространение идеи фрактальности задержалось примерно на 100 лет.

Такие оценки объясняют сравнительную медленность процессов диффузии (ска-

жем, распространения запахов). Другой подход состоит в рассмотрении не отдельных молекул, а целых коллективов. Рассмотрим поток молекул через воображаемую границу в газе. Слева с расстояния  $\lambda$  летят молекулы в количестве  $j_- = (1/6)n_-v_-$  через  $\text{см}^2$  в секунду. Справа будет поток  $j_+ = -(1/6)n_+v_+$ . В результате суммарный поток  $j = (1/6) \cdot (n_-v_- - n_+v_+)$ . В равновесии, разумеется, поток нулевой. Пусть теперь равновесие нарушено, и концентрация  $n$  в газе меняется. Тепловые скорости считаем одинаковыми (температура постоянна). Тогда

$$j = \frac{1}{6} \cdot v_T(n_- - n_+) = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot \left( \frac{n_- - n_+}{2\lambda} \right).$$

В скобках стоит производная концентрации со знаком минус. Окончательно получаем диффузионный поток в виде

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Множитель  $D$ , в нашем шестигрупповом приближении равный  $\lambda v_T/3$ , называется коэффициентом диффузии. Его величина для воздуха около  $0,15 \text{ см}^2/\text{с}$ . Заметим, что при постоянной температуре и переменном  $n$  будет меняться давление, что скоро вызовет течение газа. Наша модель применима к распространению малой примеси. Изменения давления тогда компенсируются основным газом.

Поток  $j$  стремится восстановить равновесие, он направлен в сторону уменьшения концентрации. Оценим время рассасывания неоднородности размера  $R$ . Избыточное число молекул  $N$  порядка  $\Delta n \cdot R^3$ , их поток наружу  $j \sim D\Delta n/R$ , скорость уменьшения  $N$  порядка  $R^2 j \sim D\Delta n R$ . Тогда время  $t \sim \Delta n R^3 / D\Delta n R = R^2/D$ . Такого результата можно было ждать из размерности  $D$  – единственного важного параметра. Расстояние, на которое распространится диффузия за время  $t$ , будет порядка  $\sqrt{Dt}$ . Это та же зависимость, которую мы получали при рассмотрении случайных блужданий. Действительно, для  $R = 1 \text{ м}$  получаем  $t \sim 6 \cdot 10^5 \text{ с}$  – примерно то же. Можно получить совпадение, с точностью до коэффициента порядка 2, и «в буквах». Собственно, размеры молекул и длины пробега получаются как раз из измерений коэффициентов диффузии, а не перемещений молекул.

Надо сказать, что диффузионное время  $R^2/D$  для метровых размеров, не говоря уже о еще бóльших, великовато. Здесь надо учесть конвекцию. Скажем, в аудитории всегда есть потоки воздуха с характерными размерами  $L \approx 30 \text{ см}$  и скоростью  $u$  около  $1 \text{ м/с}$ , вызванные шевелением студентов. Этому соответствует коэффициент «конвективной» диффузии  $Lu/3 \approx 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$ , то есть на 4 порядка больше, чем молекулярный. Тогда на  $1 \text{ м}$  запах распространится за  $10 \text{ с}$ , на  $10 \text{ м}$  – за  $1000 \text{ с}$ , что уже похоже на реальность. Переносятся не молекулы, а целые объемы. Лимитирующей стадией является перемешивание на самых крупных масштабах, движением больших вихрей с размером порядка характерного размера системы. Мелкие же масштабы размешиваются в результате неустойчивости движения границ крупных масс. Еще быстрее пойдет перемешивание, если есть направленная циркуляция воздуха. Видно, что для газовой атаки явно необходим попутный ветер.

Диффузия возможна во всех веществах, газ выделяется только тем, что мы можем посчитать коэффициент диффузии. В жидкостях и твердых телах смещения частиц затруднены, и коэффициенты диффузии гораздо меньше. Но независимо от коэффициента диффузия – это медленный процесс в принципе.

## 5.2 Теплопроводность и вязкость

Молекулы при движении переносят не только сами себя, а еще и свои энергию и импульс. Поток энергии через контрольную поверхность будет

$$q = \frac{1}{6} \cdot (n_- v_- \varepsilon_- - n_+ v_+ \varepsilon_+).$$

Теплоперенос принято рассматривать отдельно от диффузии, то есть считается  $n_- v_- = n_+ v_+$ . Энергия молекулы  $\varepsilon = skT/2$ . Выходит  $q = (2\lambda v_T/6) \cdot (snk/2) \cdot (T_- - T_+)/(2\lambda)$ . Аналогично задаче диффузии, получаем уравнение потока тепла:

$$q = -\frac{\lambda v_T}{3} \cdot \frac{snk}{2} \cdot \frac{dT}{dx} = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{эрг}/(\text{см}^2\text{с}).$$

Величина  $\kappa$  называется коэффициентом теплопроводности. Тепловая энергия идет, как и положено, от горячего места к холодному (что обеспечивается знаком минус). Произведение  $snk/2$  – это теплоемкость на единицу объема, или  $\rho c_V$  при выражении через обычную теплоемкость. Для воздуха  $\kappa \simeq D \cdot 5 \cdot 3 \cdot 10^{19} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} / 2 = 1,6 \cdot 10^3$  эрг/(см·с·К), по справочнику  $2,2 \cdot 10^3$ . У водорода больше в 7,5 раз, у гелия – в 6 раз из-за большей скорости молекул.

Возьмем нагретый слой газа толщиной  $R$ . Поток тепла  $\kappa dT/dx \sim \kappa \Delta T/R$  приводит к падению температуры:  $\kappa \Delta T/R \sim \rho c R \Delta T/t$ , откуда

$$t \sim (\rho c / \kappa) \cdot R^2 = R^2 / \chi, \quad R = \sqrt{\chi t}.$$

Величина  $\chi = \kappa / \rho c$  называется температуропроводностью. Она определяет скорость распространения тепловых воздействий. По виду формулы совпадают с диффузионными, с заменой  $D \rightarrow \chi$ . Для газа и коэффициент температуропроводности близок к коэффициенту диффузии (в нашем приближении точно равен). В жидкостях и твердых телах тепло распространяется (диффундирует) быстрее, чем вещество. Хорошо проводят тепло металлы, диффузии практически не подверженные. Для серебра:  $\kappa = 418$  Вт/(м·К),  $c_P = 25,49$  Дж/(моль·К),  $\rho = 10,5$  г/см<sup>3</sup>,  $\chi = 4,18 / (25,49 / 108) / 10,5 = 1,6$  см<sup>2</sup>/с. Если серебряную ложку опустить в горячий чай, держась за нее в 1 см от поверхности, то примерно через 1 с станет горячо.

Наконец, рассмотрим перенос импульса. Пусть газ имеет горизонтальную скорость течения  $u_x$ , меняющуюся в зависимости от поперечной координаты  $y$ . Молекулы, попадающие снизу вверх, будут приносить с собой импульс  $p_{x-} = m u_{x-}$ , соответствующий «нижней» скорости. Сверху же молекулы, пролетающие через единичную площадку, принесут другой импульс  $p_{x+} = m u_{x+}$ . Тогда «нижний» газ потеряет  $(n v_T / 6) \cdot m u_-$ , а

приобретет  $(nv_T/6) \cdot m u_+$  импульса за секунду. Здесь  $v_T$  – тепловая скорость, не путать с  $u$ , обычно гораздо меньшей. Сила, действующая на  $1 \text{ см}^2$ , будет

$$\tau = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot nm \cdot \frac{u_+ - u_-}{2\lambda} = \frac{\lambda v_T}{3} \cdot nm \cdot \frac{du_x}{dy} = \eta \cdot \frac{du_x}{dy} .$$

Размерность  $\tau$  – как у давления, но направление – вдоль площадки. Слои в течении «тянут» друг друга. Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  можно записать в виде  $\eta = \rho \cdot \nu$ , где  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости, все той же размерности  $\text{см}^2/\text{с}$  и для газа примерно равный диффузии и теплопроводности. Опять-таки время затормаживания течения будет порядка  $R^2/\nu$ , то есть в воздухе – несколько часов при расстояниях, на которых менялась скорость, порядка метра. Реально течение не будет слоистым, из-за неустойчивости слои перемешиваются и затухание будет быстрее. Подробнее это рассмотрим в следующих разделах.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

ДВИЖЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ  
КОНВЕКЦИЯ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.

## Глава 6

# ДВИЖЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

В этой главе рассматриваются течения жидкости, в которых существенно внутреннее трение. Излагается понятие пограничного слоя, которое позволяет понять природу сопротивления движению тел в жидкости.

### 6.1 Сила трения. Течение Пуазейля. Формула Стокса

В отличие от газов, для жидкостей не удастся сколько-нибудь надежно вычислить вязкость. Но существование вязкости и ее важная роль не вызывают сомнений. Поэтому мы займемся механическими проявлениями вязкости, считая ее величину известной из эксперимента.

Полезно ввести вязкость заново модельно-независимым способом. От чего может зависеть сила трения между слоями жидкости? Пусть жидкость «зажата» между двумя плоскостями (рисунок 6.1), причем верхняя движется со скоростью  $V$ . Тогда распределение  $x$  – компоненты скорости жидкости очень простое:  $V_x = V \cdot y/h$ . При небольших скоростях и достаточно тонком зазоре эксперимент дает линейную связь силы трения, действующей на верхнюю пластину, и скорости  $V$ :

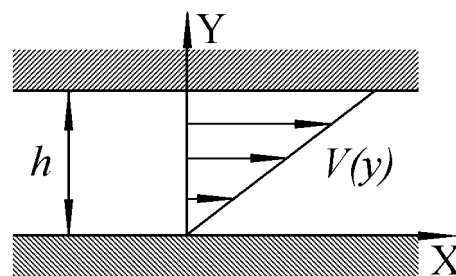


Рис. 6.1.

$$F = \frac{\eta V S}{h}. \quad (6.1)$$

Такая же сила действует на нижнюю пластину, но в сторону движения. Разумеется, эти силы – не прямое взаимодействие пластин. Из-за малости межмолекулярных расстояний пластины взаимодействуют через последовательные слои жидкости. На любой слой действует пара сил  $\pm F$ , причем верхняя направлена по течению, а нижняя – против. В результате слой движется без ускорения. Нижние слои толкаются верхними, а самый верхний – движущейся пластиной.

Но величины  $V$  и  $h$  не имеют смысла для произвольной границы раздела между слоями. Жидкость, кроме верхней и нижней поверхностей, вообще не взаимодействует

с пластинами («не знает» об их существовании). Отношение  $V/h$  следует заменить на локальную характеристику течения, а именно на производную  $dV_x/dy$ , имеющую смысл для любой точки в жидкости. Поэтому закон трения надо записать в виде

$$\frac{F}{S} = \tau = \eta \cdot \frac{dV_x}{dy}. \quad (6.2)$$

Сила на единицу площади  $\tau$  (размерность как у давления) называется **напряжением трения**. В отличие от силы давления сила трения направлена вдоль поверхности, но определяется по-прежнему условиями на этой поверхности. Коэффициент  $\eta$  называется динамической вязкостью жидкости, ее размерность  $\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с}) = \text{пуаз}$ . Часто используется кинематическая вязкость  $\nu = \eta/\rho$  размерности  $\text{см}^2/\text{с} = \text{стокс}$ . В системе СИ соответственно размерности  $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с})$  и  $\text{м}^2/\text{с}$ . В таблице приведена кинематическая вязкость некоторых жидкостей и воздуха при различных температурах в единицах  $\text{см}^2/\text{с}$ .

