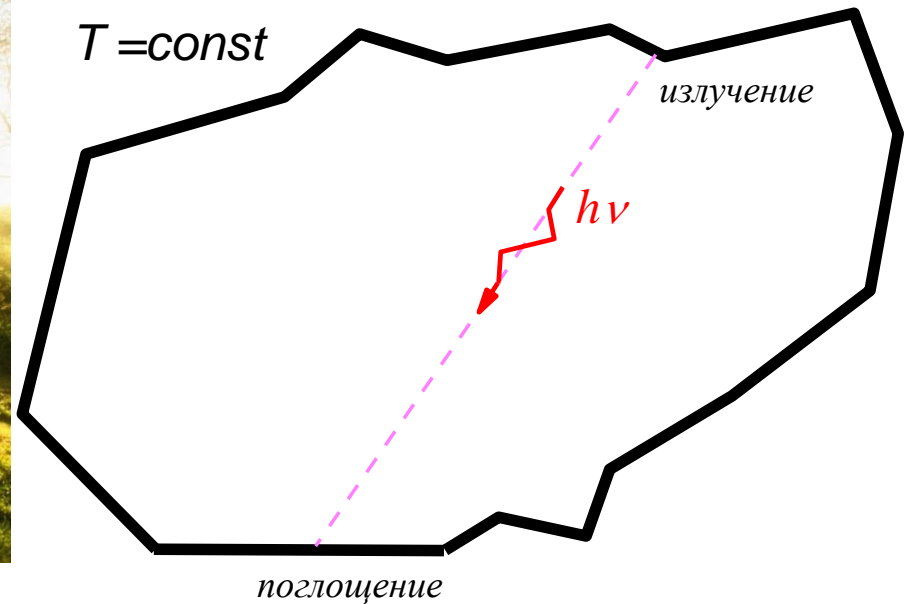
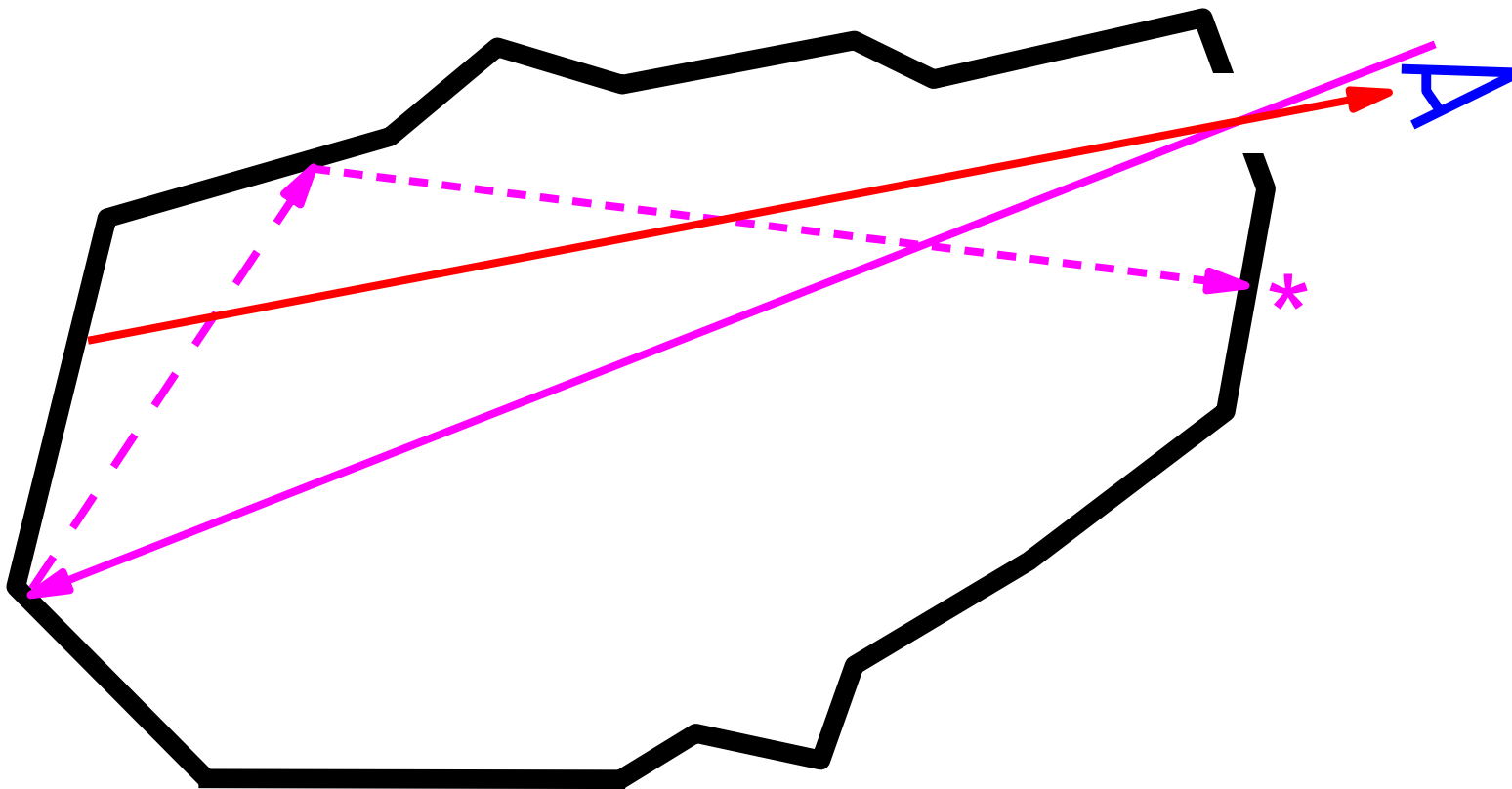


Газ фотонов



Равновесное излучение в полости с излучающими и поглощающими стенками называется **черным излучением**.

