

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. Р. Мадьяров

ФИЗИКА

В 5-ти частях

Часть 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Тексты лекций для студентов специальностей
1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий
из композиционных материалов»,
1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств
и предприятий строительных материалов»,
1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов
и производств»

Минск 2011

УДК 53(075.8)
ББК 22.368я73
М13

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и астрофизики БГУ *В. В. Жилко*;
кандидат физико-математических наук,
заведующий кафедрой физики БГАТУ *В. А. Чернявский*

Мадьяров, В. Р.

М13 Физика. В 5 ч. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика : тексты лекций для студентов специальностей 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов», 1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», 1-53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств» / В. Р. Мадьяров. – Минск : БГТУ, 2011. – 100 с.

Предлагаемое учебное издание составлено на основе действующей типовой программы по физике для студентов инженерно-технических специальностей.

В пособии рассмотрены элементы кинетической теории газов, явления переноса, основные вопросы термодинамики, свойства неидеальных газов, элементы квантовой теории теплоемкости твердых тел.

УДК 53(075.8)
ББК 22.368я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011
© Мадьяров В. Р., 2011

Лекция 1

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

1. Предмет молекулярной физики.
2. Основные положения кинетической теории.
3. Экспериментальные законы идеального газа и уравнение состояния.
4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.

1. Предмет молекулярной физики

Молекулярной физикой называют раздел физики, занимающийся изучением зависимости физических свойств и агрегатных состояний тел от их внутреннего строения, сил взаимодействия между частицами, образующими тела, и характера их движения. Таким образом, молекулярная физика неразрывно связана с теорией строения вещества.

В разреженных газах молекулы удалены друг от друга настолько, что силы взаимодействия между ними практически отсутствуют. Молекулы газов движутся от столкновения до столкновения со стенками сосуда или между собой равномерно и прямолинейно. Это движение хаотично, т. е. в каждом направлении в любой момент времени движется примерно одинаковое число молекул.

В твердых кристаллических телах силы взаимодействия между частицами очень велики, и поэтому молекулы не могут удалиться друг от друга на очень большие расстояния. В результате совместного влияния сил притяжения и отталкивания частицы твердых тел (молекулы, атомы или ионы) совершают колебания около некоторых средних положений, называемых узлами кристаллической решетки.

Молекулярное движение в жидкостях представляет собой наиболее сложную картину. В нем наблюдаются черты, присущие тепловому движению частиц как в газах, так и в твердых телах. Каждая молекула в течение некоторого промежутка времени колеблется около определенного положения равновесия и время от времени смещается на расстояние, соизмеримое с размерами молекул. В результате молекулы внутри жидкости колеблются и медленно перемещаются, находясь некоторое время около определенных мест.

Из-за огромного количества молекул газа (например, в 1 см^3 газа при нормальных условиях содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул) описать их движение практически невозможно. *Задача молекулярной физики*

заключается в том, чтобы описать состояние газа с помощью небольшого количества физических параметров (давления, температуры, массы, теплоемкости и т. д.), связав их с микроскопическими параметрами. Решение этой задачи достигается путем *усреднения* отдельных микроскопических величин.

Для изучения физических свойств макроскопических систем (которыми являются все физические тела), состоящих из очень большого числа частиц, используют два взаимно дополняющих друг друга метода – *статистический* и *термодинамический*.

Статистический метод основан на законах теории вероятностей и математической статистики. Это обусловлено тем, что в совокупном движении огромного числа частиц, координаты и скорости которых в любой момент времени случайны, проявляются статистические закономерности. Например, в газе молекулы определенным образом распределены по скоростям и по энергиям их теплового движения, причем средние значения этих величин однозначно связаны с температурой газа. Свойства макроскопической системы определяются микроскопическими свойствами системы, средними значениями скоростей частиц, их энергий и другими характеристиками.

Термодинамический метод состоит в изучении физических свойств макроскопических систем путем анализа условий и количественных соотношений для процессов превращения энергии в рассматриваемых системах. Соответствующий раздел физики называют *термодинамикой*. Термодинамика базируется на двух экспериментально установленных законах – *первом* и *втором* законах (*началах*) *термодинамики*, а также на *принципе Нернста*, или *третьем законе* (*начале*) *термодинамики*. С помощью законов термодинамики можно определить физические свойства тел в различных условиях, например вычислить коэффициенты теплового расширения, всестороннего сжатия, поверхностного натяжения, теплоемкость и др. При этом можно не прибегать к каким-либо конкретным представлениям о внутреннем строении исследуемых тел и характере движения образующих их частиц.

2. Основные положения кинетической теории

Доказано, что все тела в природе состоят из мельчайших частиц (атомов и молекул), находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении. Теория строения вещества, базирующаяся на этом положении, называется *молекулярно-кинетической*. Огромное число отдельных объектов (атомов и молекул) делает невозможным описа-

ние их состояния с использованием законов механики Ньютона, поэтому в молекулярной физике применяется статистический метод, в котором для характеристики того или иного параметра вещества используются усредненные значения.

Непосредственными опытными подтверждениями справедливости молекулярно-кинетической теории являются процесс диффузии, броуновское движение и многие другие явления. Молекулярно-кинетическая теория позволяет объяснить и количественно описать разнообразные физические явления путем рассмотрения молекулярных движений. Например, эта теория позволяет объяснить явление теплопроводности, физическую причину расширения твердых тел при их нагревании, вычислить давление газа на стенки сосуда.

Наиболее простым объектом исследования в термодинамике и статистической физике являются газы. В основе кинетической теории газов лежат следующие положения:

1. Все тела состоят из большого количества атомов и молекул, движущихся в случайных направлениях с различными скоростями.

2. Расстояния между молекулами значительно превышают размеры самих атомов или молекул.

3. Движение каждой молекулы подчиняется законам классической механики.

4. Взаимодействие молекул между собой носит характер упругих столкновений.

Газ, который удовлетворяет всем этим требованиям, называется *идеальным*. Очевидно, что на самом деле это всего лишь некоторая абстрактная модель, т. к. в действительности поведение реальных газов только приближенно соответствует закономерностям, полученным для идеального газа. Степень приближения связана прежде всего с конечными размерами реальных молекул, тогда как в модели идеального газа их принято считать материальными точками. Следует отметить, что в нормальных условиях (давление $p_0 \approx 10^5$ Н/м², температура $T_0 = 273$ К) поведение большинства реальных газов может достаточно точно описываться законами идеального газа, но при сильном сжатии из-за конечного размера молекул поведение реального газа отклоняется от поведения идеального.

3. Экспериментальные законы идеального газа и уравнение состояния

Рассмотрим экспериментальные законы, описывающие поведение идеального газа.

1. *Закон Бойля – Мариотта*: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$pV = \text{const.} \quad (1.1)$$

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется *изотермическим*. Кривая, изображающая зависимость между параметрами p и V при постоянной температуре, называется *изотермой*.

2. *Закон Гей – Люссака*: объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \text{const}, \quad (1.2)$$

где V_0 – объем при 0°C ; t – температура по шкале Цельсия; $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{K}^{-1}$ –

коэффициент. Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется *изобарическим*. На диаграмме в координатах V, T этот процесс изображается прямой линией, называемой *изобарой*.

3. *Закон Шарля*: давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad \text{или} \quad \frac{p}{T} = \text{const}, \quad (1.3)$$

где p_0 – давление при 0°C . Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется *изохорическим*. На диаграмме в координатах p, T этот процесс изображается прямой линией, называемой *изохорой*.