температура, °С	0	10	20	40	60	80	100
вода	0,018	0,013	0,01	0,0066	0,005	0,004	0,003
глицерин			6,80				
ртуть	0,0013						0,001
воздух(1 атм)			0,15				0,25

Если пластины имеют площадь  $1 \text{ м}^2$ , расстояние между ними  $1 \text{ мм}$ , скорость верхней пластины  $1 \text{ м/с}$ , то сила трения равна  $10^5 \text{ дин} = 1 \text{ Н} \approx 100 \text{ Г}$ , если в зазоре находится вода, и около  $10^3 \text{ дин}$  для воздуха.

Описанное простейшее течение называется течением Куэтта. Рассмотрим следующее по сложности **течение Пуазейля** (1799–1869) в трубе (рисунок 6.2).

На участке трубы длиной  $L$  имеется перепад давления  $\Delta P$ , который и вызывает течение. Профиль скорости, очевидно, симметричен относительно оси, где скорость максимальна. Выделим в жидкости цилиндр радиуса  $y$ . Его толкает вперед сила давления  $\Delta P \cdot \pi y^2$  и тормозит сила трения  $-L \cdot 2\pi y \eta \cdot dV/dy$ . В стационарном течении эти силы равны:

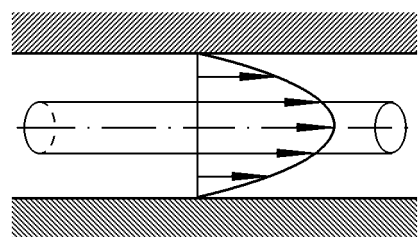


Рис. 6.2.

$$\frac{dV}{dy} = -\frac{\Delta P}{2L\eta} \cdot y, \quad \text{откуда} \quad V = V_0 - \frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot y^2.$$

При  $y = R$  (на стенках) скорость обращается в нуль, так что

$$V_0 = \frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot R^2, \quad V = \frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot (R^2 - y^2). \quad (6.3)$$

Отметим, что невязкая жидкость текла бы без градиента давления и могла бы иметь любое распределение скоростей поперек течения.

Расход жидкости

$$Q = \int_0^R V \cdot 2\pi y \cdot dy = \frac{\pi \Delta P R^4}{8\eta L}. \quad (6.4)$$

Средняя скорость  $Q/\pi R^2$  равна половине максимальной и пропорциональна градиенту давления. Через капилляр радиуса 1 мм, длиной 1 м, при перепаде давления 0,1 атм = 1 м водяного столба вода потечет со скоростью 1,25 м/с, при расходе 4 см<sup>3</sup>/с. Течение Пуазейля (опубликовано в 1840 г.) удобно для измерения вязкости по формуле (6.4).

Другая важная формула – для силы сопротивления, действующей на шар в вязкой жидкости – получена Стоксом (1819–1903) в 1851 г. Мы ограничимся оценкой по порядку величины. Если шар радиуса  $R$  обтекается жидкостью, имеющей скорость  $V$  на бесконечности, то вблизи поверхности шара естественно ожидать, что производная скорости  $dV/dr \approx V/R$ . Напряжение трения  $\tau$  будет иметь порядок  $\eta V/R$ , а сила трения получается умножением  $\tau$  на площадь поверхности шара:  $F \approx 4\pi\eta VR$ . Удивительно, но это – точная формула для силы, возникающей из-за напряжений трения на поверхности. Кроме того, вязкость приводит и к разнице давлений на передней и задней сторонах шара. Оказывается, что давление вносит вдвое меньший вклад в сопротивление и окончательно сила имеет вид:

$$F = 6\pi\eta VR. \quad (6.5)$$

Сопротивление опять пропорционально скорости.

Какова применимость полученных формул? Формула Стокса не из тех, которые выполняются всегда и везде. Попробуйте бросить металлический шарик в воду и сравните наблюдаемую скорость с вычисленной. Совпадения не получится. Скорее можно сказать, что с некоторым трудом для очень вязких жидкостей можно получить подтверждение закона Стокса. Формула Пуазейля выполняется «легче». Но все же, если увеличить в нашем примере радиус трубки до 1 см, мы не получим скорости 125 м/с.

## 6.2 Число Рейнольдса. Парадокс Даламбера

Какую вязкость надо считать достаточно большой для выполнения закона Стокса? Сила трения должна быть основной силой в течении и превышать гидродинамический напор, который имеет порядок  $\rho V^2$ . Отношение гидродинамического напора к вязкому напряжению

$$\frac{\rho V^2 L}{\eta V} = \frac{\rho V L}{\eta} = \frac{V \cdot L}{\nu} \equiv \text{Re} \quad (6.6)$$

называется **числом Рейнольдса** (1842–1912). Большой следует считать вязкость, при которой  $\text{Re} \ll 1$ . Если же  $\text{Re}$  велико, вязкие силы несущественны, т.е. вязкость мала. Размер  $L$ , входящий в число Рейнольдса, характерен для течения (диаметр шара, трубы, длина крыла и т.д.).

Сделаем несколько оценок. Если человек гуляет при отсутствии ветра со скоростью 1,5 м/с, то число Рейнольдса  $150 \cdot 50 / 0,15 = 5 \cdot 10^4$ . Поперечный размер, существенный



для обтекания, принят равным 50 см. Капля дождя, падающая со скоростью 10 м/с, имеет  $Re = 2 \cdot 10^3$ ; струя воды, медленно вытекающая из крана, – около  $10^3$ ; число Рейнольдса аквариумных рыб равно  $10^3 - 10^4$ .

Даже небольшие тела, обтекаемые с малой скоростью, имеют очень большие числа Рейнольдса, не говоря уже о кораблях и самолетах. Вязкие силы почти всегда должны быть пренебрежимо малы. Казалось бы, отсюда прямо следует пригодность почти на все случаи жизни модели идеальной жидкости. Но реальность оказывается сложнее, что хорошо видно на задаче о сопротивлении тел. На первый взгляд, следует ожидать, что сила сопротивления в потоке идеальной жидкости будет порядка  $\rho V^2 S/2$  – произведения динамического напора на площадь поперечного сечения. Рассмотрим, однако, шар, обтекаемый идеальной жидкостью.

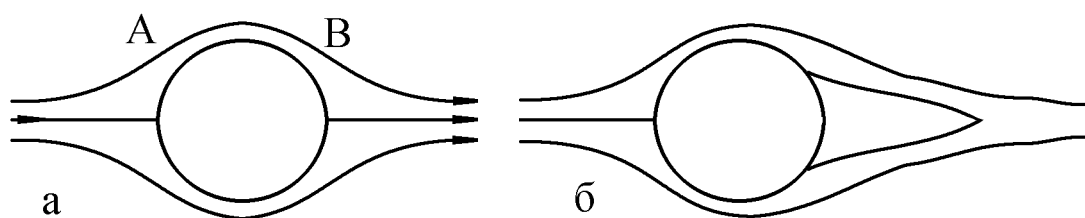


Рис. 6.3.

Из симметричной картины линий тока на рисунке 6.3,а видно, что в точках А и В скорости одинаковы и, следовательно, одинаковы давления (закон Бернулли). Но тогда на шар в идеальной жидкости поток не действует. Сила сопротивления равна нулю! Этот вывод – парадокс Даламбера (1717–1783) – справедлив для тела любой формы. При движении тела с постоянной скоростью энергия течения не меняется, так что работа силы сопротивления  $FVt$  равна нулю и  $F = 0$ .

Более точным будет утверждение, что идеальная жидкость **может** обтекать тело без сопротивления, то есть возможно такое обтекание. Это не значит, однако, что в идеальной жидкости сопротивление обязательно равно нулю. Например, жидкость может отрываться на задней кромке тела, образуя полость (кавитационное обтекание, рисунок 6.3,б). Тогда не будет симметрии в распределении давления, поскольку сзади жидкость не тормозится, и появится значительное сопротивление<sup>1</sup>.

Вопрос в том, какая картина обтекания соответствует реальности. Оказывается, что вовсе не редкость обтекание, близкое к «даламберовскому» и соответствующее практически полной компенсации гидродинамических напоров. Именно поэтому парадокс Даламбера и заслуживает внимания.

Если число Рейнольдса для реальной жидкости велико, т.е. вязкость исчезающе мала, то должна быть малой (скажем, порядка стоксовой) сила сопротивления. Это

<sup>1</sup>Кроме того, в рамках модели идеальной жидкости сила сопротивления появится при ускоренном движении тела; она равна  $\mu W$ , где  $W$  – ускорение, а  $\mu$  – присоединенная масса, которая порядка (для шара – ровно половина) массы вытесненной жидкости. Плывущий корабль создает на поверхности волны, уносящие энергию на бесконечность; волновое сопротивление в идеальной жидкости также не равно нулю.

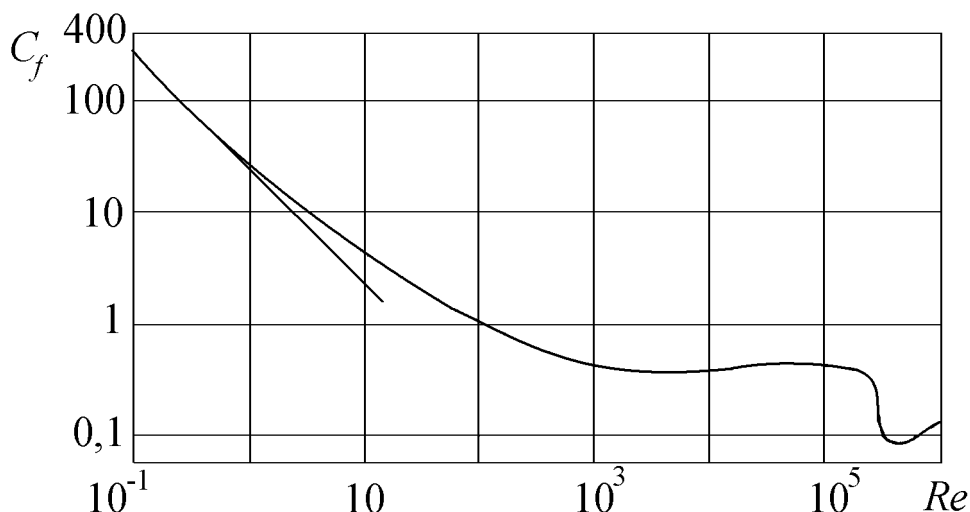


Рис. 6.4.

совершенно не согласуется с практикой. Сопротивление гораздо больше, меняется и картина течения. От ветра можно спрятаться за углом здания. Но идеальная жидкость обязана обтекать препятствие, и за углом скорость ветра должна увеличиться!