Если стенки падающего излучения не отражают, то это излучение **абсолютно черного тела**.



Из малого отверстия в полости исходит только черное излучение. Это имеет место и для случая, когда стенки полости абсолютно черными не являются: могут свет и отражать.

Плотность распределения энергии в зависимости от частоты излучения ν описывается функцией $\rho(\nu, T)$, имеющей смысл «парциальной» плотности энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$.

При этом $u(T)$ является полной (интегральной) плотностью:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu$$

Плотность потока энергии излучения

$$i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Излучательная способность поверхности стенок $e_0(\nu, T)$ - это энергия, излучаемую во все стороны в единицу времени с единицы площади при температуре поверхности T и в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. В равновесии равна $i_0(\nu, T)$:

$$e_0(\nu, T) = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Если материал стенок полости не является абсолютно черным, то имеет место баланс потоков излучаемой энергии $e_0'(\nu, T)$ и падающей энергии $i_0'(\nu, T) = i_0(\nu, T)$:

$$e_0'(\nu, T) = \alpha(\nu, T)i_0(\nu, T)$$

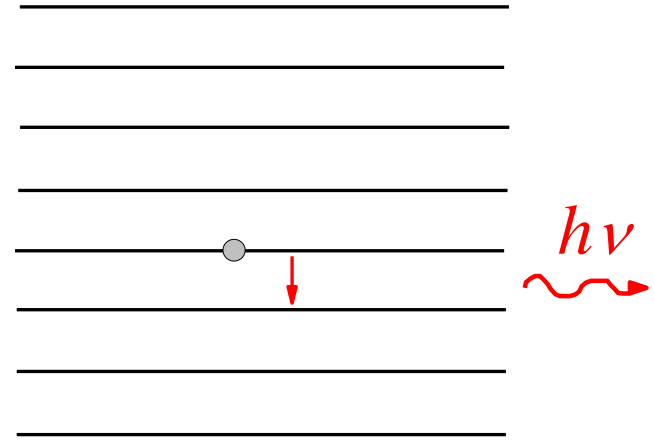
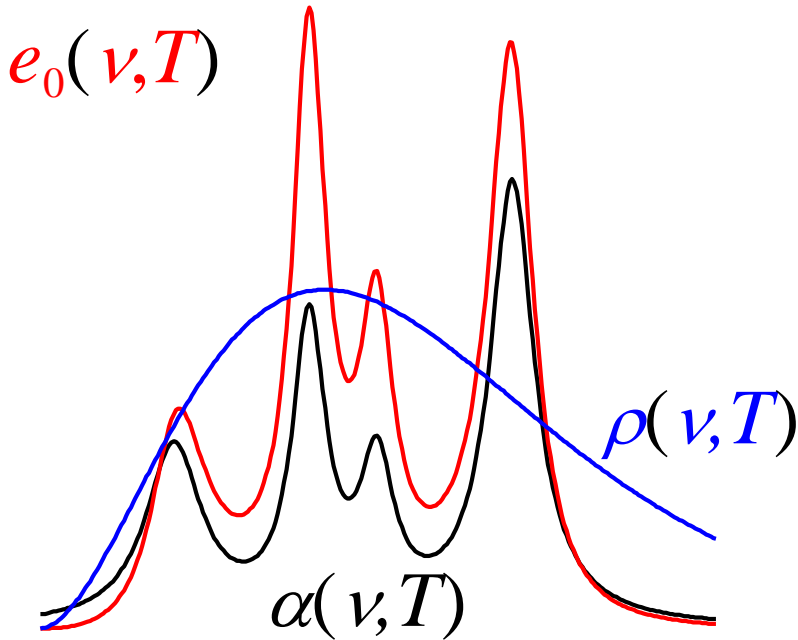
$\alpha(\nu, T) \leq 1$ - безразмерный коэффициент поглощения (для абсолютно черного тела равен 1).

$$\frac{e_0'(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Закон Кирхгофа: Отношение излучательной способности к коэффициенту поглощения для всех тел одинаково при данной температуре.

Означает также, что для любого абсолютно черного тела функция $\rho(\nu, T)$ должна иметь универсальный вид, независимый от конкретного материала тела.

Спектр излучения $e_0(\nu, T)$,
 Спектр поглощения $\alpha(\nu, T)$
 Спектр $\rho(\nu, T)$

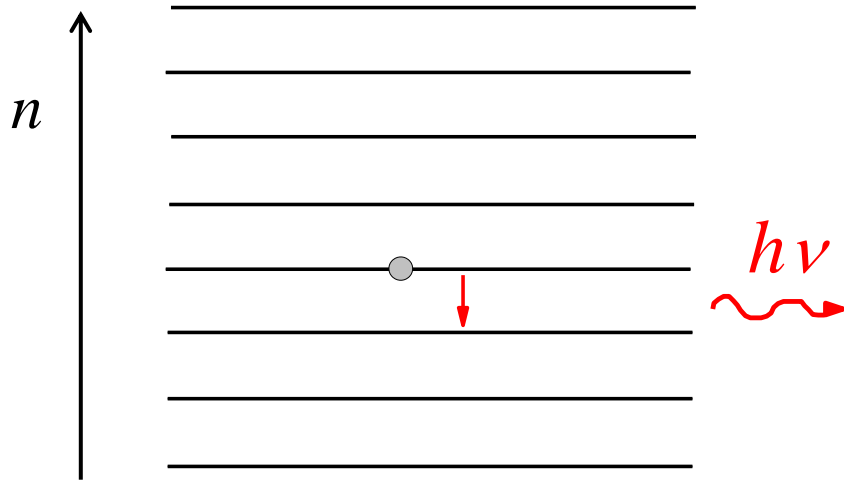


$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела $\rho(\nu, T)$ зависит только от температуры