4. *Закон Авогадро*: 1 моль любого газа при одинаковых температуре и давлении занимает одинаковый объем. При нормальных условиях этот объем равен $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$. В 1 моле различных веществ содержится одно и то же число молекул, которое называется *числом Авогадро*: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

5. *Закон Дальтона*: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (1.4)$$

Парциальное давление – давление, которое оказывал бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами: давлением, объемом и температурой, между которыми существует связь, называемая *уравнением состояния*:

$f(p, V, T) = 0$, где каждая из переменных является функцией двух других. Французский физик Бенуа Поль Эмиль Клапейрон, объединив законы Бойля – Мариотта, Шарля и Гей – Люссака, вывел *уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона)*: для данной массы газа величина pV/T остается постоянной, т. е.

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (1.5)$$

Константу в уравнении (1.5) можно найти, если в него подставить параметры для 1 моля газа при нормальных условиях ($p_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$, $T_0 = 273 \text{ К}$, $V_\mu = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$):

$$\frac{pV}{T} = R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,41 \cdot 10^3}{273} \approx 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Общую для всех газов постоянную R называют *универсальной газовой постоянной*. Д. И. Менделеев объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро, записав уравнение Клапейрона для 1 моля газа и введя молярный объем V_μ . Уравнение состояния в виде

$$\frac{pV_\mu}{T} = R \quad (1.6)$$

называют *уравнением состояния идеального газа*, или *уравнением Клапейрона – Менделеева*.

От уравнения состояния идеального газа можно перейти к уравнению для произвольной массы газа. Молярный объем равен:

$$V_\mu = \frac{V}{\nu}, \quad (1.7)$$

где $\nu = \frac{m}{\mu}$ – количество вещества; m – масса газа; μ – молярная масса газа.

Молярной массой называется масса 1 моля вещества:

$$\mu = N_A m_0, \quad (1.8)$$

где m_0 – масса одной молекулы. Таким образом, получаем:

$$\frac{pV}{\nu} = RT \Rightarrow pV = \nu RT \Rightarrow pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.9)$$

Иногда целесообразно использовать уравнение состояния идеального газа, записанное через концентрацию молекул $n = N/V$:

$$pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{NRT}{VN_A} \Rightarrow p = nkT, \quad (1.10)$$

где $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ – постоянная Больцмана.

4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Рассмотрим объем газа в сосуде в виде куба (рис. 1.1, а) и определим давление на его стенку, например стенку I, перпендикулярную оси x . В кинетической теории газов предполагается, что давление газа на стенку сосуда создается за счет упругих ударов молекул газа об эту стенку. Массы всех молекул считаются одинаковыми и равными m_0 . При упругом ударе кинетическая энергия молекул сохраняется, и, следовательно, сохраняется абсолютное значение скорости молекулы до и после ее удара о стенку. При упругом ударе под некоторым углом к поверхности стенки (см. рис. 1.1, б) средняя проекция импульса, передаваемого стенке вдоль оси z вследствие соударений многих молекул, равна нулю. Поэтому передача импульса молекулы происходит только в направлении оси x (нормали к стенке). Проекция импульса на ось x после удара молекулы изменяет свой знак (рис. 1.1, б).

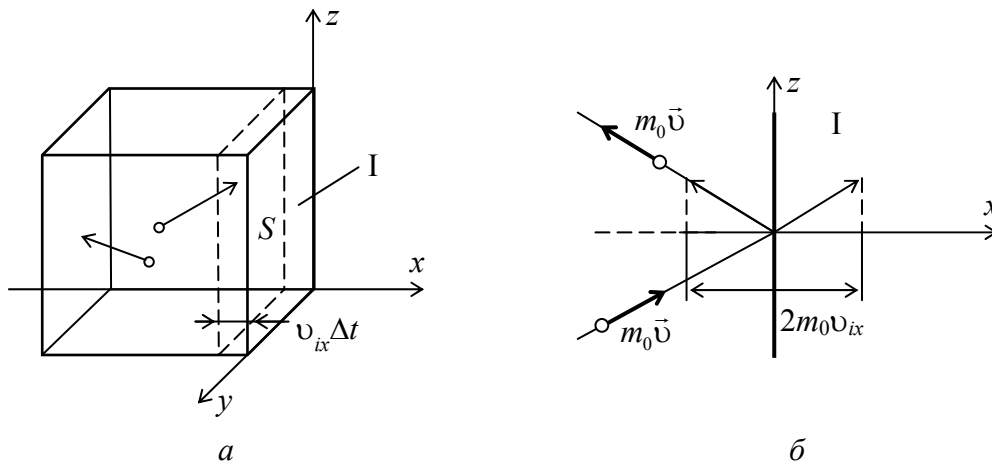


Рис. 1.1

Обозначим через n_i количество молекул в единице объема, проекции скорости которых на ось x равны $\pm v_{ix}$. Положительная проекция соответствует острому углу между вектором скорости и направлением

оси, а отрицательная – тупому углу (см. рис. 1.1, б). При хаотическом движении количество молекул, имеющих положительные и отрицательные проекции на данную ось, можно считать одинаковым и равным $n_i/2$, т. к. движение во всех направлениях равновероятно.

Из выделенной группы молекул за промежутки времени Δt стенки II с площадью S достигнут лишь те молекулы, скорости которых направлены к стенке и которые находятся от стенки на расстоянии, не превышающем $v_{ix}\Delta t$, или те молекулы, которые находятся внутри объема $\Delta V = Sv_{ix}\Delta t$. Тогда полное число ударов о стенку молекул, содержащихся в объеме ΔV , за время Δt равно:

$$\Delta N_{ix} = \frac{1}{2} n_i S v_{ix} \Delta t. \quad (1.11)$$

Если до удара молекулы о стенку проекция импульса на ось x была равна $m_0 v_{ix}$, то после удара она станет равной $(-m_0 v_{ix})$. Изменение импульса одной молекулы Δk_i при ударе о стенку равно импульсу, который передается стенке:

$$\Delta k_i = m_0 v_{ix} - (-m_0 v_{ix}) = 2m_0 v_{ix}.$$

В результате ударов всех молекул, которые имеют проекцию скорости v_{ix} , импульс, передаваемый стенке, будет равен:

$$\Delta K_i = \Delta k_i \Delta N_{ix} = m_0 v_{ix} n_i S v_{ix} \Delta t = m_0 n_i S v_{ix}^2 \Delta t. \quad (1.12)$$

Чтобы найти общее изменение импульса всех молекул ΔK_x при ударах о стенку в направлении оси x , нужно просуммировать выражение (1.12) по всем значениям скоростей молекул, т. е. по всем v_{ix} :

$$\Delta K_x = \sum_i \Delta K_i = m_0 S \Delta t \sum_i n_i v_{ix}^2. \quad (1.13)$$

Умножим и разделим правую часть выражения (1.13) на концентрацию всех молекул в рассматриваемом объеме, которую обозначим через n :

$$\Delta K_x = \sum_i \Delta K_i = m_0 n S \Delta t \frac{1}{n} \sum_i n_i v_{ix}^2. \quad (1.14)$$