На рисунке 6.4 приведен экспериментальный график сопротивления шаров в зависимости от числа Рейнольдса, вычисленного по диаметру шара. По вертикальной оси отложен коэффициент сопротивления  $C_f$ , определяемый из формулы

$$F = C_f \cdot S \cdot \frac{\rho V^2}{2}. \quad (6.7)$$

Если выполняется закон Стокса, то  $C_f = 24/Re$ . Такая зависимость, в логарифмическом масштабе – прямая с наклоном  $(-1)$ , согласуется с экспериментом, пока  $Re < 1$ . Но далее в очень широкой и практически важной области чисел Рейнольдса коэффициент сопротивления гораздо больше, чем по Стоксу, и не зависит от вязкости, входящей в  $Re$ . Постоянство коэффициента сопротивления при  $Re = 10^2 \div 10^5$  и определяет полезность его введения.  $C_f$  показывает эффективную долю сечения  $S$ , на которую действует гидродинамический напор  $\rho V^2/2$ . Кривая имеет универсальный характер:  $C_f$  зависит от  $Re$ , а не от  $d$ ,  $V$ ,  $\nu$  по отдельности. Следовательно, при заданной форме тела число Рейнольдса определяет картину обтекания.

### 6.3 Пограничный слой. Сопротивление. Обтекаемость\*

Пока мы не уделяли достаточного внимания условиям на границе тела. Идеальная жидкость, имеющая точно нулевую вязкость, может скользить вдоль твердых поверхностей. Но даже при очень малой вязкости скольжение невозможно: жидкость прилипает к твердым границам. Например, при обтекании шара идеальной жидкостью скорость достигала бы максимального значения на экваторе шара ( $1,5 \cdot V$ ), а в действительности на шаре скорость равна нулю. Но тогда должно меняться все течение и неясно, где должна проявиться малость вязкости.

Решение проблемы исчезающей вязкости в 1904 г. нашел Л. Прандтль (1875–1953). Он понял, что при обтекании тел с большими числами Рейнольдса вязкость существенна в тонком слое, непосредственно прилегающем к телу. Вне этого слоя скорость жидкости такая же, как в течении идеальной жидкости. В этом легко убедиться, протаскивая через жидкость пластинку (пытаясь «разрезать» воду ножом). Почти вся вода при этом остается неподвижной, и только прилегающий к ножу слой увлекается.

Разберем простейшую задачу – обтекание тонкой пластины потоком со скоростью  $V$  (рисунок 6.5). Внутри **пограничного слоя** толщиной  $\delta$  скорость растет от нуля до идеального значения  $V$ , поэтому напряжение трения  $\tau \approx \eta V/\delta$ . Сила сопротивления, действующая на пластину,  $F = \tau bL$ , где  $L$  – длина,  $b$  – ширина пластины. Оценим силу из других соображений. В пограничный слой втекает слева масса жидкости  $\rho V b \delta$  в 1 с, скорость ее уменьшается от  $V$  до  $V/2$  в среднем, потеря импульса жидкости в секунду, т.е. сила, равна  $\rho V^2 b \delta/2$ . Эта потеря импульса происходит из-за вязкого торможения о пластину, так что

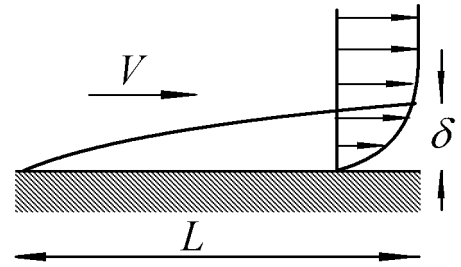


Рис. 6.5.

$$\frac{\rho V^2 b \delta}{2} \approx \frac{bL \cdot \eta V}{\delta}; \quad \delta \approx \sqrt{\frac{2L\eta}{\rho V}} = L \cdot \sqrt{\frac{2\nu}{LV}} = L \cdot \sqrt{\frac{2}{\text{Re}}}. \quad (6.8)$$

Так как  $\text{Re}$  велико,  $\delta \ll L$  – пограничный слой тонкий. Поэтому вязкое трение  $\eta V/\delta$  значительно больше стоксовой величины  $\eta V/L$ . Силу сопротивления пластины, обтекаемой с обеих сторон, запишем в виде

$$F \approx \frac{\rho V^2}{2} \cdot 2bL \cdot \sqrt{\frac{2}{\text{Re}}}, \quad (6.9)$$

так что коэффициент сопротивления равен  $1,4/\sqrt{\text{Re}}$ . Точное решение Блазиуса (1914) дает почти такой же коэффициент:

$$C_f = 1,328/\sqrt{\text{Re}}.$$

Толщина пограничного слоя определяется по порядку величины, так как скорость стремится к  $V$  асимптотически. Однако величина силы может быть измерена. Для пластин, протаскиваемых через жидкость, получается хорошее совпадение с экспериментом. Сила пропорциональна  $V^{3/2}$ . Для пластины размеров  $1 \times 1$  м, обтекаемой водой со скоростью 50 см/с,  $\text{Re} = 5 \cdot 10^5$ ,  $\delta \approx 2$  мм,  $C_f = 0,0019$ , сила сопротивления 0,047 кГ.

Но для объемных тел типа шара полученное сопротивление все еще слишком мало: в  $\sqrt{\text{Re}}$  раз больше, чем по формуле Стокса, тогда как надо в  $\text{Re}$  раз больше, чтобы получилось пропорциональность  $V^2$ . Чем отличается обтекание выпуклой поверхности?

Пусть происходит обтекание с тонким пограничным слоем (рисунок 6.6). Вне слоя жидкость течет как идеальная. В точке А давление повышено на  $\rho V^2/2$ , а в точке В понижено. От точки А до В, где скорость максимальна, жидкость разгоняется под действием разности давлений. Затем от В до С жидкость (снаружи пограничного слоя) движется в сторону увеличения давления за счет набранной инерции.

Но внутри пограничного слоя торможением нельзя пренебречь, и скорость жидкости уменьшена (на стенке – вообще до нуля). Поэтому слой не в силах преодолеть разность давлений между В и С. Остатки инерции позволяют ему лишь несколько продвинуться от точки В в

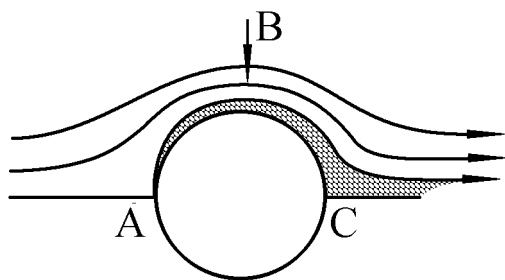


Рис. 6.6.

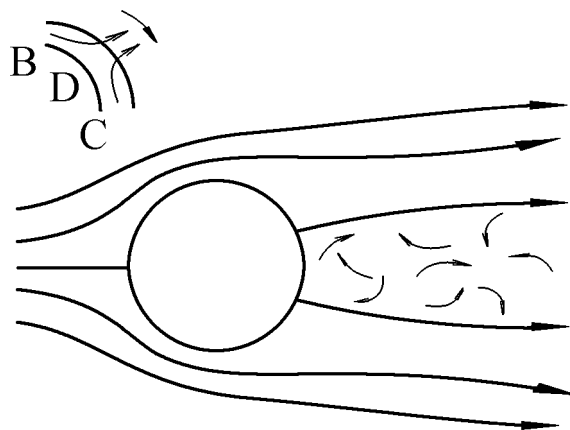


Рис. 6.7.

сторону повышения давления. От точки С в заторможенном слое под действием разности давлений возникает возвратное течение (рисунок 6.7). В некоторой точке D поверхностные потоки встретятся и вынуждены будут оторваться от тела. В дальнейшем формируется обтекание с отрывом. Внутри отрывной зоны возникает более или менее турбулентное (беспорядочное) течение, причем вблизи шара жидкость в среднем неподвижна. Давление в ней порядка давления в основном потоке и заведомо меньше, чем на лобовой части тела. Этим и объясняется вид закона сопротивления при большом числе Рейнольдса. Коэффициент сопротивления, грубо говоря, отражает долю сечения, соответствующего отрывной зоне. В большой области  $Re$  обтекание практически не меняется и  $C_f$  почти постоянен (см. рисунок 6.4).

При внезапном разгоне течения сначала обтекание почти идеальное, как на рисунке 6.5. Развитие отрыва происходит за время порядка времени обтекания  $d/V$ . Мы видим, что малая вязкость действует не прямолинейно, а окольным путем, вызывая появление пограничного слоя, неустойчивость которого уже приводит к отрыву. Этим и объясняется появление большого сопротивления, притом почти не зависящего от вязкости.

При  $Re = 5 \cdot 10^5$  у шара наблюдается так называемый **кризис сопротивления**. С ростом скорости  $C_f$  резко падает примерно вчетверо, при этом уменьшается и сила сопротивления. Это происходит потому, что пограничный слой становится турбулентным, его способность преодолевать рост давления увеличивается, а зона отрыва уменьшается. Если искусственно турбулизовать слой ниткой, надетой на обтекаемое тело, сопротивление можно уменьшить при меньших  $Re$ . Таким приемом пользуются авиамоделлисты.

Интересный пример обтекания – **вихревые кольца**, способные проходить большие расстояния в воздухе или воде без заметного торможения. Картина течения (рисунок 6.8) такова, что нет выраженного пограничного слоя и, следовательно, отрыва. Воздушный шарик таких же размеров способен пролететь всего 10–15 своих диаметров, так как имеет неподвижную границу. Высказывалась идея (пока не реализованная) выбрасывать дым в виде таких вихрей и тем избавиться от дымовых труб.

Сопротивление трения в пограничном слое – порядка сопротивления тонкой пластины, т.е. невелико. Поэтому для уменьшения силы следует прежде всего минимизировать отрыв.

Хорошо обтекаемое тело должно быть закругленным спереди, но очень плавно сужающимся вниз по потоку (рисунок 6.9,а). Тогда рост давления на участке сужения будет медленным и зона отрыва будет мала. Заметим, что при этом тело, например крыло самолета, обяза-

тельно должно быть очень тонким, что важно с точки зрения прочности. Когда-то крылья делали тонкими и приходилось укреплять их дополнительными расчалками, отчего самолет напоминал этажерку и росло сопротивление.

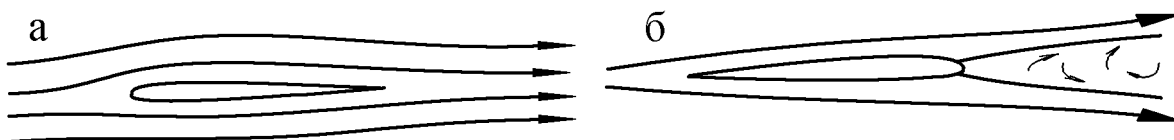


Рис. 6.9.

Впервые свободнонесущее крыло (без расчалок) применил Юнкерс (1915 г.). Парадокс Даламбера для обтекаемых тел работает (с точностью до малого  $C_f$ )! Если же обратить обтекание, отрыв произойдет очень быстро и  $C_f$  будет около единицы (рисунок 6.9 б).