Спектральная плотность $\rho(\nu, T)$ энергии излучения абсолютно черного тела

Может быть найдена только из квантово-статистического подхода



$$\varepsilon(n) = h\nu n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Распределение Больцмана

$$W_n = \frac{1}{Z_{h\nu}} \exp\left(-\frac{h\nu n}{kT}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \left(\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1 \right)$$

Статсумма

$$Z_{h\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n}{kT}\right) = \frac{1}{\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)}$$

$$\bar{\varepsilon}_{h\nu}(\nu, T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{h\nu} = \frac{h\nu}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right)}$$

Направление распространения волны характеризуется волновым вектором \mathbf{k} , $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$, где λ - длина волны; $\lambda = c/\nu$, т.е. $k = \nu/c$.

Из электродинамики: число колебаний
в единице объема (статвес)

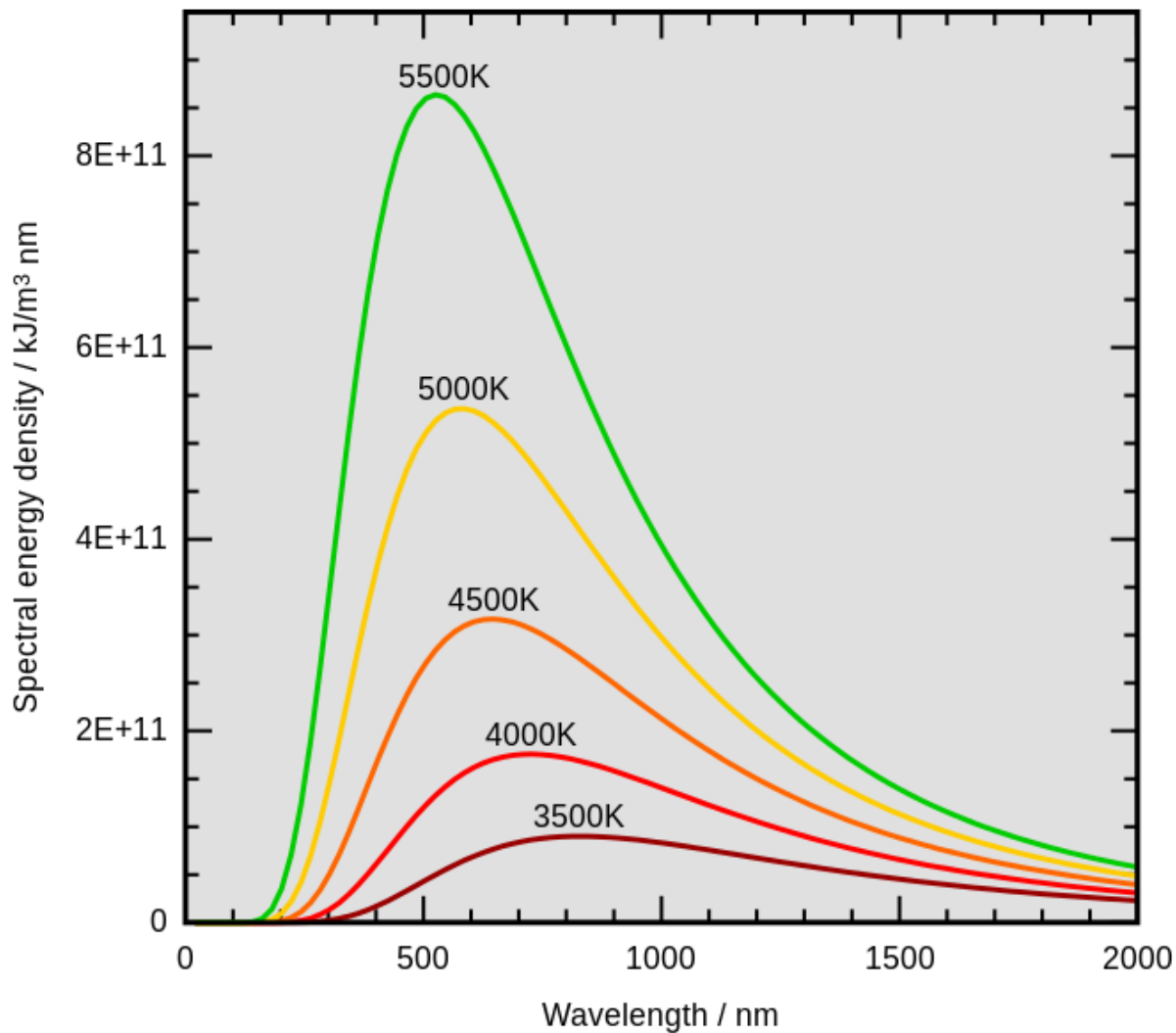
$$\begin{aligned} d\Gamma &= 2 \cdot 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \end{aligned}$$

(Аналог статвеса в распределении Максвелла)

$$d\vec{v} = 4\pi\nu^2 d\nu$$

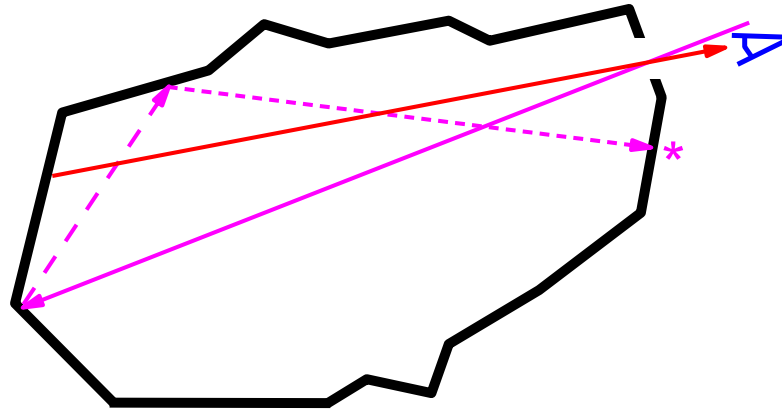
$$\rho(\nu, T) d\nu = \bar{\varepsilon}_{h\nu}(\nu, T) d\Gamma = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

Формула Планка



$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$h\nu_m = 2.822 kT$ (закон смещения Вина).