Величина $\frac{1}{n} \sum_i n_i v_{ix}^2$ в правой части есть среднее арифметическое, или просто среднее значение, квадрата проекции скорости v_{ix} , которое обозначим $\langle v_{ix}^2 \rangle$. С учетом (1.14) выражение (1.13) примет вид:

$$\Delta K_x = m_0 n S \langle v_{ix}^2 \rangle \Delta t. \quad (1.15)$$

Давление на стенку в направлении оси x будет равно:

$$p_x = \frac{F_x}{S}. \quad (1.16)$$

Так как по второму закону динамики $F_x = \Delta K_x / \Delta t$, то имеем:

$$p_x = m_0 n \langle v_{ix}^2 \rangle. \quad (1.17)$$

По закону Паскаля, $p = p_x = p_y = p_z$ (p_y и p_z – давление на стенки, перпендикулярные осям y и z соответственно). Записывая выражения, аналогичные (1.17), для давлений p_y и p_z и складывая их, получим:

$$p_x + p_y + p_z = 3p = m_0 n (\langle v_{ix}^2 \rangle + \langle v_{iy}^2 \rangle + \langle v_{iz}^2 \rangle). \quad (1.18)$$

Сумма средних значений квадратов проекций скоростей равна среднему значению квадрата полной скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_{ix}^2 \rangle + \langle v_{iy}^2 \rangle + \langle v_{iz}^2 \rangle. \quad (1.19)$$

Подставив (1.19) в равенство (1.18), получим:

$$3p = m_0 n \langle v^2 \rangle,$$

откуда

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle. \quad (1.20)$$

Формула (1.20) определяет величину давления газа на стенки сосуда. Величину давления можно выразить через среднюю кинетическую энергию ε_k , приходящуюся на одну молекулу. Для этого умножим и разделим на 2 правую часть соотношения (1.20):

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} m_0 n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_k \rangle, \quad (1.21)$$

где $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle$. Формула (1.21) связывает давление газа со средней кинетической энергией молекул идеального газа. Эту формулу называют **основным уравнением кинетической теории газов**.

Пример. Оценка массы, средней энергии и скорости движения молекул в азоте при нормальных условиях.

Массу молекулы азота можно определить из соотношения (1.8):

$$m_0 = \frac{\mu}{N_A} = \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 4,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

При нормальном давлении ($p = 10^5 \text{ Н/м}^2$) в 1 м^3 газа содержится $n = 2,7 \cdot 10^{25}$ молекул (*число Лошмидта*). Согласно формуле (1.21), средняя кинетическая энергия молекулы равна:

$$\varepsilon_k = \frac{3p}{2n} = \frac{3 \cdot 10^5}{2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} \approx 5,6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 0,03 \text{ эВ.}$$

Скорость движения молекул можно оценить по формуле

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_k}{m_0}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 5,6 \cdot 10^{-21}}{4,7 \cdot 10^{-26}}} \approx 488 \text{ м/с.}$$

Лекция 2 КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ (окончание)

1. Распределение энергии молекул по степеням свободы.
2. Внутренняя энергия системы и способы ее изменения.
3. Внутренняя энергия идеального газа.

1. Распределение энергии молекул по степеням свободы

Опытные газовые законы устанавливают прямую зависимость между давлением газа и его температурой. Эта зависимость выражается формулой (1.10). В то же время из формулы (1.21) следует прямая пропорциональность между давлением и средней кинетической энергией, приходящейся на одну молекулу. Поэтому можно утверждать, что температура есть мера средней кинетической энергии молекул. Сравнив правые части формул (1.10) и (1.21), получим:

$$\frac{2}{3}n\varepsilon_k = nkT \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_k = \frac{3}{2}kT. \quad (2.1)$$

При выводе формулы (1.21) собственные размеры молекул не учитывались, а сами молекулы рассматривались как материальные точки. Молекулы одноатомного газа можно рассматривать как материальные точки на том основании, что масса такой частицы сосредоточена в ядре, размеры которого очень малы. Положение каждой такой молекулы в пространстве определяется тремя координатами. Наименьшее число координат (число независимых координат), которое необходимо задать, чтобы полностью определить положение тела в пространстве, называют *числом степеней свободы*. Например, материальная точка, свободно движущаяся в пространстве, обладает тремя степенями свободы (координаты x, y, z).

Абсолютно твердое тело обладает шестью степенями свободы, т. к. для полного описания положения такого тела достаточно задать три координаты центра масс и три угла поворота, описывающих ориентацию тела. Для реальных тел число степеней свободы равно числу частиц, из которых состоит тело. Оказывается, что наиболее важны лишь несколько «коллективных» степеней свободы, характеризующих движение центра масс тела, его вращение, деформацию, макроскопические колебания. Остальные же (микроскопические) степени свободы не заметны по отдельности, а воспринимаются сразу все вместе, как, например, температура и давление.

Если тело не абсолютно твердое и его части могут смещаться друг относительно друга под действием, например, упругих сил, то необходимо ввести еще и дополнительные степени свободы *колебательного движения*.

Молекула одноатомного газа имеет три степени свободы поступательного движения. Так как все координаты «равноправны», то вся кинетическая энергия молекулы равновероятно распределяется между ними. На одну степень свободы приходится энергия

$$\varepsilon_{k1} = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT. \quad (2.2)$$

Если для определения положения молекулы требуется задать i координат, то молекула обладает i степенями свободы. В этом случае кинетическая энергия молекулы

$$\varepsilon_{ki} = \frac{1}{2} ikT. \quad (2.3)$$

Формула (2.3) справедлива, если на каждую степень свободы молекулы приходится одинаковая кинетическая энергия. Оказывается, что в среднюю кинетическую энергию молекулы все степени свободы (поступательного, вращательного и колебательного движений) вносят одинаковый вклад. Этот вывод носит название **закона равномерного распределения энергии молекулы по степеням свободы**: на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $kT/2$.

Таким образом, если система находится в тепловом равновесии при температуре T , то средняя кинетическая энергия равномерно распределена между всеми степенями свободы и для каждой степени свободы молекулы равна $kT/2$.

Для молекулы, состоящей из двух атомов, и для линейной трехатомной молекулы (например, молекулы CO_2) число требуемых степеней свободы равно пяти: три координаты определяют положение центра молекулы, кроме того, молекула может вращаться в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2.1, *а*, *б*). Трехатомная молекула имеет шесть степеней свободы: добавляется еще одно направление вращения (рис. 2.1, *в*).

Модель молекулы в виде системы жестко связанных между собой атомов (материальных точек) является приближенной, т. к. атомы в молекуле могут смещаться друг относительно друга. Поэтому следует учитывать также энергию, сосредоточенную в колебательных

степенях свободы молекулы. Например, нежесткая двухатомная молекула имеет одну колебательную степень, а нежесткая трехатомная молекула имеет три колебательные степени свободы. При колебательном движении молекула обладает как кинетической, так и потенциальной энергией.

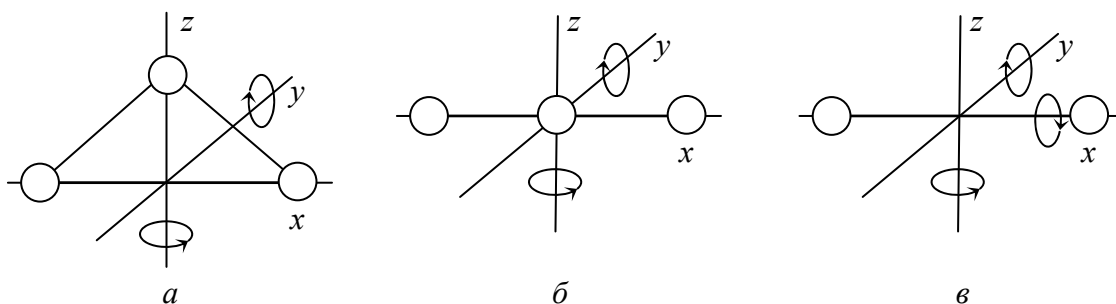


Рис. 2.1

Если колебания гармонические, то средние значения потенциальной и кинетической энергий равны друг другу. Поэтому в соответствии с законом равномерного распределения энергии среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы молекулы, должно быть равно:

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \varepsilon_{\text{кин}} + \varepsilon_{\text{пот}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT. \quad (2.4)$$

Из (2.4) видно, что энергия колебания вдвое больше среднего значения энергии, приходящейся на одну степень свободы поступательного или вращательного движений молекулы. Соотношение (2.4) должно также выполняться при гармонических колебаниях частиц (атомов, молекул или ионов) в твердых телах.