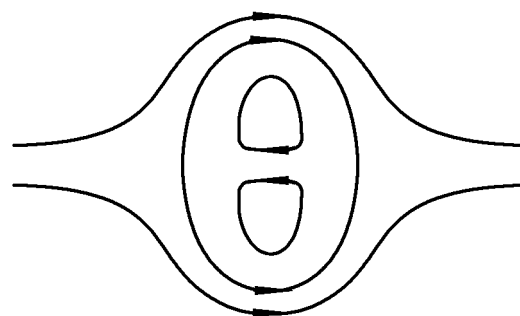


Рис. 6.8.

## 6.4 Турбулентность. Турбулентный слой\*

В 1883 г. О.Рейнольдс опубликовал свой знаменитый опыт. Он подкрасил тонкую струйку воды, текущей в трубе. При малых скоростях струйка смещается вдоль трубы, оставаясь ровной и резко окрашенной. Это значит, что жидкость движется в направлении оси, течение слоистое, или ламинарное. Но с увеличением скорости струйка размывается, растягивается в поперечном направлении и почти равномерно окрашивает весь поток. В таком турбулентном течении имеются беспорядочные продольные и поперечные пульсации скорости, приводящие к перемешиванию. Оказывается, что ламинарное течение Пуазейля теряет устойчивость при значении числа Рейнольдса около 2300 (вычислено по средней скорости и диаметру).

За прошедшие сто лет не удалось полностью разобраться в переходе к турбулентности. Достаточно заметить, что критическое число Рейнольдса отнюдь не близко к единице, как это бывает с безразмерным параметром в простой теории. Чтобы получить такое большое число, нужна достаточно сложная аргументация. Можно привести два соображения (видимо, недостаточных): во-первых, потеря устойчивости вызвана вязкостью (прилипанием к стенкам), которая в то же время определяет диссипацию (затухание пульсаций) и должна быть мала; во-вторых, течение Пуазейля имеет большой запас устойчивости.

Оценим, когда произойдет переход к турбулентности в пограничном слое. Если рассчитать критическое число Рейнольдса по толщине слоя, мы должны получить примерно тот же результат, что для трубы:

$$\text{Re}_\delta = \frac{V\delta}{\nu} = \frac{VL}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{2}{\text{Re}}} = \sqrt{2 \cdot \text{Re}} \approx 2 \cdot 10^3,$$

откуда  $\text{Re} = VL/\nu \approx 2 \cdot 10^6$ . В опыте получается критическое  $\text{Re}$ , рассчитанное по длине, в диапазоне  $(0,3 - 1) \cdot 10^6$ , возможно, из-за меньшей устойчивости течения в ламинарном пограничном слое.

Крыло дозвукового самолета шириной 4 м на скорости 250 м/с имеет  $Re \approx 6,7 \cdot 10^7$ , т.е. почти на всей поверхности пограничный слой турбулентный. Как уже говорилось, турбулентный слой устойчивее к отрыву, чем ламинарный. У реального крыла при небольших углах атаки отрыв практически не возникает, сопротивление формы (давления) не превышает сопротивления трения.

Для турбулентного пограничного слоя довольно хорошо выполняются полуэмпирические формулы

$$\delta \approx 0,04 \cdot L \cdot Re^{-0,2}, \quad C_f \approx 0,074 \cdot Re^{-0,2}.$$

Для крыла самолета при  $Re = 6,7 \cdot 10^7$   $\delta = 6$  мм,  $C_f = 0,002$ . Сопротивление трения крыла размером  $30 \times 4$  м<sup>2</sup> около 1,2 тонны. Два крыла и фюзеляж, сопротивление которого того же порядка, дают 5 – 6 Т. Если отрыв удваивает сопротивление, получим 10–12 Т. Максимальная тяга двигателей ТУ-154 равна  $3 \times 9,5$  Т, что дает представление о точности оценок. На высоте 10 км плотность воздуха и, значит, сопротивление уменьшается примерно в три раза.

Подъемная сила (вес) того же самолета около 90 Т, на 1 м крыла приходится около 3 Т. По формуле Жуковского (1847–1921), полученной в 1904 г., подъемная сила

$$F_y = \rho V \Gamma, \quad (6.10)$$

где  $\Gamma = \oint (\mathbf{V} \cdot d\mathbf{l})$  – **циркуляция** вокруг крыла, а интеграл берется по контуру, охватывающему крыло. Как возникает такая зависимость? Под крылом давление должно быть больше и, значит, скорость меньше. Для тонкого крыла (рисунок 6.10) можно считать, что на основной поток со скоростью  $V$  накладывается дополнительная скорость  $+u$  сверху и  $-u$  снизу крыла. Разность давлений

$$\frac{\rho}{2} \cdot ((V + u)^2 - (V - u)^2) = 2\rho V u,$$

а подъемная сила  $\rho V \cdot 2uL$  на единицу длины. Произведение  $2uL$  и будет циркуляцией  $\Gamma$  вокруг крыла.

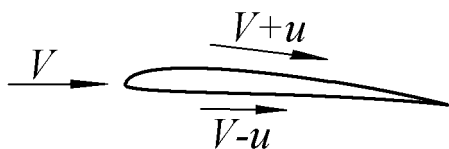


Рис. 6.10.

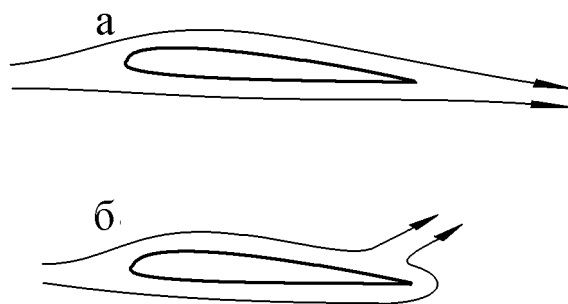


Рис. 6.11.

Формула Жуковского не содержит вязкости, в идеальной жидкости циркуляция может быть любой. На самом деле  $\Gamma$  опять определяется поведением пограничного слоя. Циркуляция устанавливается такой, чтобы пограничные слои с обеих сторон крыла сходили с острой задней кромки (рисунок 6.11,а). Обтекание с другим расположением точки схода (рисунок 6.11,б) неустойчиво, так как на кромке скорость будет велика, а далее жидкость, приближаясь к точке схода, будет тормозиться. Так же как при обтекании выпуклого тела, рассмотренном в п. 6.3, в слое разовьются встречные течения, и он оторвется. В результате течение перестроится и точка

встречи слоев передвинется на кромку. Для малых углов и тонких крыльев теоретическая подъемная сила

$$F_y = 2\pi \cdot \sin \alpha \cdot \frac{\rho V^2}{2} \cdot L,$$

т.е.  $\Gamma = \pi V L \cdot \sin \alpha$ , где  $\alpha$  = угол атаки. На высоте 10 км для ТУ-154 получаем  $\alpha = 6^\circ$ . Коэффициент подъемной силы  $C_y = 2\pi \cdot \sin \alpha = 0,6$ . Отношение  $C_y/C_f$ , в нашем примере порядка 10, называется **аэродинамическим качеством** и показывает, во сколько раз вес самолета может превосходить тягу двигателей.

Отсасывая пограничный слой, можно добиться его малой толщины на всем крыле. Достаточно тонкий слой будет ламинарным и, значит, создающим малое трение. При этом одновременно предотвращается отрыв. По оценкам, управление пограничным слоем снизит сопротивление и увеличит дальность полета на 30%. Пока такие идеи не внедряются из-за увеличения сложности конструкции.

## 6.5 Конвекция и теплопередача\*

Гидродинамические силы – это передача импульса. Не менее важна передача тепловой энергии. Поток тепла (энергия, проходящая через единичную площадку в единицу времени) возникает при разности температур:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

Вид этой зависимости напоминает закон вязкого трения. Коэффициент теплопроводности, или просто теплопроводность, имеет размерность энергия/(см град с); для газа он рассчитан в п. 5.2. Кирпич имеет  $\kappa = 0,5$  ккал/(м час град) = 0,6 Вт/(м град). Из комнаты, через стену площадью 10 м<sup>2</sup> в два кирпича (0,5 м) при перепаде температур 50 К уходит на улицу 600 Дж каждую секунду; требуется мощность 600 Вт для обогрева. Если кирпичи сделать из меди, понадобится мощность в 660 раз большая ( $\kappa = 400$  Вт/(м град)). У воды  $\kappa = 0,6$  Вт/(м град), у воздуха 0,027 Вт/(м град). Окружающая нас среда имеет малую теплопроводность.

Как распространяется тепло в среде? Нагреем стержень сечением 1 см<sup>2</sup> с одной стороны на  $\Delta T$ . За время  $t$  волна пройдет расстояние  $L$ . Тепловой поток  $q \sim \kappa \Delta T/L$ . Тепло  $qt$  распространяется по этому участку:  $qt \sim CL \Delta T$ . Получаем  $L^2 \sim \kappa t / (\rho C)$  ( $\rho$  – плотность,  $C$  – удельная теплоемкость). Величина  $\chi = \kappa / (\rho C)$  называется **температуропроводностью** и имеет ту же размерность (см<sup>2</sup>/с), что и кинематическая вязкость. Для газов  $\chi \simeq \nu$ , так как и тепло, и импульс переносятся вместе с молекулами. Отношение  $\nu/\chi$  называют числом Прандтля Pr. Для воды Pr = 7, для жидких металлов Pr ~ 0,01. Для воздуха  $\chi = 0,2$  см<sup>2</sup>/с.

Допустим, что легко одетый человек вышел на мороз –23,4 °С. Градиент температуры будет порядка 3 К/см, т.е. 60 К на 20 см – характерном размере, на котором должна меняться температура воздуха.

Тогда с 1 м<sup>2</sup>, площади теплообмена, будет уходить около 10 Вт. Через окно с двойными рамами площадью 2 м<sup>2</sup> можно ожидать 30 Вт. Эти оценки явно неверны. Зимой можно замерзнуть, а через окно выходит гораздо больше тепла, иначе в нашем климате делали бы окна во всю стену<sup>2</sup>. Далее, слой воздуха в 20 см должен прогреваться за время 2000 с – это

<sup>2</sup>Впрочем, иногда их как раз делают, к неудовольствию жильцов.

никак не похоже на время установления теплообмена человека с окружающей средой. Аналогично парадоксам малой вязкости мы наблюдаем парадокс малой теплопроводности: реальный теплообмен гораздо больше.

Передача тепла через газы и жидкости возможна в основном путем конвекции. Сначала рассмотрим **вынужденную конвекцию** при обтекании тела потоком с другой температурой, отличающейся на  $\Delta T$ . Для газов, у которых вязкость и теплопроводность, по сути, один и тот же процесс,  $\chi \simeq \nu$ , в особенности очевидно, что тепло при обтекании передается через пограничный слой. Как малая вязкость сказывается только вблизи тела, так и температура в потоке меняется в пределах температурного пограничного слоя.