Закон Стефана–Больцмана

Поток энергии излучения

$$E_0(T) = \sigma T^4$$

Множитель σ называется постоянной Стефана–Больцмана.

Закон Стефана-Больцмана из формулы Планка

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi(kT)^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4$$

Интеграл Бозе-Эйнштейна $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

$$u(T) = aT^4$$

$$E_0(T) = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{ca}{4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2\text{К}^4 \quad (= 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт/см}^2\text{К}^4).$$

Закон Стефана–Больцмана может быть применен не только для равновесного излучения в замкнутой полости (полость понадобилась для использования термодинамики), но и к любым излучающим поверхностям.

С помощью этой формулы можно измерять цветовую температуру.

$$E_0(T) = \sigma T^4$$

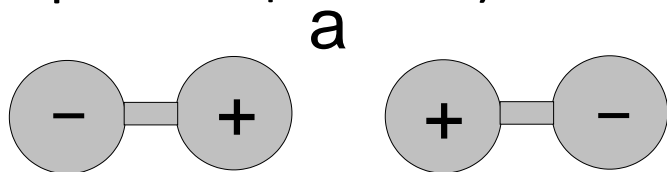
Для солнечного излучения $T = 5780$ К. Микроволновое космическое излучение имеет $T = 2.7$ К.

Часть IV. Фазовые и химические равновесия

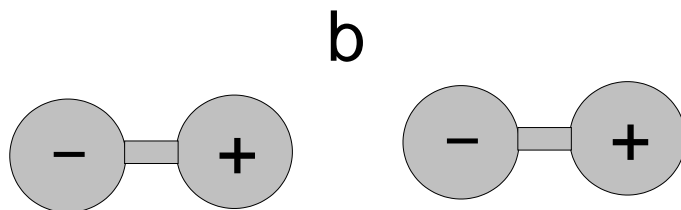
Реальные газы, межмолекулярные взаимодействия

Откуда возникают взаимодействия между молекулами?

1-й случай. Полярные молекулы (HCl, HBr, CH₃Cl, H₂O и др.).
Диполь-дипольное взаимодействие (или дипольно-ориентационное).



Отталкивание

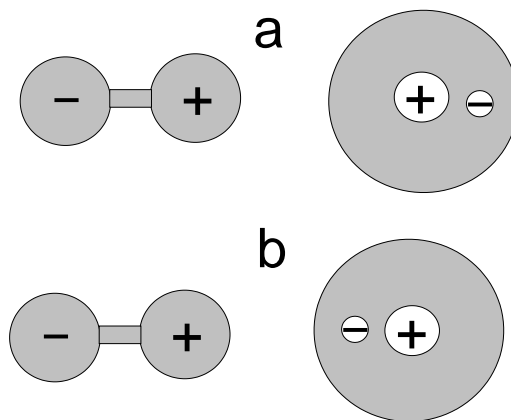


Притяжение

$$W(a, b) = \frac{1}{Z} \exp(-U_{12} / kT)$$

2-й случай. Полярные и неполярные молекулы (H_2 , O_2 , He, Ar и т.д.).

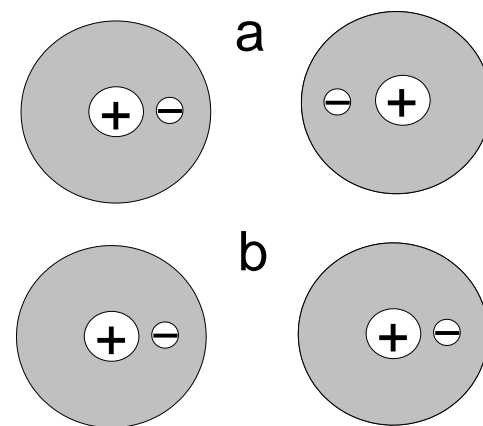
Индукционное, или поляризационное, или дебаевское взаимодействие (в честь П. Дебая).



3-й случай. Неполярные молекулы.