Таким образом, энергия молекулы складывается из энергии поступательного движения, вращения и колебаний атомов в молекулах. При комнатной температуре вклад энергии колебаний атомов в величину полной энергии очень мал, он становится заметным при температурах свыше 1000 К.

2. Внутренняя энергия системы и способы ее изменения

Всякая система в любом состоянии обладает некоторой энергией, которая является полной энергией системы. Полная энергия включает в себя кинетическую энергию механического движения системы как целого или ее макроскопических частей, потенциальную энергию, зависящую от положения системы во внешнем силовом поле (гравита-

ционном, электрическом или магнитном), а также *внутреннюю энергию* U , зависящую только от внутреннего состояния системы.

В состав внутренней энергии входит энергия всевозможных видов движения и взаимодействия всех частиц (молекул, атомов, ионов и т. п.), образующих рассматриваемую систему. Например, во внутреннюю энергию газообразного тела входят:

- кинетическая энергия хаотического (теплого) поступательного и вращательного движений молекул;
- кинетическая и потенциальная энергии колебаний атомов в молекулах;
- потенциальная энергия, обусловленная силами межмолекулярного взаимодействия;
- энергия электронных оболочек атомов и ионов;
- энергия движения и взаимодействия частиц (нуклонов) в ядрах атомов.

Внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы. Ее значение в каком-либо произвольно выбранном состоянии не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние. Поэтому изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от вида процесса перехода. В частности, если в результате какого-либо процесса система возвращается в исходное состояние, то изменение ее внутренней энергии равно нулю.

Опыт показывает, что изменить внутреннюю энергию можно двумя способами:

- 1) теплопередачей или теплообменом (микроскопический способ);
- 2) совершением механической работы над системой (макроскопический способ).

Обычно приходится определять не абсолютные значения внутренней энергии системы, а ее изменения. Поэтому под внутренней энергией обычно понимают только те ее составляющие, которые изменяются в рассматриваемых процессах. Например, под внутренней энергией кристаллического диэлектрика можно понимать только кинетическую и потенциальную энергии, связанные с тепловыми колебаниями атомов, молекул или ионов диэлектрика. При этом не учитывается изменение энергии электронных оболочек атомов и ионов, а также изменение внутриядерной энергии. При расчете внутренней энергии металлов нужно учитывать не только энергию тепловых колебаний ионов, но и энергию теплового движения электронов проводимости.

3. Внутренняя энергия идеального газа

Под внутренней энергией газа мы будем понимать энергию теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) молекул и потенциальную энергию их взаимодействия. В идеальном газе нет сил межмолекулярного взаимодействия, и внутренняя энергия равна сумме энергий беспорядочного (теплового) движения всех молекул. Внутренняя энергия идеального газа представляет собой кинетическую энергию его молекул. Внутренняя энергия 1 моля идеального газа равна произведению кинетической энергии одной молекулы (см. формулу (2.3)) на число Авогадро:

$$U = \frac{1}{2} i k T N_A = \frac{i R T}{2}. \quad (2.5)$$

где $k N_A = R$ – универсальная газовая постоянная.

Из формулы (2.5) видно, что внутренняя энергия идеального газа пропорциональна числу степеней свободы молекул и абсолютной температуре газа.

Внутренняя энергия ν молей идеального газа равна:

$$U = \frac{i}{2} N k T = \frac{i}{2} k N_A T \frac{N}{N_A} = \frac{i}{2} \nu R T = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R T. \quad (2.6)$$

В случае реального газа внутренняя энергия включает в себя еще потенциальную энергию молекул, обусловленную существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия зависит от расстояния между молекулами, т. е. от удельного объема газа. Эту энергию можно найти, если известен характер взаимодействия между молекулами. Следует отметить, что для реального газа закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не позволяет найти его внутреннюю энергию.

Лекция 3 СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Барометрическая формула.
2. Распределение Больцмана.
3. Понятие функции распределения частиц по скоростям и энергиям.
4. Наиболее вероятная и средняя скорости молекул идеального газа.

1. Барометрическая формула

Хаотические молекулярные движения приводят к тому, что частицы газа равномерно распределяются по объему сосуда, так что в каждой единице объема содержится в среднем одинаковое число частиц. В равновесном состоянии давление и температура газа также одинаковы по всему объему. Но так обстоит дело только в том случае, если на молекулы не действуют внешние силы. При наличии таких сил молекулярные движения приводят к своеобразному поведению газов.

Рассмотрим воздух, находящийся под действием силы тяжести. Если бы отсутствовало тепловое движение молекул, то все они под действием силы тяжести «упали» бы на Землю, и весь воздух собрался бы в тонком слое у поверхности Земли. Если бы отсутствовала сила тяжести, но существовали бы молекулярные движения, то молекулы разлетелись бы по всему мировому пространству. Атмосфера Земли существует благодаря наличию одновременно и теплового движения молекул, и силы притяжения к Земле. В результате в атмосфере устанавливается распределение молекул по высоте.

Рассмотрим вертикальный столб воздуха (рис. 3.1). Пусть у поверхности Земли, где $x = 0$, давление равно p_0 , а на высоте x – равно p . При изменении высоты на dx давление изменяется на dp . Значит, dp – это разность между давлением на высоте x и давлением на высоте $x + dx$. Давление воздуха на некоторой высоте, как известно, равно весу вертикального столба воздуха, находящегося над площадкой в 1 м^2 на этой высоте. Поэтому dp равно разности веса столбов воздуха с высотами x и $x + dx$ над площадкой в 1 м^2 , т. е. весу столба воздуха высотой dx с площадью основания 1 м^2 :

$$dp = -\rho g dx,$$

где ρ – плотность воздуха; g – ускорение силы тяжести. Плотность ρ газа равна произведению массы m_0 молекулы на их число n в единице объема:

$$\rho = m_0 n.$$

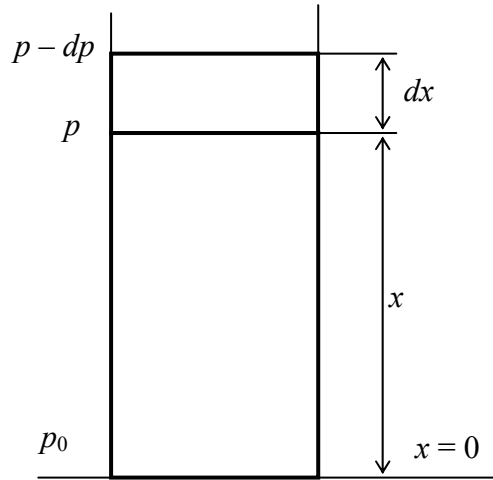


Рис. 3.1

Из кинетической теории известно, что $n = p/kT$. Следовательно, $\rho = m_0 p/kT$ и

$$dp = -(m_0 g p/kT) dx.$$

Если считать, что ускорение g и температура на всех высотах одни и те же, то, разделяя переменные и интегрируя это уравнение, получим:

$$\ln p = -m_0 g x/kT + \ln C,$$

где $\ln C$ – постоянная интегрирования. Отсюда выразим давление p :

$$p = C e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}. \quad (3.1)$$

Постоянная C определяется из условия, что при $x = 0$ давление $p = p_0$. Тогда из уравнения (3.1) получим $C = p_0$. В результате зависимость давления воздуха от высоты над поверхностью Земли имеет вид:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}, \quad (3.2)$$

или, учитывая, что $m_0 = \mu/N_A$ (μ – молекулярный вес; N_A – число Авогадро), получаем:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g x}{RT}}. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) называется **барометрической формулой**. Из этого уравнения видно, что давление газа убывает с высотой по экспоненциальному закону (рис. 3.2).