Время  $t$  контакта частицы жидкости с телом порядка  $L/V$ , и успевает прогреться слой, толщина которого

$$\delta \simeq \sqrt{\chi t} \simeq \sqrt{\nu t} \approx L \cdot \sqrt{\frac{\nu}{LV}} = \frac{L}{\sqrt{\text{Re}}}.$$

Поэтому градиент температуры и тепловой поток сильно увеличиваются:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \sim \kappa \frac{\Delta T}{\delta}.$$

Для ламинарного слоя увеличение будет в  $\sqrt{\text{Re}}$  раз. Если человек обдувается холодным ветром со скоростью 2 м/с, то  $\text{Re} = 6 \cdot 10^4$ , и вместо 10 Вт получаем теплоотдачу около 2,5 кВт, что уже похоже на правду. Избежать замерзания помогает одежда, в порах которой воздух не движется, и таким образом используется его малая теплопроводность.

В жидких металлах вязкость определяется движением атомов, а перенос тепла – легкими электронами, поэтому их теплопроводность непропорционально велика, тепловой пограничный слой примерно на порядок толще динамического.

В турбулентном пограничном слое для газов хорошо выполняется полуэмпирическая зависимость:

$$q = -\kappa \frac{\Delta T}{L} \cdot 0,037 \text{Re}^{0,8}.$$

В этом случае уже нельзя оценить  $q$  как  $\kappa \Delta T / \delta$  – через толщину турбулентного слоя. При турбулентности теплопередача становится еще более интенсивной из-за поперечного движения элементов потока и перемешивания. То же, кстати, относится и к формуле трения.

При **самостоятельной конвекции** само движение вызвано перепадом температур. Пусть вертикальная стенка на  $\Delta T$  теплее окружающего воздуха. Слой вблизи стенки также нагревается и расширяется; изменение его плотности  $\Delta \rho$  равно  $\rho \beta \Delta T$ , где  $\beta$  – коэффициент объемного расширения. Возникает выталкивающая сила.

Разность давлений  $\Delta P = \rho g h$  при малой вязкости, как всегда, порядка  $\rho V^2$ , откуда скорость в нагретом слое  $V \simeq \sqrt{\beta \Delta T g h}$ . Число Рейнольдса, вычисленное по высоте стенки,  $\text{Re} \simeq \sqrt{\beta \Delta T g h^3 / \nu^2}$ . Величину под корнем называют числом Грасгофа Gr. Надобность в новом безразмерном числе появилась потому, что конвекция возникает только при определенном перепаде температур, и число Рейнольдса может не иметь смысла. При теплообмене отопительной батареи с воздухом в комнате  $\beta = 1/T \approx 1/300$ ,  $\Delta T = 30$  К,  $h = 0,5$  м,  $\text{Gr} = 5 \cdot 10^8$ ,  $\text{Re} = 2 \cdot 10^4$ , т.е. течение в пограничном слое ламинарное. Толщина слоя  $h/\sqrt{\text{Re}} = 3,5$  мм. Через этот тонкий слой и происходит теплоотдача (иначе батарея была бы неэффективна).

Нагретый воздух поднимается вверх и создает постоянную циркуляцию в комнате, перемешиваясь далее с холодными объемами и так передавая им тепло. Аналогично происходит унос



тепла через двойные рамы: основное изменение температуры приходится на два пограничных слоя на внутреннем и наружном стеклах, т.е. эффективная толщина теплоизоляции невелика. По тем же причинам зимой холодно даже при полном безветрии: скорость конвективного течения будет порядка 1 м/с.

Если слой жидкости толщины  $h$  подогревается снизу, конвекция возникает при условии (Релей, 1916 г.)

$$\text{Gr} \cdot \text{Pr} = \frac{g\beta\Delta T h^3}{\nu\chi} > 1700.$$

Понять эту неожиданно большую цифру можно из таких соображений. При обычном обтекании тела для  $\text{Re} \sim 1$  даже имеющееся движение гасится вязкостью (течение Стокса). Поэтому ожидать возникновения конвекции с  $\text{Re} \sim 1$  не приходится: вязкость слишком велика, либо нехватает перепада температур. Число Рейнольдса, соответствующее началу конвекции, порядка  $\sqrt{1700} \approx 40$ . Но при обтекании как раз при  $\text{Re}$  в диапазоне нескольких десятков наблюдается периодический отрыв вихрей от тела (дорожка Кáрмана, с которой связано, например, гудение проводов при ветре), т.е. возбуждаются вторичные течения.

При небольшом превышении условия Релея возникают конвективные **ячейки Бенара**, имеющие форму почти правильных шестиугольников, причем жидкость всплывает в центре и опускается по краям. Вода слоем 1 см при 20 °С ( $\beta = 1,8 \cdot 10^{-4}$  1/К) может быть нагрета снизу не более чем на 0,15 °С без конвекции. В невесомости для теплообмена необходима вынужденная конвекция (специальные вентиляторы). В пористых материалах конвекция прекращается при миллиметровых размерах пор.

В жизни очень важна **атмосферная конвекция**. Большие масштабы требуют учета сжимаемости. Пусть Солнце нагревает поверхность Земли, так что нижние слои воздуха теплее верхних, имеющих температуру  $T_0$ , на  $\Delta T$ . Поднимаясь вверх, объем газа адиабатически охлаждается из-за падения давления; на высоте  $h$

$$T = (T_0 + \Delta T) \cdot \left( \frac{p_0 - \rho g h}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Здесь  $\rho$  – средняя плотность воздуха в столбе высотой  $h$ . Если температура  $T$  выше, чем «законная»  $T_0$  на высоте  $h$ , поднявшийся объем будет легче окружающего воздуха, что заставит другой объем опуститься вниз. Считая  $h$  и  $\Delta T$  малыми, получаем

$$\frac{\Delta T}{T_0} > \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\rho g h}{p_0}, \quad \text{или} \quad \frac{\Delta T}{T_0} > \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\mu g}{R}.$$

Для воздуха  $\gamma = 1,4$ ;  $\mu = 30$  г/моль и критический градиент температуры будет 10 град/км. Такие условия возникают часто. Струи теплого влажного воздуха легко распознать по облакам, сидящим на их вершинах. (При адиабатическом падении температуры на некоторой высоте начинается конденсация пара, поднятого вместе с воздухом с поверхности). Конвекция в Солнце распространяется от поверхности примерно до половины радиуса, что объясняет возникновение пятен, протуберанцев и т.п., причем важную роль играет магнитное поле.

Конвекция определяет динамику земной атмосферы в целом. Воздух поднимается на экваторе и опускается в средних широтах. В результате возникает циркуляция. Вдоль поверхности Земли к экватору дуют постоянные ветры – пассаты, которые вращением Земли (силой Кориолиса) отклоняются к западу. Перетекание воздуха между материками и океанами из-за разного нагрева вызывает муссонную циркуляцию с сухим и влажным временами года. При

большой влажности конвекция с последующим выпадением дождя вызывает резкую смену температур, что приводит к тропическим ураганам. Для урагана необходима жаркая погода, вызывающая сильное испарение и поднятие нагретого воздуха, и сила Кориолиса, которая закручивает сходящиеся к освободившемуся месту потоки. Сила Кориолиса в южном полушарии закручивает ураган по часовой стрелке, а в северном – против. На экваторе ее влияние нулевое, и поэтому ураганы возникают в сороковых («ревущих») широтах, где еще достаточно жарко.

Интересна проблема прогноза погоды. Казалось бы, зная уравнения движения и условия в атмосфере, можно предсказать будущее состояние погоды. Научным прогнозом впервые занялся адмирал Фицрой (1805–1865), бывший капитан корабля «Бигль», на котором совершил свое знаменитое плавание Ч.Дарвин. Фицрой понял, что важна не погода в данном месте в прошлом, а различие давлений в окрестностях, в особенности положение резких перепадов давления – атмосферных фронтов. В идеале, зная условия на достаточно густой сетке точек, можно предсказать движение фронтов. Сейчас разработан гидродинамический прогноз погоды примерно на неделю. Почему не удается предсказать погоду на месяц вперед (это было бы полезно для сельского хозяйства) или на год?

Конвективные процессы тесно связаны с неустойчивостью. Ранее эта трудность не осознавалась. Однако в 1963 г. Э.Лоренц обнаружил принципиальную невозможность долгосрочного прогноза на упрощенной математической модели. Представим себе кольцеобразную трубку, заполненную вязкой жидкостью (см. рис. 6.14 на стр. 74). Трубка расположена в вертикальной плоскости и подогревается снизу. При достаточной разности температур нагретый внизу участок начнет подниматься и жидкость придет во вращение, направление которого зависит от начального возмущения. С увеличением  $\Delta T$  жидкость время от времени начнет менять направление вращения. Скажем, она разгоняется настолько, что какой-то объем проскакивает нижнее положение, не успев вновь как следует нагреться. В результате не доходит до верха и может остановиться, а затем двинуться в обратном направлении. Эксперимент и численный расчет показывают, что при большой разности температур моменты смены направления случайны. Трубка моделирует конвективную ячейку в атмосфере.

Пример Лоренца – это одно из первых наблюдений **динамического хаоса**, когда безобидные с виду детерминированные системы развиваются непредсказуемым образом. Атмосферный фронт может рассыпаться без видимых причин или возникнуть на «ровном месте» из-за слабых воздействий, которые невозможно контролировать. По выражению Лоренца, существует «эффект бабочки»: взмах крыльев бабочки через некоторое время может совершенно изменить погоду. Решение уравнений динамической метеорологии неустойчиво: малые отклонения нарастают со временем. Время удвоения случайной ошибки составляет 3 – 5 дней, а через 2 – 3 недели расчет не будет иметь ничего общего с реальностью (хотя и даст вполне возможную в принципе погоду). Переход к турбулентности, по-видимому, тоже связан с динамическим хаосом. Подробнее эти вопросы освещены ниже, в приложении.

Время от времени газеты пропагандируют достижения отдельных синоптиков с диапазоном действия порядка года. При этом упоминаются обоснования только самого общего характера (всему причиной – Солнце), делается упор на важность работ для народного хозяйства и безразличие официальной науки. Изложение иллюстрируется множеством верных предсказаний. Например, некто занялся метеорологией случайно, без специального образования, по-

скольку кому-то надо было давать прогнозы. Первый же прогноз оказался удачным. Пока что физика не может объяснить такие феномены.

## Приложение. Логистическое отображение и модель Лоренца\*

На простейшем примере покажем результаты сравнительно нового раздела современной физики – динамического, или детерминированного, хаоса. Против ожидания, самые простые эволюционные зависимости могут приводить к непредсказуемому поведению.

Пусть на некотором острове обитают кролики (rabbits). Естественно предположить, что при малой населенности их количество  $Ra$  подчиняется уравнению:

$$\frac{dRa}{dt} = k \cdot Ra, \quad (6.11)$$

то есть скорость увеличения населенности пропорциональна уже имеющемуся населению. Величина  $k$  – коэффициент размножения.

Решение уравнения (6.11) известно – население растет экспоненциально:

$$Ra = Ra_0 \cdot \exp(kt),$$

где  $Ra_0$  – число кроликов в начальный момент. Через характерное время, равное  $1/k$ , это число возрастет в  $e = 2,71828$  раз, еще один такой промежуток снова даст такое же увеличение, и т.д. Видна полная аналогия с механической неустойчивостью, которую мы уже обсуждали. Сейчас только напомним, что экспоненциально развивающийся процесс со временем приобретает характер взрыва.