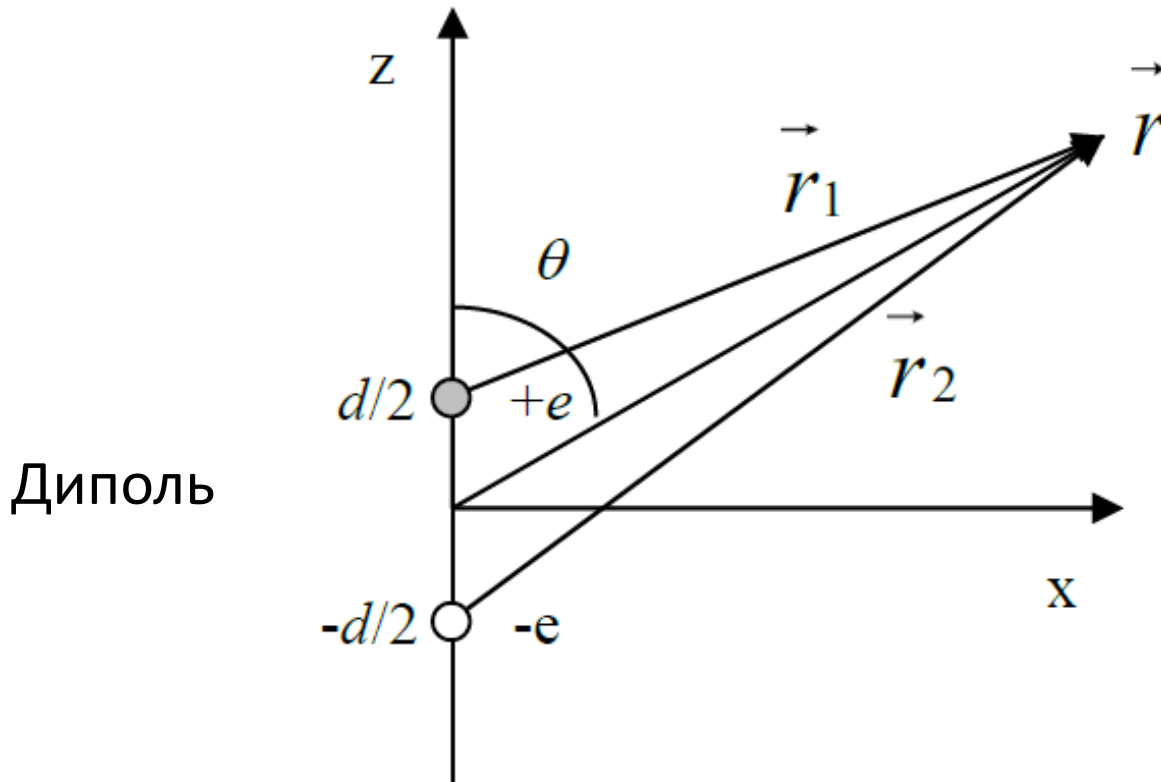
Дисперсионное взаимодействие

Лондона, или просто дисперсионное взаимодействие.



Все эти три типа взаимодействия вместе называются ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями.

Зависимость поля диполя от расстояния

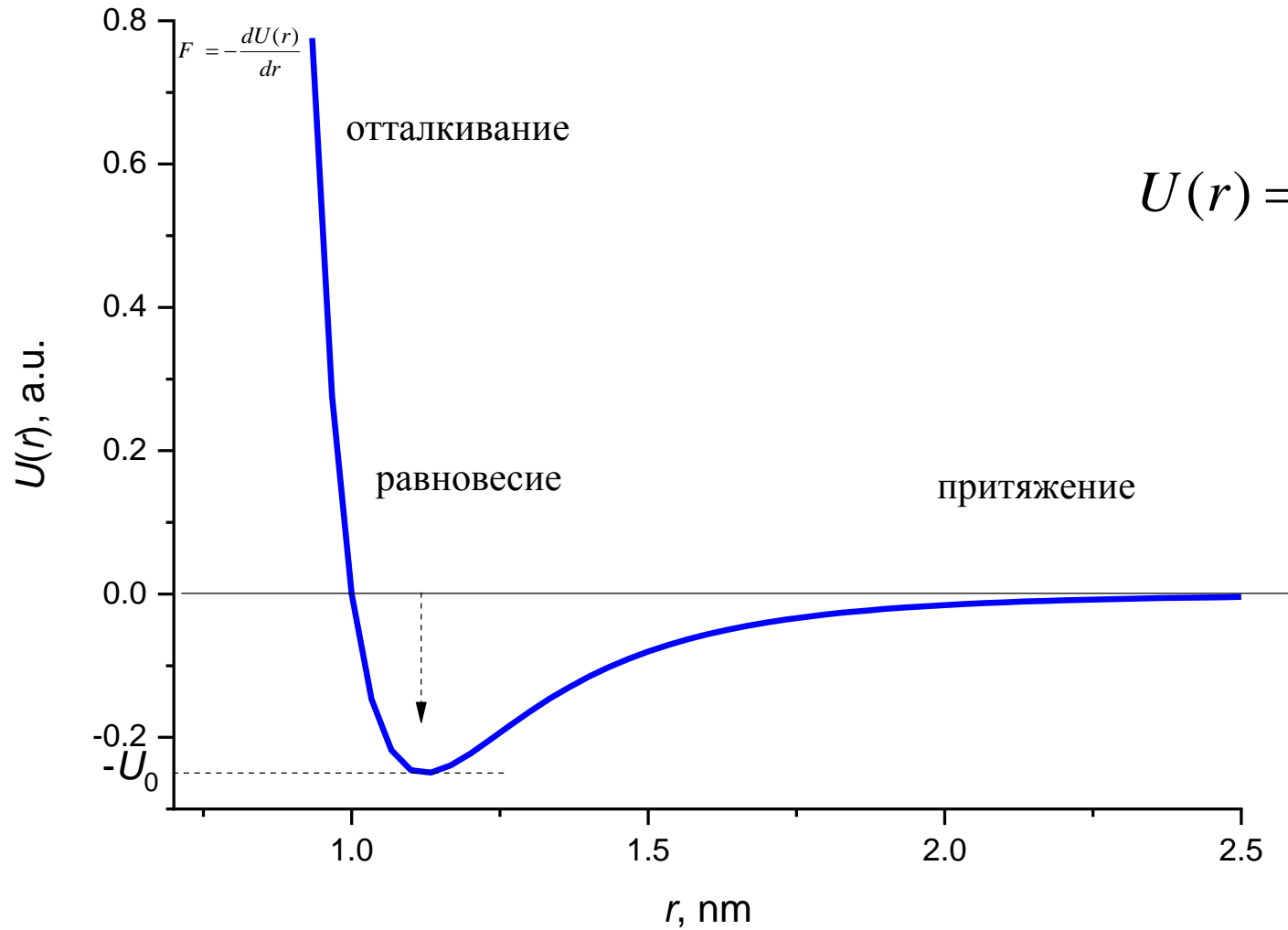


рассмотрим случай $\theta = 0$

$$E_z = \frac{e}{(r - d/2)^2} - \frac{e}{(r + d/2)^2} \approx 2 \frac{ed}{r^3} = 2 \frac{q}{r^3}$$