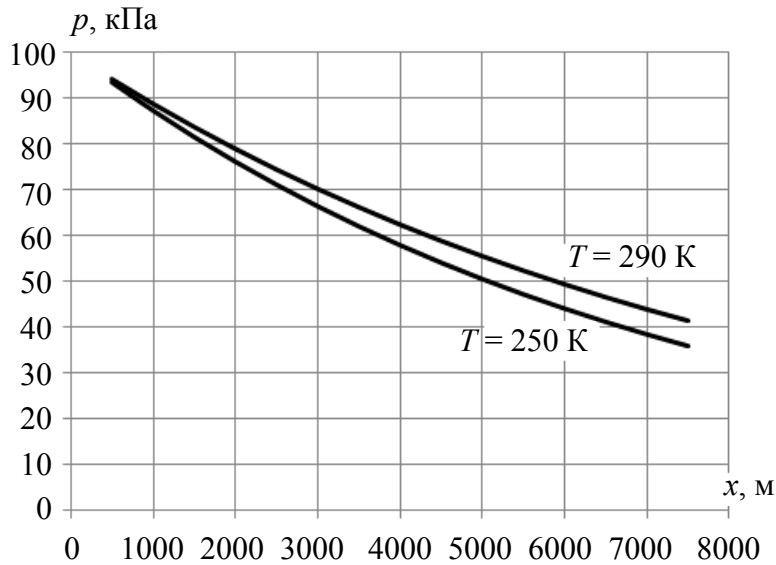


Рис. 3.2

Законом (3.3) пользуются для определения высоты над Землей путем измерения давления на данной высоте. Приборы для измерения высоты горных вершин, полета самолета и т. д. представляют собой специальные барометры, шкала которых проградуирована непосредственно в метрах. Для этих целей в уравнение (3.3) следует внести поправку на температуру, которая, как известно, понижается с ростом высоты, тогда как барометрическая формула получена в предположении постоянства температуры на всех высотах.

Так как давление газа пропорционально числу молекул n в единице объема ($p = nkT$), то формула (3.3) выражает также закон убывания концентрации молекул с высотой:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}, \quad (3.4)$$

где n и n_0 – число молекул в единице объема в точках, между которыми разность высот равна x .

Формула (3.4) была использована Жаном Батистом Перреном для опытной проверки барометрической формулы и для определения постоянной Больцмана. В опыте Перрена значение k определялось путем подсчета с помощью микроскопа числа частиц в двух слоях эмульсии: x_1 и x_2 (рис. 3.3).

В основу измерений был положен тот опытный факт, что небольшие взвешенные частицы можно рассматривать как невзаимодействующие молекулы больших размеров. Поэтому можно ожидать,

что частицы, взвешенные в жидкости и подверженные действию силы тяжести, будут распределяться по высоте так же, как молекулы газа, т. е. по закону (3.4).

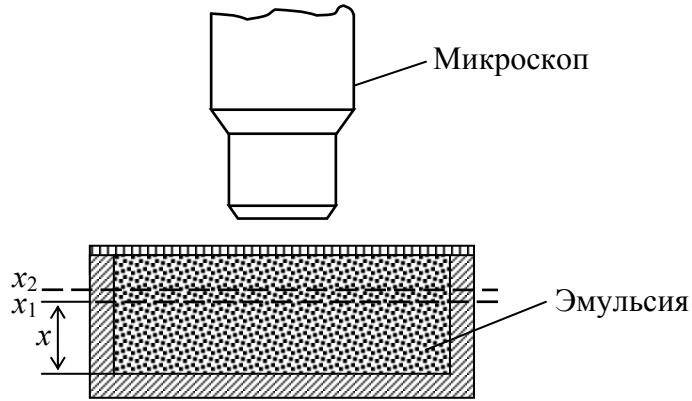


Рис. 3.3

Постоянная Больцмана определялась с использованием соотношения, полученного на основе формулы (3.4) с учетом действующей на частицы эмульсии выталкивающей силы Архимеда:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{m_p g}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) (x_1 - x_2)},$$

где n_1 и n_2 – число частиц на глубине эмульсии x_1 и x_2 соответственно; ρ – плотность вещества частицы; ρ_0 – плотность жидкости, в которой она взвешена; m_p – масса частицы.

2. Распределение Больцмана

Полученная выше барометрическая формула относится к случаю, когда газ находится под действием силы тяжести. Величина $m_0 g x$ в формуле (3.4) представляет собой потенциальную энергию молекулы с массой m_0 на высоте x . Поэтому по формуле (3.4) можно определить число частиц n в единице объема, энергия которых равна $W = m_0 g x$, если число частиц с энергией, равной нулю, равно n_0 (x отсчитывается от нуля). Очевидно, что поведение газа не изменится, если вместо силы тяжести на него будет действовать какая-либо другая сила, а выражение для энергии будет иметь другой вид. Если газ находится в каком-либо силовом поле и его частицы обладают некоторой потенциальной энергией, то число частиц, обладающих заданной энергией W , определяется формулой

$$n = n_0 e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (3.5)$$

Формула (3.5) называется **формулой Больцмана**. Она позволяет определить долю частиц (n/n_0), которые в условиях теплового равновесия обладают энергией W . При данной температуре доля молекул, обладающих данной энергией W , зависит от значения W и быстро уменьшается с ростом W . Это значит, что доля молекул с очень большой энергией всегда очень мала. Чем ниже температура, тем быстрее убывает n/n_0 с ростом W .

3. Понятие функции распределения частиц по скоростям и энергиям

В основные уравнения кинетической теории идеальных газов входит средняя кинетическая энергия молекул, которая в свою очередь определяется их средней квадратичной скоростью. Смысл средней квадратичной скорости заключается в том, что это та скорость, которой должны были бы обладать все молекулы (если бы их скорости были одинаковы, а направления равновероятны), чтобы давление газа было таким, каким оно в действительности является.

Однако оказывается, что скорости молекул неодинаковы. На это указывают опытные факты. Например, если бы все молекулы имели одинаковые скорости, то распределение их по высоте отличалось бы от барометрического (3.3). Если бы все молекулы, находящиеся у поверхности Земли, имели одинаковые скорости, вертикальная составляющая которых равна v_x , то эти молекулы поднялись бы до высоты x , определяемой условием $m_0 g x = m_0 v_x^2 / 2$, т. е. до высоты, равной $v_x^2 / 2g$. После чего они вернулись бы к Земле с первоначальной кинетической энергией. При таких условиях атмосфера имела бы на высоте x резкую границу, за пределами которой ее бы не было. Опыт показывает, что атмосфера не имеет резкой границы, а ее плотность убывает с высотой в соответствии с барометрической формулой. Таким образом, предположение о равенстве скоростей всех молекул противоречит опыту.

Вследствие беспорядочных движений и взаимных столкновений молекулы газа распределяются по скоростям. Как показывают теория и опыт, несмотря на полную хаотичность молекулярных движений, случайный характер столкновений и вызываемых ими изменений скорости молекул, распределение молекул по скоростям оказывается не случайным, а вполне определенным. На его характер не влияют ни столкновения между молекулами, ни даже внешние поля. Оно оказывается однозначным и единственно возможным.