Скоро наш остров переполнится. Пусть его «емкость»  $N_0 = 1000$  кроликов. При меньшей численности кролики размножаются, при большей – мрут от голода. В уравнение надо ввести поправку на Lebensraum (нем. – жизненное пространство):

$$\frac{dRa}{dt} = k \cdot Ra(1 - Ra). \quad (6.12)$$

Здесь и дальше число кроликов измеряется в единицах  $N_0$  (kilorabbit). Если  $Ra = 1$ , то скорость прироста населения равна нулю – достигается равновесие между числом рождений и смертей. При любом начальном значении, кроме нуля,  $Ra$  стремится к 1 – равновесному значению. Действительно, при  $Ra < 1$  правая часть (6.12) положительна, и население возрастает. При обратном неравенстве правая часть отрицательна, и население уменьшается.

Кролики вряд ли знакомы с дифференциальными уравнениями (как и многие школьники). Скорее, размножение кроликов носит сезонный характер и подчиняется разностному уравнению:

$$\frac{Ra' - Ra}{\tau} = k \cdot Ra(1 - Ra),$$

или

$$Ra' = Ra + k\tau Ra(1 - Ra).$$

Можно сказать, что по текущему значению  $Ra$  планируется новое значение  $Ra'$  через период размножения  $\tau$ . Выбрав  $\tau$  за единицу времени, окончательно имеем

$$Ra' = Ra(1 + k - kRa). \quad (6.13)$$

Уравнения такого вида, когда следующее значение величины вычисляется через предыдущее, называются **итерационными**. Сразу видно, что при  $Ra = 1$  получается  $Ra' = 1$ . Таким образом, равновесное значение для непрерывного уравнения (6.11) и его дискретной модели (6.13) одно и то же.

Но это не значит, что решение дискретной модели обязательно будет напоминать поведение непрерывной. Оказывается, что при большом коэффициенте размножения (точнее, произведении  $k\tau$ ) равновесное значение в дискретной модели неустойчиво.

Легче это понять при графическом подходе. Точка  $Ra' = Ra = 1$  – это пересечение графиков (рис. 6.12)

$$y = x \quad \text{и} \quad y = x(1 + k - kx) \equiv f(x).$$

Зависимость (6.13), если говорить о равновесном значении – точке пересечения графиков – можно понимать как способ решения уравнения

$$x = f(x)$$

методом итераций. Пусть мы начали с какого-то значения  $x_0 = Ra_0$ . Отмечаем его на действительной оси. Ему согласно (6.13) соответствует новое значение  $x' = f(x_0)$ , лежащее на графике функции (точка 1). Его снова надо подставить в уравнение итераций. Переносить это значение на горизонтальную ось не обязательно. Проще найти пересечение с прямой  $y = x$  (точка 2). Из нее опять проводим вертикаль до графика  $f(x)$  (точка 3), и т.д. Видим, что последовательные значения приближаются к точке пересечения по спирали. Как говорят, итерации сходятся. Решение как бы притягивает к себе траекторию. Но так бывает не всегда. На рис. 6.13 показан

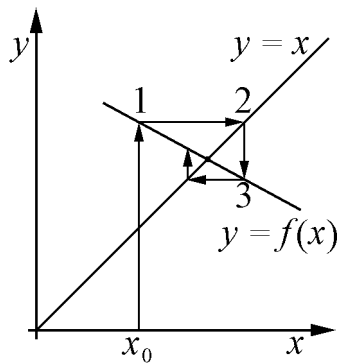


Рис. 6.12.

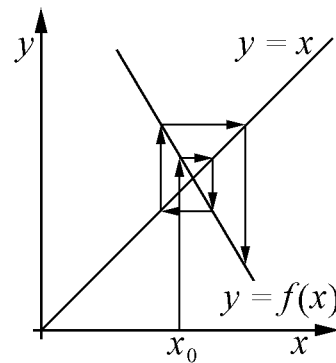


Рис. 6.13.

пример расходящихся итераций, «отталкивающихся» от решения. Легко убедиться (нарисовав несколько графиков типа рис. 6.12 и 6.13), что для сходимости итераций необходимо, чтобы график  $y = f(x)$  имел в точке пересечения меньший наклон, чем у прямой  $y = x$ , то есть  $f$  слабее зависела от  $x$ , чем  $y = x$ .

Метод итераций часто применяется для численного решения уравнений. Попробуйте решить, например,  $x = \cos(x)$ . Правую часть можно вычислять на калькуляторе. Начальное приближение возьмите в интервале  $0 < x < \pi/2$ . Попробуйте так же решить уравнение  $x = 10 - \text{tg}(x)$ . Сходятся ли итерации?

Из (6.13) видно, что с возрастанием  $k$  функция  $f$  становится все более крутой. Оказывается, что неустойчивым равновесие становится при  $k > 2$ .

Что же будет с кроликами, если равновесие неустойчиво? Объяснить это на словах не так просто. Опишем кратко результаты, которые дает компьютерная программа.

При  $k < 2$  поведение  $Ra(t)$  близко к непрерывной модели. При любом начальном значении со временем решение стремится к 1 – равновесию.

Однако при  $k$  в интервале от 2 до 2,44 наблюдаются колебания. При большой плодовитости малая заселенность дает быстрый рост и переход через равновесие; затем перенаселение приводит к вымиранию. Устойчиво не равновесное значение, а цикл с периодом 2.

При дальнейшем увеличении  $k$  возникает цикл с периодом 4, и т.д., а при  $k > 2,5699457$  начинается хаотическое (беспорядочное) поведение. При  $k$  около 3 последовательные итерации дают практически случайные числа. Это происходит, несмотря на вполне определенный (детерминированный) характер всех вычислений. Такое поведение и называется детерминированным хаосом. Как видно, к нему могут приводить с виду вполне безобидные модели.

Если перейти к числам  $x = Ra \cdot k / (1 + k)$ , получается более простое уравнение

$$x' = rx(1 - x), \quad (6.14)$$

где  $r = (1 + k)$ . Величина  $x$  удобнее тем, что не превышает единицы. Уравнение (6.14) называется **логистическим отображением**<sup>3</sup>, или отображением Фейгенбаума.

Мы рассуждали о кроликах, следуя лекции Д.Маркса<sup>4</sup>, известного венгерского физика, единственно для придания изложению известной занимательности. На самом же деле рассмотренная задача имеет отношение к турбулентности. С увеличением скорости течение становится неустойчивым; возникают первичные вихри. Один оборот вихря можно рассматривать как цикл отображения типа (6.13). Далее эти вихри тоже теряют устойчивость: появляется цикл с периодом 2. На место  $k$  в гидродинамике следует поставить число Рейнольдса  $Re$ . Как и в нашей задаче, переход от ламинарного течения к турбулентному происходит при небольшом относительном изменении числа Рейнольдса.

Вообще детерминированный хаос сейчас находят во множестве областей. Например, быстро развивающаяся экономика при большом периоде планирования тоже может дать хаотическое поведение. И, в довершение всего, даже в Солнечной системе есть элементы хаоса. Когда-то Лаплас предлагал рассчитать все будущее Вселенной, зная ее начальное состояние и законы развития. Похоже, что это невозможно не только технически, но и принципиально. Со времен Ньютона считалось, что роль науки – предсказание будущего. Теперь мы видим, что будущее может быть случайным. Возможно, хаотические явления помогут разобраться в таких проблемах, как свобода воли.

Теперь опишем результаты простейшей **модели Лоренца**, описывающей конвекцию и тоже демонстрирующей динамический хаос. Это даст нам некоторое представление о современном взгляде на проблему турбулентности.

Кольцеобразная трубка, стоящая вертикально, заполнена жидкостью (рис. 6.14). Трубка подогревается снизу так, что температура ее стенок равна  $-\Delta T \sin \varphi$ . Угол  $\varphi$  отмеряется от оси  $x$ : в нижней точке имеется  $+\Delta T$ , а в верхней  $-\Delta T$  относительно среднего уровня.

Тепловое расширение изменяет плотность жидкости и вызывает конвекцию (вращение); вязкость «пытается» сдерживать конвекцию. Оказывается, что поведение системы зависит от интенсивности подогрева – величины  $\Delta T$ . Представим температуру жидкости в виде

$$T = -\Delta T \sin \varphi + y \cos \varphi + z \sin \varphi,$$

<sup>3</sup>«Логистика» (не путать с логикой) довольно близко переводится русским термином «снабжение».

<sup>4</sup>George Marx, Simulation games in science education, Proc. of GIREP Conf. on the teaching of physics in schools, Budapest, 1981. Не путать с К.Марксом.

так что  $y$  – это температура в правой точке, а  $z$  – отклонение от температуры стенки в верхней точке трубки. Уравнение движения жидкости

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{mgby}{2} - kv .$$

Здесь  $m$  – масса жидкости в трубке,  $v$  – скорость течения. Первое слагаемое справа описывает «движущую силу» из-за перекоса массы при тепловом расширении с коэффициентом  $b$ . При положительной амплитуде  $y$  справа жидкость теплее и, значит, менее плотная<sup>5</sup>. Второе слагаемое в правой части – пропорциональное скорости трение. Удобны безразмерные переменные (с ними меньше коэффициентов).

$$\frac{dV}{dt} = s(Y - V) ,$$

где  $s$  – константа, зависящая от геометрии и свойств жидкости. Еще два уравнения описывают изменения  $Y$  и  $Z$ :

$$\frac{dY}{dt} = -Y - VZ + RV ,$$

$$\frac{dZ}{dt} = -Z + VY .$$

Первые слагаемые в правых частях – это теплообмен со стенкой. Из-за него температура выравнивается: положительная амплитуда  $Y$  приводит к уменьшению  $Y$ . Остальные слагаемые описывают конвективный перенос тепла (они содержат скорость  $V$ ). Например, согласно последнему уравнению, при положительной скорости (против часовой стрелки) и положительной температуре справа, через некоторое время возрастет температура вверху из-за переноса горячей жидкости. Такую же природу имеет слагаемое  $(-VZ)$  во втором уравнении; слагаемое же  $RV$  – это перенос «равновесной» температуры  $T$  снизу в правую точку.

Выражения для безразмерной скорости  $V$  и амплитуд  $Y$  и  $Z$  мы здесь не выписываем. Достаточно знать, что они пропорциональны соответствующим размерным величинам  $v, y, z$ . Три уравнения образуют знаменитую систему Лоренца (E.Lorenz, Deterministic non-periodic flow. Journal of Atmos. Sciences, 1963, v.20, p.130).

Как обычно принято, зафиксируем параметр  $s = 10$  (это означает довольно большое трение). Параметр  $R$  пропорционален перепаду температуры  $\Delta T$  и может меняться. Он аналогичен числу Рейнольдса в проблеме турбулентности. Опишем поведение системы при различных  $R$ , то есть при разной интенсивности подогрева.

При  $R < 1$  устойчиво состояние покоя жидкости, то есть

$$V = Y = Z = 0 ,$$

в котором обращаются в нуль правые части уравнений. Начальные отклонения от равновесия затухают.