Электрическое поле какого-нибудь выбранного диполя \mathbf{E}_1 взаимодействует с каким-нибудь другим диполем \mathbf{q}_2 с энергией взаимодействия $U_{12} = \mathbf{q}_2 \mathbf{E}_1$. В условиях теплового движения распределение Больцмана для второго диполя приводит к ненулевому среднему значению его дипольного момента $\langle \mathbf{q}_2 \rangle$, $\langle \mathbf{q}_2 \rangle$ пропорционально E_1 . Тогда $U_{12} = \langle q_2 \rangle E_1$, что пропорционально $(E_1)^2$, и, соответственно, пропорционально r^{-6} .

Потенциал Леннарда-Джонса

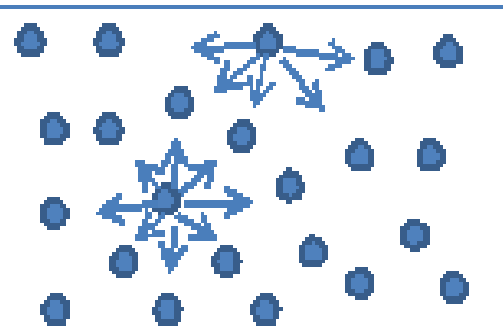


Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния реального газа должно учитывать отталкивание молекул при их сближении и притяжение при более далеких расстояниях. Чтобы учесть отталкивание, вводится величина собственного объема молекул. Обозначив собственный объем молекул в одном моле газа за b , в уравнении идеального газа $p = RT/V$ (один моль) объем V заменяем разностью $V - b$. Тогда

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

Для молекул вблизи стенки со стороны остальных молекул действует сила, направленная внутрь сосуда. Эта сила пропорциональна плотности газа.



Число молекул в пристеночном слое также пропорционально плотности. Тогда общее уменьшение давления пропорционально квадрату плотности. Плотность обратно пропорциональна объему, тогда уменьшение давления есть a/V^2 , где a – некоторая постоянная:

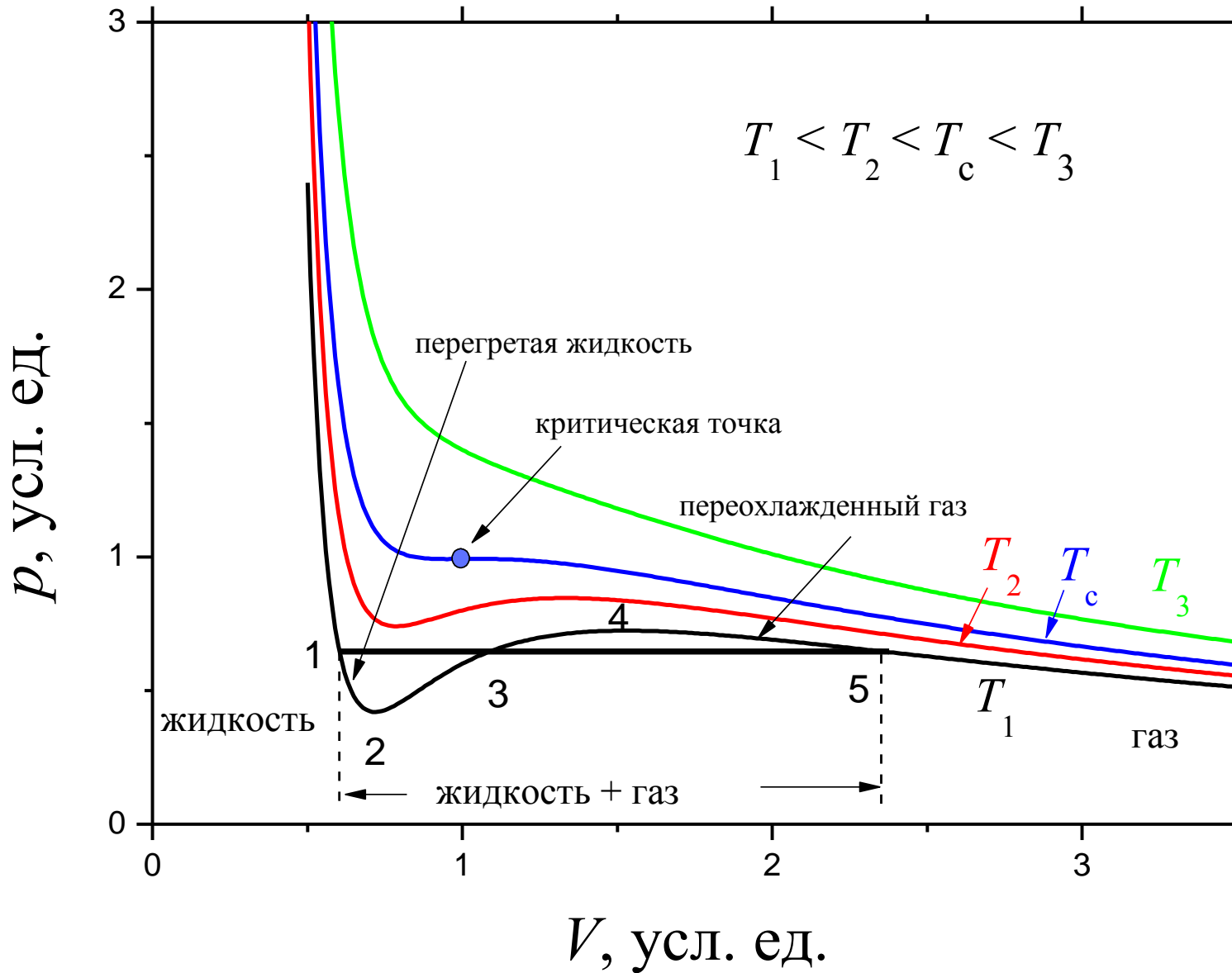
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