Распределение молекул по скоростям описывается *функцией распределения* $f(v)$, которая численно равна доле частиц, скорости которых лежат в интервале скоростей dv (от v до $v + dv$):

$$f(v)dv = \frac{dn}{n}. \quad (3.6)$$

Функция распределения для молекул идеального газа (газа не взаимодействующих молекул) была получена Дж. Максвеллом (1859).

При получении этой функции использовалось условие равновероятности всех направлений, согласно которому в силу хаотичности движения молекул распределение скоростей молекул по трем взаимно перпендикулярным направлениям одинаково. Наряду с этим доля молекул, скорости которых лежат в диапазоне от 0 до $+\infty$, равна единице, т. е.

$$\int_0^{+\infty} f(v)dv = 1.$$

Это условие называется *условием нормировки функции распределения*. Функция Максвелла распределения молекул по скоростям, которая удовлетворяет условию нормировки, имеет следующий вид:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^2, \quad (3.7)$$

где m_0 – масса молекулы.

График функции распределения Максвелла для молекул азота ($m_0 = 4,7 \cdot 10^{-26}$ кг) при температурах 200, 300 и 500 К представлен на рис. 3.4. Функция обращается в нуль при нулевой скорости и стремится к нулю при больших скоростях, т. е. число малоподвижных молекул, как и число молекул, движущихся с очень большой скоростью, близко нулю. Из кривой также видно, что существует такая скорость $v_{\text{нв}}$, которой обладает максимальная доля всех молекул при заданной температуре T . Эта скорость называется *наиболее вероятной скоростью*.

Чтобы найти наиболее вероятную скорость, возьмем производную по v от функции (3.7) и приравняем эту производную к нулю:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \left(4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^2 \right) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) v &= 0 \Rightarrow 2 - \frac{m_0 v^2}{kT} = 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

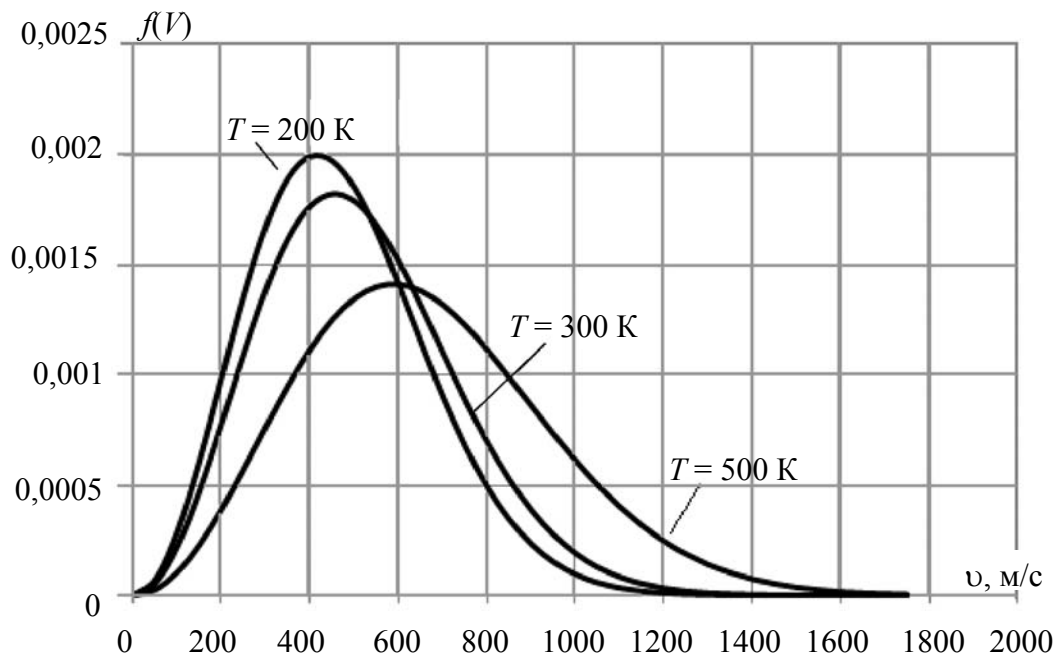


Рис. 3.4

Отсюда выразим скорость v_B :

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2kTN_A}{m_0N_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (3.9)$$

Для определения доли частиц, скорости которых лежат в некотором интервале скоростей от v_1 до v_2 , необходимо вычислить интеграл

$$\frac{\Delta N_v}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2kT}\right) v^2 dv.$$

Эта доля частиц численно равна площади криволинейной трапеции, ограниченной интервалом от v_1 до v_2 (рис. 3.5).

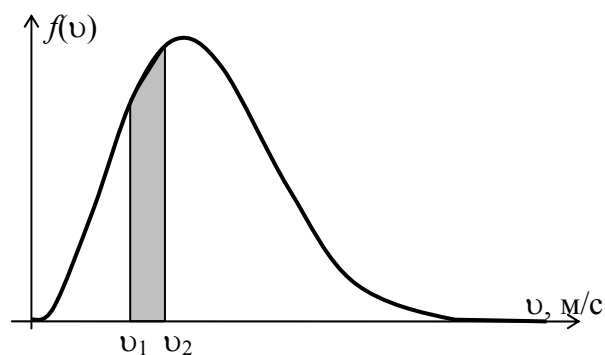


Рис. 3.5

4. Наиболее вероятная и средняя скорости молекул идеального газа

Средние значения скоростей молекул определяют свойства газов, (например, коэффициенты теплопроводности и вязкости). Количество молекул даже в малом объеме газа огромно (при нормальных условиях в 1 см^3 газа содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул). Чтобы провести усреднение по столь большому количеству молекул, следует использовать функцию распределения Максвелла.

Найдем *среднюю арифметическую скорость* молекул, которая по определению равна отношению суммы всех скоростей молекул к их общему числу. Согласно (3.6), число молекул в единице объема, скорости которых заключены в интервале $d\nu$ вблизи значения ν , равно $nf(\nu)d\nu$. Умножив это выражение на ν , получим сумму всех скоростей молекул единицы объема:

$$\int_0^{+\infty} \nu f(\nu) d\nu.$$

Следовательно, средняя арифметическая скорость равна:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{n} \int_0^{+\infty} \nu f(\nu) d\nu.$$

Подставив в этот интеграл функцию (3.7), получим:

$$\langle \nu \rangle = \int_0^{\infty} \nu f(\nu) d\nu = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 \nu^2}{2kT} \right) \nu^3 d\nu. \quad (3.10)$$

Интегрированием по частям можно показать, что интеграл в (3.10) равен:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 \nu^2}{2kT} \right) \nu^3 d\nu = 2 \left(\frac{kT}{m_0} \right)^2.$$

Подставив это значение в формулу (3.10), получим выражение для средней арифметической скорости молекул газа:

$$\langle \nu \rangle = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2 \left(\frac{kT}{m_0} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (3.11)$$

Аналогично можно вычислить и средний квадрат скорости. Эта величина есть отношение суммы квадратов скоростей всех молекул в единице объема к их числу в этом объеме. Повторяя предыдущие рассуждения, получим:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^4 dv.$$

Интеграл, входящий в это выражение, также можно вычислить интегрированием по частям:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^4 dv = \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{\pi}.$$

Тогда для среднего квадрата скорости получим:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \cdot \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{\pi} = \frac{3kT}{m_0}.$$

Корень квадратный из среднего значения квадрата скорости $\langle v^2 \rangle$ называется *средней квадратичной скоростью*:

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (3.12)$$

Это выражение для средней квадратичной скорости получается также из основного уравнения кинетической теории. В самом деле, приравнявая среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle$ к величине по формуле (2.1), получим:

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{2} \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}.$$

Распределение молекул по скоростям можно представить не в абсолютных единицах скорости, а в относительных, взяв за единицу скорости наиболее вероятную скорость молекул. Распределение молекул по таким относительным скоростям не зависит от температуры.