При  $1 < R < s(s+4)/(s-2) = 17,5$  устойчивым состоянием будет конвекция – постоянное вращение жидкости в сторону, определяемую случайными отклонениями от состояния покоя. Снова правые части должны обращаться в нуль. Из первого уравнения имеем  $Y = V$ , из

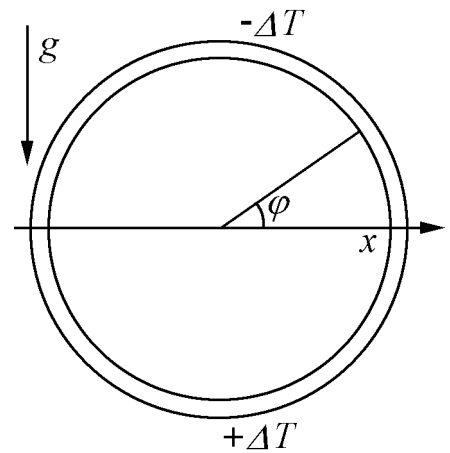


Рис. 6.14.

<sup>5</sup>Точнее, вращает жидкость момент сил. Но уравнение вращения приводится именно к такому виду.

второго тогда  $Z = R - 1$ , а из третьего  $Y = V = \sqrt{R - 1}$ . Состояние покоя по-прежнему останется равновесием, но уже неустойчивым.

Наконец, при  $R > 17,5$  неустойчивой становится стационарная конвекция. Решение становится хаотическим: температура и скорость изменяются непредсказуемым образом. Модель Лоренца – первый обнаруженный пример динамического, или детерминированного хаоса. Оказалось, что детерминированные системы, которые должны рассчитываться точно, могут вести себя совершенно неожиданно. Отсюда видна трудность прогноза погоды. Если решение неустойчиво, то отклонения от него нарастают. Как уже говорилось, через 2 – 3 недели прогноз не будет иметь ничего общего с реальностью.

Если следить за последовательными максимумами одной из переменных, то такое отображение ( $n \Rightarrow n + 1$ ) будет похоже на отображение Фейгенбаума. Разница же состоит в том, что задача Фейгенбаума – дискретная, а модель Лоренца – непрерывная. Оказывается, что в непрерывной модели для возникновения динамического хаоса нужно не менее трех дифференциальных уравнений. Интересно, что более сложный вариант Лоренца был найден раньше.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

СТАТИСТИКА

А. П. Ершов

12 февраля 2007 г.



# Глава 7

## СТАТИСТИКА

В этой главе обсуждается распределение молекул в пространстве при наличии внешних сил, в частности, силы тяжести. Кроме того, рассматривается вопрос о распределении молекул идеального газа по скоростям. Мы увидим, что в обоих случаях количества молекул в данном состоянии определяются в основном их энергиями.

### 7.1 Равновесие атмосферы. Распределение Больцмана

До сих пор мы обходились средними характеристиками, вроде среднеквадратичной скорости молекул. Но бывает нужна более детальная информация, например, какая доля молекул имеет такую-то энергию. Из-за молекулярного движения такие закономерности будут статистическими.

Рассмотрим столб воздуха, опирающийся на площадку  $S$ , и пусть у него заданная температура  $T$ . Вырезаем из него плоский слой толщиной  $dh$ , который должен находиться в равновесии (рисунок 7.1):

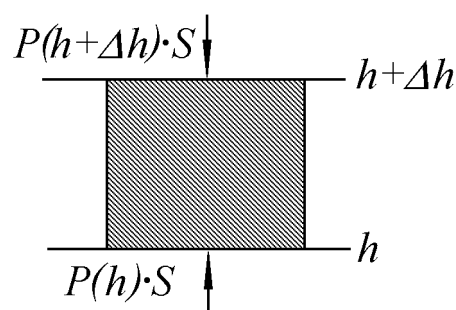


Рис. 7.1.

$$mngSdh = S\Delta P = -SkT\Delta n.$$

Знак  $-$  появился, так как с высотой  $n$  падает. Получаем уравнение

$$\frac{dn}{n} = (mg/kT)dh, \quad \Rightarrow \quad n = n_0 \exp(-mgh/kT).$$

Для давления отсюда следует **барометрическая формула**:

$$P = P_0 \exp(-mgh/kT).$$

Показатель экспоненты можно написать как  $\mu gh/RT$ , или  $h/H$ , где  $H = kT/mg = RT/\mu g$  – так называемая высота атмосферы. Для земной атмосферы  $H = 8 \cdot 10^7$ .

$300/(30 \cdot 10^3) = 8 \cdot 10^5 = 8$  км. На такой высоте плотность и давление должны падать в  $e$  раз. Она гораздо меньше радиуса Земли, почему мы и не учитывали кривизны земной поверхности. Над площадкой  $S$  находится полное число молекул

$$N = S \int_0^{\infty} n dh = S n_0 \int_0^{\infty} \exp(-mgh/kT) dh = S \frac{kT}{mg} n_0 = SH n_0.$$

Имей атмосфера однородную плотность  $n_0$ , она заполняла бы слой толщиной  $H$ . Геометрическое истолкование: площадь под экспонентой равна площади прямоугольника (рис. 7.2). Формально атмосфера простирается до бесконечной высоты, но из-за быстрого спада экспоненты практически на высотах порядка десятков  $H$  наличием воздуха следует пренебрегать. Реально атмосфера не изотермическая, верхние слои сильно нагреты. Поэтому некоторые следы воздуха замечаются на высотах в сотни км, тормозя спутники Земли, и т.п.

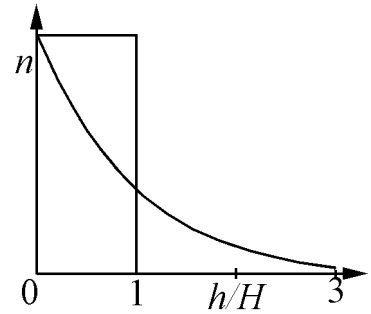


Рис. 7.2.

Мы получили распределение молекул газа по высоте. Теперь применим его на практике и заодно узнаем, зачем оно нужно. Рассчитаем среднюю потенциальную энергию молекулы воздуха. Это будет (энергия всех молекул)/(их количество):

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} mgh n_0 \exp(-mgh/kT) dh \Big/ \int_0^{\infty} n_0 \exp(-mgh/kT) dh.$$

Разумно обозначить  $mgh/kT = x$ ;  $dh = (kT/mg)dx$ . Тогда

$$\langle U \rangle = kT \int_0^{\infty} x \exp(-x) dx \Big/ \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = kT,$$

так как оба интеграла равны 1. Как и следовало ожидать, средняя потенциальная энергия молекулы порядка тепловой. Теперь полезно дать еще одно толкование теплоемкости при постоянном давлении  $C_P$  (напомним, что это  $C_V + R$ ). Когда мы греем небольшой объем газа при  $P = \text{const}$ , тепло идет на внутреннюю энергию и еще на работу расширения, производимую над остальной атмосферой. Но если греть всю атмосферу, то работать вроде не над чем – над атмосферой вакуум. Теперь ясно, что приходится увеличивать потенциальную энергию воздуха, как раз на моль надо будет дополнительно  $R\Delta T$  по сравнению с нагревом при  $V = \text{const}$ . Атмосфера при нагреве разбухает.

Если молекулы могут иметь потенциальную энергию  $U$  (не обязательно в поле тяжести), то

$$n = n_0 \exp(-U/kT),$$

где  $n_0$  – концентрация молекул в состоянии с  $U = 0$ . Это обобщение барометрической формулы и называется **распределением Больцмана**.

Возможен другой подход к выводу этого распределения. Плотность молекул спадает с высотой. Это вызывает диффузионный поток молекул снизу вверх. В равновесии он компенсируется падением молекул в поле тяжести. За время  $\tau$  между соударениями молекула набирает скорость  $g\tau$ , а после удара об этом забывает, и приходится набирать направленную скорость снова.

Равенство потоков:

$$ng\tau = ng\lambda/v_T = -D\frac{dn}{dh} = -\frac{\lambda v_T}{3}\frac{dn}{dh},$$

откуда получаем

$$\frac{dn}{n} = -\frac{3g}{v_T^2}dh = -\frac{mg}{kT}dh,$$

что даст опять барометрическую формулу. Правда, эти рассуждения допускают численные коэффициенты порядка 1, но сравнение с распределением Больцмана позволяет установить соответствие.

Теперь можно распространить распределение Больцмана на более широкий класс «молекул» – броуновские частицы. Коэффициент диффузии частицы оценим как раз из условия равенства потоков

$$nu = \frac{nmg}{\beta} = -D\frac{dn}{dh},$$

где  $u$  – направленная скорость частицы,  $\beta$  – коэффициент трения (сила =  $\beta$ ·скорость). Подставляя распределение Больцмана,  $n = n_0 \exp(-mgh/kT)$ , получим  $D = kT/\beta$ . Это равенство называется соотношением Эйнштейна. При стоксовом режиме трения  $\beta = 6\pi\eta r$ . Например, для микронных частиц в воде  $D = kT/(6\pi\eta r) = 2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Для таких же частиц «высота» распределения Больцмана будет  $kT/mg = 10^{-5}$  см, то есть 1/10 радиуса.

В начале XX века Ж.Перрен (1870–1942) проделал такие эксперименты, наблюдая количество частиц в поле зрения микроскопа с малой глубиной резкости в зависимости от высоты, и определил постоянную Больцмана  $k$ . Видно, что опыты были не такие простые. Заметно уменьшить частицы нельзя, а то их не будет видно в микроскоп (длина волны света – десятые доли микрона). Несколько облегчает дело плавучесть (частицы взвешены в воде, и можно подобрать материал немного плотнее воды, что равносильно уменьшению массы, скажем, на порядок). Частицы должны быть точно одинаковыми, и есть еще ряд других трудностей.

Кроме того, Перрен исследовал диффузионное перемещение таких частиц. За 30 с смещение частицы должно быть порядка  $\sqrt{Dt} \sim 2 \cdot 10^{-4}$  см. Из наблюдений можно

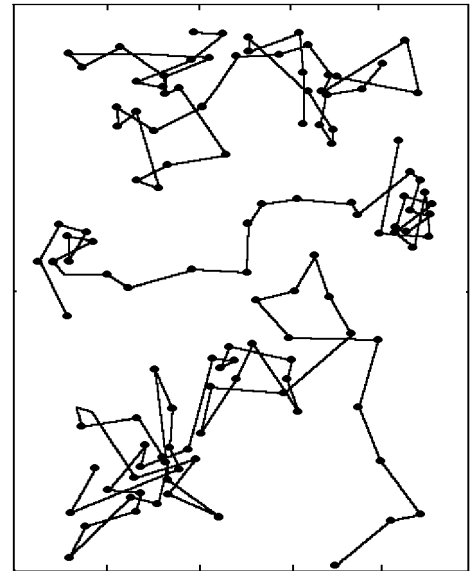


Рис. 7.3.