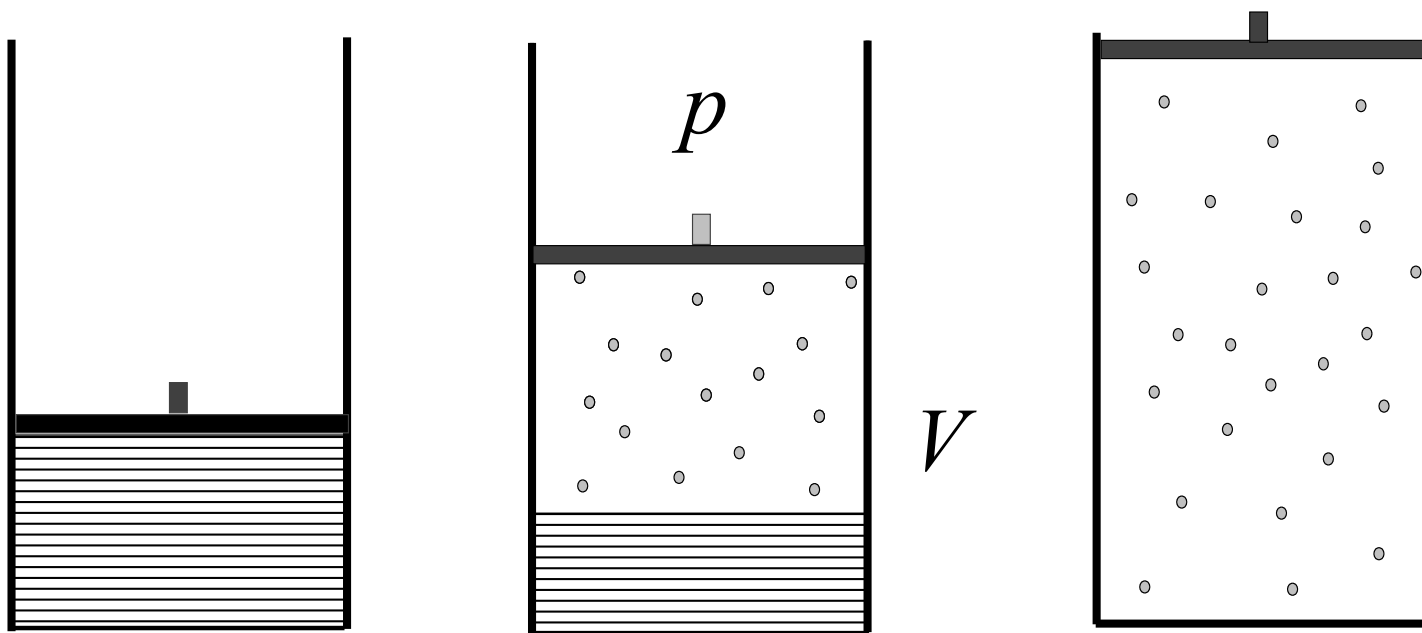
$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - bv) = vRT$$