Чтобы получить распределения Максвелла по относительным скоростям ($u = v/v_{\text{нв}}$), перейдем от переменной v к переменной u .

Произведя подстановку $v = uv_{\text{нв}} = u \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ и $dv = du \cdot v_{\text{нв}} = du \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ в

выражении (3.7), получим:

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) u^2 du. \quad (3.13)$$

Оказывается, например, что доля молекул в интервале скоростей от $0,9v_{\text{нв}}$ до $1,0v_{\text{нв}}$ составляет 8,25%, от $1,1v_{\text{нв}}$ до $1,2v_{\text{нв}}$ – 7,9%, а доля молекул, скорости которых превышают утроенное значение $v_{\text{нв}}$, т. е. для которых $v > 3v_{\text{нв}}$, равна всего 0,03%. Таким образом, число молекул, обладающих очень большими скоростями (по сравнению с наиболее вероятной), составляет очень малую долю от их общего числа. Так как кривая распределения несимметрична, то общее число молекул со скоростями, превышающими наиболее вероятную, несколько больше, чем число молекул, скорости которых меньше наиболее вероятной (соответственно 57,24 и 42,76%).

Исходя из распределения Максвелла по скоростям можно найти распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения. Для этого перейдем от переменной v к переменной $\varepsilon = \frac{m_0 v^2}{2}$. Произведя подстановку $v = \left(\frac{2\varepsilon}{m_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ и $dv = (2m_0\varepsilon)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon$ в выражении (3.7), получим искомое распределение:

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (3.14)$$

где dN_ε/N – доля молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых имеет значения в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, или вероятность того, что кинетическая энергия поступательного движения молекулы имеет значение в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. С помощью функции (3.14) можно вычислить среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекулы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{3kT}{2}. \quad (3.15)$$

Полученный результат согласуется с законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Лекция 4
ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ.
ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Основные понятия термодинамики. Теплота и работа.
2. Первое начало термодинамики.
3. Понятие теплоемкости.
4. Применение первого начала термодинамики к идеальному газу.
Формула Майера.
5. Адиабатический процесс. Вывод уравнения адиабатического процесса.
6. Политропические процессы.

1. Основные понятия термодинамики. Теплота и работа

Термодинамика – раздел физики, посвященный изучению различных свойств тел и изменений состояния вещества. Термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, не учитывая их микроскопические свойства.

В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов (называемых началами термодинамики), установленных на основании обобщения большой совокупности экспериментальных данных. В силу этого выводы термодинамики имеют общий характер. Подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярно-кинетическая теория взаимно дополняют друг друга, образуя, по существу, единое целое.

Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом. Совокупность этих величин называется **термодинамическими параметрами состояния**.

Любой из этих параметров может не иметь определенного значения. Если, например, температура в разных точках тела неодинакова, то телу нельзя приписать определенное значение параметра T . В этом случае состояние называется **неравновесным**. Если такое тело изолировать от других тел и предоставить самому себе, то температура выравняется и примет одинаковое для всех точек значение T : тело перейдет в равновесное состояние. Это значение T не изменяется до тех пор, пока тело не будет выведено из равновесного состояния внешним воздействием.

Равновесным состоянием системы называется такое состояние, при котором все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго.

Всякий процесс, т. е. переход системы из одного состояния в другое, связан с нарушением равновесия системы. Следовательно, при протекании в системе какого-либо процесса она проходит через последовательность неравновесных состояний. Если изменять состояние системы очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и параметры в разных точках мало отличаются от некоторого среднего значения. Если изменение происходит бесконечно медленно, система в каждый момент времени будет характеризоваться определенным значением параметров. Следовательно, в этом случае состояние системы в каждый момент времени является равновесным, а бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательности равновесных состояний.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется **равновесным**. Понятия равновесного состояния и равновесного процесса являются основополагающими в термодинамике. Все количественные выводы термодинамики строго применимы только к равновесным процессам.

Каждое состояние системы можно охарактеризовать однозначно *термодинамическими функциями*, которые зависят от термодинамических параметров данной системы. К этим функциям относятся *внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия* и др. Например, внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы, т. е. всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает свойственное этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от совокупности процессов, которые привели к переходу системы из одного состояния в другое. Если система возвращается в исходное состояние, то полное изменение ее внутренней энергии равно нулю.

Макроскопическую систему, над которой производится какой-либо процесс, в термодинамике называют **термодинамической системой**.

Тела, образующие систему, могут обмениваться энергией как между собой, так и с внешними телами. Процесс передачи внутренней энергии от одного тела к другому без совершения работы называется **теплообменом**. Количество энергии, передаваемое системе внешними телами при теплообмене, называют **количеством теплоты Q** . Сообщение системе теплоты Q не связано с макроскопическими перемещениями тел системы.

Изменение внутренней энергии при теплообмене состоит в том, что отдельные частицы (атомы и молекулы) более нагретого тела в процессе столкновений передают часть своей кинетической энергии частицам менее нагретого тела. Существует три вида теплообмена: *теплопроводность, конвекция, излучение.*

Теплопроводностью называется процесс передачи тепла между частями тела или между телами при их непосредственном контакте. Этот процесс обусловлен тепловым движением частиц тела.

Конвекцией называется процесс переноса энергии, который осуществляется перемещением объемов жидкости или газа от места с более высокой температурой к месту с более низкой температурой. Конвекция наблюдается только в жидкостях и газах.

Излучением называется перенос энергии от одного тела к другому путем обмена электромагнитным излучением, т. е. теплообмен, обусловленный процессами испускания, распространения, рассеяния и поглощения электромагнитных волн. Передача энергии излучением может осуществляться при отсутствии материальной среды, разделяющей поверхности тел, т. е. в вакууме.

Внутреннюю энергию можно также изменить путем совершения работы. Передача внешними телами энергии в форме работы сопровождается макроскопическими перемещениями внешних тел.

Например, если внешняя сила вызывает деформацию тела, то при этом изменяются расстояния между частицами, из которых оно состоит, а следовательно, изменяется потенциальная энергия взаимодействия частиц. Кроме того, при неупругих деформациях изменяется температура тела, т. е. кинетическая энергия теплового движения частиц. При неупругой деформации тела совершается работа, которая и является мерой изменения внутренней энергии тела.

Внутренняя энергия тела изменяется также при его неупругом соударении с другим телом. При неупругом соударении тел их кинетическая энергия уменьшается и превращается во внутреннюю энергию этих тел. Согласно теореме о кинетической энергии, мерой изменения кинетической энергии тела является работа сил, действующих на данное тело.

Изменение внутренней энергии тела происходит также под действием силы трения, поскольку, как известно из опыта, трение всегда сопровождается изменением температуры трущихся тел. Работа силы трения может служить мерой изменения внутренней энергии.

В отличие от внутренней энергии системы, которая является функцией состояния системы, понятия теплоты и работы имеют смысл

только в связи с процессом изменения состояния системы. Теплота и работа – энергетические характеристики термодинамического процесса, обуславливающего переход системы из одного состояния в другое.