получить величину  $D$  и, значит, постоянную Больцмана. Одновременно определяется число Авогадро ( $kN_A = R$ ). После опытов Перрена реальность молекул стала считаться доказанной. В качестве частиц использовались шарики из смолы гуммигута или мастики. Этот выбор определялся, в частности, близостью плотностей материала и воды. В этих опытах в широких пределах изменялись размеры частиц (от  $2,12 \cdot 10^{-5}$  до  $55 \cdot 10^{-5}$  см), вязкость жидкости (в 125 раз), температура. На рисунке 7.3 изображены последовательно измеренные Перреном через  $t = 30$  с положения трех броуновских частиц радиуса 0,52 мкм. Ширина поля зрения 68 мкм.

## 7.2 Распределение Максвелла. Установление равновесия. Скорость химической реакции\*

Молекулы явно имеют неодинаковые скорости. Уместен вопрос об их распределении по скоростям, а именно, какая доля молекул имеет некоторую скорость. Видимо, искать молекулу с точно заданной скоростью, скажем, по оси  $X$ , бесполезно, и разумнее говорить о попадании в некоторый интервал скоростей. Если полное число молекул  $N$ , то интересующая нас доля пропорциональна интервалу:

$$\frac{dN}{N} = f(v_x)dv_x.$$

То, что осталось неизвестным, и есть интересующая нас функция распределения по скоростям  $f(v_x)$ . Это попросту вероятность молекуле иметь скорость в единичном интервале возле  $v_x$ . Размерность функции распределения по скоростям [с/см], и ее характерная величина должна быть порядка обратной тепловой скорости молекул.

Попробуем связать распределение по скоростям с известным уже нам распределением Больцмана. Пусть некоторый объем разделен границей, слева от которой молекулы не имеют потенциальной энергии, а справа имеют  $U$ , причем  $U > 0$ . Всегда можно подобрать такую скорость  $V$ , что  $mV^2/2 = U$ . Согласно распределению Больцмана, молекул справа меньше:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right).$$

Разумеется, в равновесии температуры в обеих частях сосуда одинаковы. Должны быть равны и потоки молекул слева направо и справа налево:

$$n_0 \int_V^\infty v_x f(v_x) dv_x = n \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x.$$

Каждая группа со скоростью  $v_x$  дает вклад в поток, пропорциональный своей скорости. В левой части интегрирование проводится от минимальной скорости  $V$ , которой как раз хватит для преодоления потенциального барьера. Справа же пролетит любая молекула, лишь бы она летела в нужную сторону. Вообще-то правый интеграл правильнее писать от  $-\infty$  до  $0$ , но из симметрии он такой же, как от  $0$  до  $\infty$ . Оба интеграла имеют размерность скорости, причем правый – это просто некоторая средняя скорость молекул, порядка тепловой. Левый же зависит еще от перепада потенциальной энергии через предел интегрирования  $V = \sqrt{2U/m}$ .

Продифференцируем обе части равенства потоков по граничной скорости  $V$ . Слева получится подынтегральная функция с минусом (нижний предел), справа от  $V$  зависит только

плотность  $n$ :

$$-n_0 V f(V) = n_0 \frac{d}{dV} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = -n_0 V \cdot \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x.$$

Получаем

$$f(V) = A \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right),$$

где коэффициент  $A$  зависит от температуры, а по величине он порядка обратной тепловой скорости. Окончательно имеем распределение по скорости  $v_x$ :

$$\frac{dN}{N} = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

Здесь написано еще и значение  $A$  с некоторым опережением событий. Можно было просто написать это распределение по аналогии с бoльцмановским; только кинетическая энергия заменяет потенциальную. Мы получили один из вариантов **распределения Максвелла**.

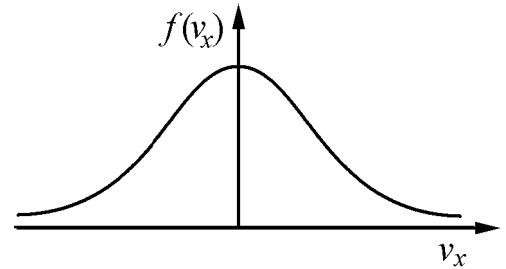


Рис. 7.4.

График распределения Максвелла – симметричная колоколообразная кривая, оба направления скорости равновероятны (рис. 7.4). Наиболее вероятны скорости  $v_x$  вблизи нуля. Для очистки совести найдем коэффициент  $A$  из условия

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

что попросту означает, что какую-то скорость имеет любая молекула.

В интеграле для упрощения обозначаем  $mv_x^2/(2kT) = x^2$  ( $x$  – безразмерная переменная интегрирования;  $dv_x = \sqrt{2kT/m} \cdot dx$ ). Получаем

$$A \sqrt{2kT/m} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 1.$$

Последний интеграл – это просто какое-то число порядка 1. Его можно найти хотя бы численно. Но можно и на руках (вычисление имеется у Фейнмана). Обозначаем его  $J$ . Тогда

$$J^2 = \int \exp(-x^2) dx \cdot \int \exp(-y^2) dy = \int \int \exp(-(x^2 + y^2)) dx dy,$$

потому что произведение сумм – это сумма всевозможных произведений. Интеграл берется по всей плоскости  $XY$ ,  $dx dy$  – это элементарная площадка. Удобнее порезать плоскость на тонкие кольца:

$$J^2 = \int_0^{\infty} \exp(-r^2) \cdot 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} \exp(-z) dz = \pi.$$

Видим, что  $J = \sqrt{\pi}$  и окончательно  $A = \sqrt{m/(2\pi kT)}$ .

С этим распределением уже возможны кое-какие вычисления. Найдем для начала поток молекул через единичную площадку (число ударов о стенку):

$$j = n \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

Этот интеграл проще, так как можно внести  $v_x$  под дифференциал. Обозначаем  $mv_x^2/(2kT) = x$ , тогда

$$j = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = n \sqrt{\frac{3kT}{m}} \frac{1}{\sqrt{6\pi}}.$$

До сих пор мы оценивали поток как  $nv_T/6$ ; теперь видно, что правильный коэффициент  $1/\sqrt{6\pi} = 0,2303$  вместо  $1/6 = 0,1667$ : отличие в 1,382 раза. Обычно поток пишут в виде  $n\langle v \rangle/4$ , где  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$  – так называемый средний модуль скорости =  $0,9213v_T$ .

Найдем средний квадрат скорости

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x}{\int_0^{\infty} f(v_x) dv_x} = \frac{\int_0^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x}.$$

Можно брать интервал  $(0 \div \infty)$  из симметрии. Обозначаем  $m/2kT = \beta$ . Тогда

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v_x^2 \exp(-\beta v_x^2) dv_x}{\int_0^{\infty} \exp(-\beta v_x^2) dv_x} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \int_0^{\infty} \exp(-\beta v_x^2) dv_x \right).$$

В интеграле умножаем и делим  $v_x$  на  $\sqrt{\beta}$ ;  $v_x \sqrt{\beta} = u$ :

$$\langle v_x^2 \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{m}.$$

Средняя кинетическая энергия будет  $mv_x^2/2 = kT/2$ . Не видно, что мы получили что-то новое: работы проделано много, а результат мы знали заранее. На самом же деле только что доказана **теорема о равнораспределении** энергии по степеням свободы: если энергия пропорциональна квадрату координат или скоростей, такие же выкладки дадут  $kT/2$  на любую степень свободы при классической (Максвелла – Больцмана) статистике.

Если рассматривать три компоненты скорости, то они равноправны:

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z.$$

Если еще направление скорости не важно, удобнее пользоваться не параллелепипедом в пространстве скоростей, а шаровым слоем:

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv.$$

Ситуация, в которой распределение по скоростям жизненно важно – это химические реакции. Например, смесь водорода и кислорода при комнатной температуре сохраняется годами, а при поджигании взрывается. Для реакции часто молекулы должны преодолеть потенциальный барьер, то есть иметь энергию в системе центра масс не менее энергии активации  $E_A$ . Доля таких

молекул пропорциональна  $\exp(-E_A/kT)$ , что и объясняет кажущуюся стабильность неравновесной смеси  $H_2 + O_2$ . При низких температурах показатель экспоненты велик, и скорость реакции просто очень мала. При нагреве же скорость возрастает, и при какой-то температуре выделение тепла от реакции превысит теплоотвод. Начнется саморазогрев, и смесь взорвется. Энергии активации того же порядка, что и тепло реакции (электронвольт/молекулу); например, чтобы получить воду, надо сначала, грубо говоря, разорвать молекулу кислорода.

Наконец, обсудим вопрос об установлении равновесия. Допустим, половина молекул летит точно вправо, другая половина – точно влево, причем все скорости одинаковы. В плоскостях внутри объема, расположенных на расстоянии примерно в длину свободного пробега  $\lambda$ , эти потоки встречаются и упруго отражаются друг от друга; соударения лобовые. Сколько может продолжаться эта явно неравновесная ситуация?

Из-за неизбежных малых воздействий снаружи молекулы будут слегка отклоняться от прямого пути. Пусть одна молекула отклонилась за время между ударами на поперечное расстояние  $\delta$ , тогда возникает малый угол  $\theta = \delta/R$ , где  $R$  – размер молекулы. После соударения молекула отлетит уже под углом порядка  $2\delta/R$  и на пути до следующего удара наберет  $\delta' = \delta \cdot (2\lambda/R)$ . Отклонение возросло во много раз (для нормальных условий в  $\sim 1000$ ). На следующий раз опять будет такое же увеличение, и т.д. Пусть нам удалось скомпенсировать все помехи, кроме одного-единственного атома водорода, находящегося на границе Вселенной ( $L \sim 10^9$  св. лет =  $10^{27}$  см). Он произведет смещение

$$\frac{Gm}{L^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{v_T}\right)^2 = \frac{6,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}}{10^{54}} \cdot \left(\frac{10^{-5}}{3 \cdot 10^4}\right)^2 \simeq 10^{-88} \text{ см.}$$

Если каждый раз это смещение возрастает на три порядка, то примерно через  $88/3 \approx 29$  соударений получился бы 1 см, а размер атома – через  $80/3 \approx 27$  циклов, по времени это одно и то же – примерно  $10^{-8}$  с. Через это время у нас будут две молекулы, летающие уже как придется. Они начнут сталкиваться с другими и нарушать первоначальный порядок. При каждом ударе число «неправильных» молекул удваивается. Опять через несколько десятков соударений в газе воцарится полный беспорядок, который мы и называем равновесием.

Если теперь мы обратим скорости молекул, то система не вернется в исходное неравновесное состояние. К нему ведет один путь, а к равновесным, более вероятным – не просто много путей, а подавляюще много. Опять молекулы собьются с курса и останутся в равновесии с точностью до флуктуаций. Больцман это чувствовал и так и говорил оппонентам: попробуйте, поверните их! Но убедить не смог, и кончилось это плохо. Тогда не очень понимали, что такое неустойчивое движение.

Мы уже видели примеры динамического хаоса даже в простых системах. Один моль газа – это очень сложная система, и в ней хаос тем более торжествует. Сейчас есть мнение, что направление хода времени как раз задается макроскопическими процессами, приближающими большие системы к равновесию («энтропийная стрела времени»).