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

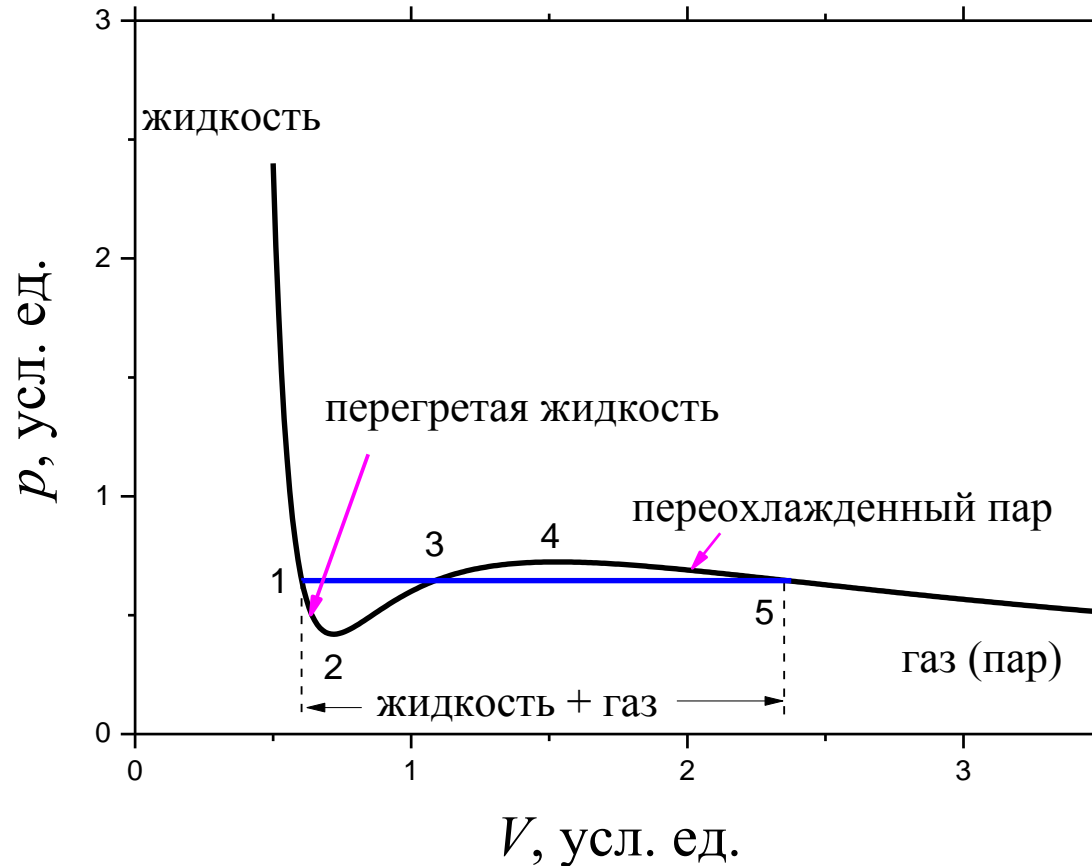


Сосуществование жидкость – газ



Правило Максвелла определения равновесного давления: равны площади, образуемые при пересечении изотермы-изобары 1–3–5 с изотермой Ван-дер-Ваальса.

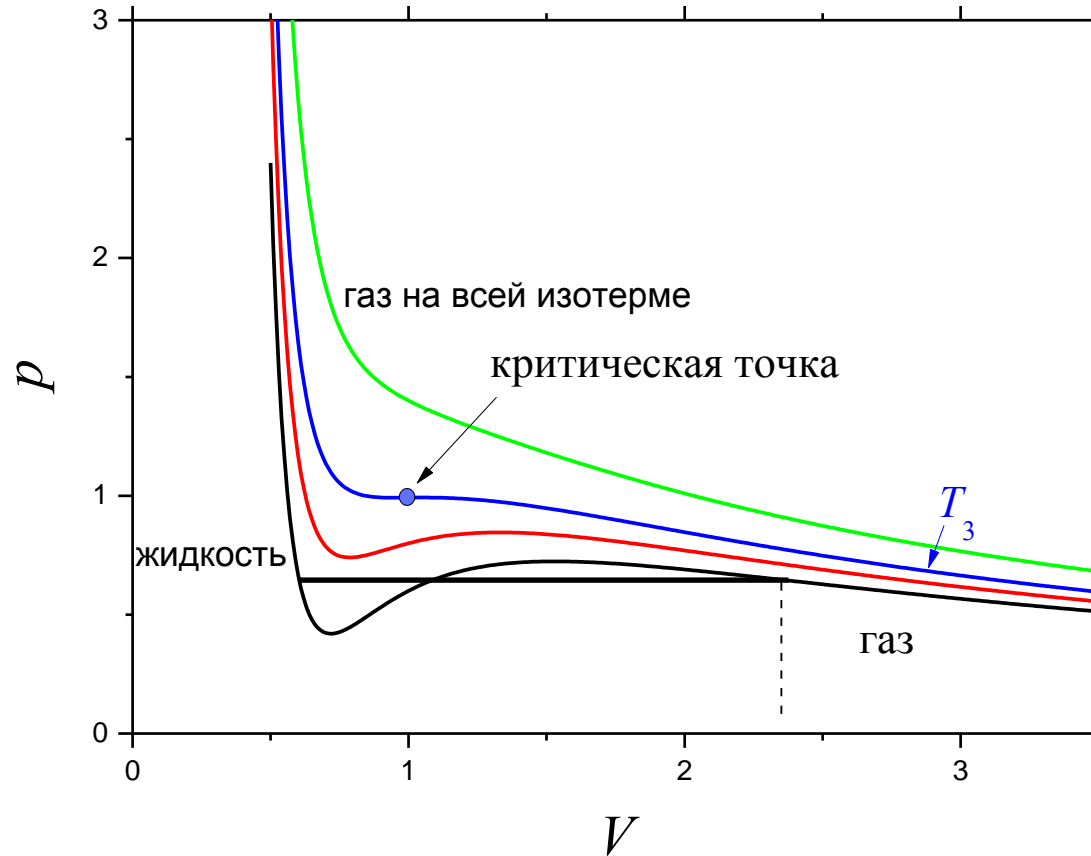
Рассмотрим
изотермический процесс
1–2–3–4–5–3–1



$$T \oint dS = \oint dU + \oint p dV = 0$$

$$\oint p dV = 0$$

Критическая точка



При температурах $T > T_c$ состояние вещества всюду газообразное; чем выше температура, тем изотермы ближе к изотермам идеального газа $pV = const$.

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0 \quad (1)$$

$$(\partial p / \partial V)_T = 0, \quad (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0.$$

$$-RT_c / (V_c - b)^2 + 2a / V_c^3 = 0 \quad (2)$$

$$2RT_c / (V_c - b)^3 - 6a / V_c^4 = 0. \quad (3)$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Решение системы трех уравнений

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Другой способ. В критической точке все три корня уравнения вырождаются в один. Тогда

$$p_c(V - V_c)^3 = p_c(V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3) = 0$$

Сравниванием коэффициенты с:

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0$$

$$p_c V_c^3 = ab$$

$$3p_c V_c^2 = a$$

$$3p_c V_c = RT_c + p_c b$$

Приведенное уравнение состояния

«Приведенные» объем, давление и температура:

$$V^* = V/V_c, p^* = p/p_c, T^* = T/T_c.$$

Причем $R = \frac{8p_c V_c}{3T_c}$

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*$$

Приведенное уравнение состояния с хорошей точностью описывает реальные газы

Сжижение газов



Способ 1. Адиабатическое расширение с совершением работы

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