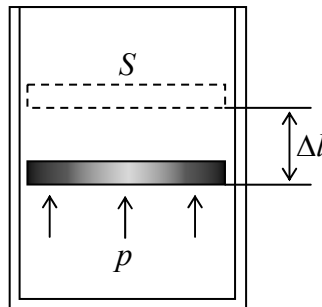


Рис. 4.1

Определим в общем виде внешнюю работу, совершаемую газом при малом изменении его объема. Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным легко скользящим поршнем (рис. 4.1). Если по каким-либо причинам газ станет расширяться, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок dh , равна:

$$\delta A = Fdh, \quad (4.1)$$

где $F = pS$ – сила давления, с которой газ действует на поршень; S – площадь поршня. Подставив это выражение в (4.1), получим:

$$\delta A = pSdh = pdV. \quad (4.2)$$

При конечном изменении объема работа должна вычисляться как сумма элементарных работ, т. е.

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

2. Первое начало термодинамики

Как отмечалось выше, изменение состояния тела (например, газа) можно осуществить, сообщив ему или отняв от него некоторое количество теплоты, т. е. приведя его в «контакт» с более нагретым или более холодным телом.

Работу, которая будет совершена при этом способе изменения состояния, можно определить с помощью *закона сохранения энергии*: если телу сообщено некоторое количество теплоты Q , то при этом совершается работа A и изменяется его внутренняя энергия на ΔU .

Согласно закону сохранения энергии, работа, совершаемая системой, равна разности между количеством теплоты, сообщаемым системе, и изменением ее внутренней энергии:

$$A = Q - \Delta U, \quad (4.4)$$

или

$$Q = A + \Delta U. \quad (4.5)$$

Это уравнение является математической записью *первого начала термодинамики*: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил. В дифференциальной форме первое начало термодинамики имеет вид:

$$\delta Q = \delta A + \Delta U. \quad (4.6)$$

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии равно нулю ($\Delta U = 0$). Тогда согласно первому началу термодинамики $A' = Q$, т. е. *невозможен вечный двигатель первого рода* – периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия.

3. Понятие теплоемкости

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1 К. Если при сообщении телу количества теплоты δQ его температура повышается на dT , то теплоемкость по определению равна:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (4.7)$$

Единица измерения теплоемкости – джоуль на кельвин (Дж/К).

Теплоемкость моля вещества, или **молярная теплоемкость**, – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К:

$$C^m = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (4.8)$$

Единица измерения молярной теплоемкости – джоуль на моль-кельвин (Дж/моль · К).

Теплоемкость единицы массы вещества есть **удельная теплоемкость** – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c^{уд} = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (4.9)$$

Единица измерения удельной теплоемкости – джоуль на килограмм-кельвин (Дж/кг · К).

Если разделим (4.8) на (4.9), то получим соотношение между молярной и удельной теплоемкостями одного и того же вещества:

$$\frac{C^\mu}{c^{уд}} = \frac{m}{\nu} \Rightarrow C^\mu = c^{уд} \mu, \quad (4.10)$$

где $\mu = \frac{m}{\nu}$ – молярная масса вещества.

Величина теплоемкости зависит от условий, при которых происходит нагревание тела. Если нагревание происходит при постоянном объеме, то теплоемкость называется **теплоемкостью при постоянном объеме** и обозначается

$$C_V^\mu = \left(\frac{\delta Q}{\nu dT} \right)_{p = \text{const}} \quad \text{и} \quad c_V^{уд} = \left(\frac{\delta Q}{m dT} \right)_{V = \text{const}}. \quad (4.11)$$

Если процесс передачи тепла происходит при постоянном давлении, то теплоемкость называется **теплоемкостью при постоянном давлении** и обозначается

$$C_p^\mu = \left(\frac{\delta Q}{\nu dT} \right)_{p = \text{const}} \quad \text{и} \quad c_p^{уд} = \left(\frac{\delta Q}{m dT} \right)_{p = \text{const}}. \quad (4.12)$$

4. Применение первого начала термодинамики к идеальному газу. Формула Майера

Получим выражения для теплоемкости и работы при различных процессах над идеальным газом.

Изохорический процесс ($V = \text{const}$). Если газ нагревается или охлаждается при постоянном объеме (рис. 4.2), то $dV = 0$ и работа внешних сил равна нулю:

$$\delta A = p dV = 0 \Rightarrow A_{12} = \int_1^2 \delta A = 0.$$

Сообщаемая газу извне теплота пойдет только на увеличение его внутренней энергии, т. е.

$$\delta Q = dU + \delta A \Rightarrow \delta Q = dU. \quad (4.13)$$

С учетом выражения (4.11)

$$\delta Q = dU \Rightarrow C_V^\mu \nu dT = dU, \text{ или } dU = \nu C_V^\mu dT. \quad (4.14)$$

Изменение внутренней энергии газа определяется соотношением

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V^\mu \nu dT. \quad (4.15)$$

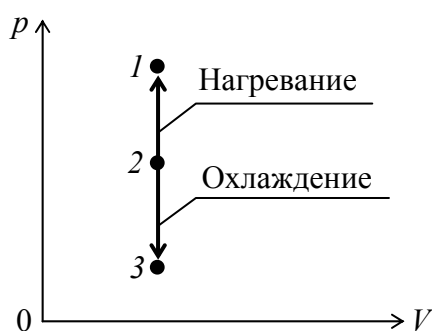


Рис. 4.2

Если $C_V^\mu = \text{const}$ (что справедливо для идеального газа), то соотношение (4.15) можно записать в виде:

$$\Delta U = \nu C_V^\mu \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V^\mu \nu (T_2 - T_1). \quad (4.16)$$

Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа при постоянном объеме. Чтобы получить формулу для изменения внутренней энергии идеального газа, применим соотношение (2.6):

$$dU = \frac{i}{2} \nu R dT. \quad (4.17)$$

Подставим выражение (4.17) в (4.14) и выразим C_V^μ :

$$C_V^\mu = \frac{i}{2} \frac{\nu R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2} R. \quad (4.18)$$

Удельная теплоемкость равна:

$$c_V^{уд} = \frac{C_V^\mu}{\mu} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}. \quad (4.19)$$

Изобарический процесс ($p = \text{const}$). Работа, совершаемая газом при изобарическом процессе (рис. 4.3), равна:

$$\begin{aligned} A_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = \\ &= \nu RT_2 - \nu RT_1 = \nu R(T_2 - T_1). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Первое начало термодинамики запишем в следующем виде

$$\delta Q = dU + \delta A \Rightarrow C_p^\mu \nu dT = dU + p dV. \quad (4.21)$$

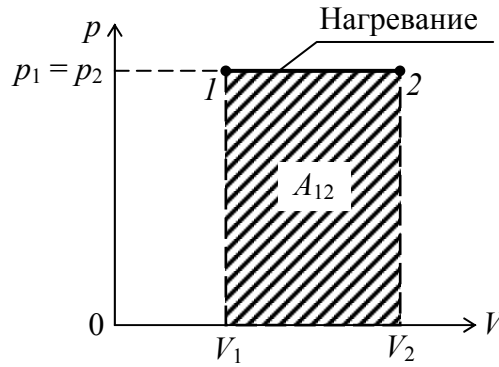


Рис. 4.3

Продифференцировав уравнение Менделеева – Клапейрона при условии, что $p = \text{const}$, получим:

$$p dV = \nu R dT. \quad (4.22)$$

Подставим выражение (4.22) в (4.21):

$$C_p^\mu \nu dT = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT. \quad (4.23)$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении равна:

$$C_p^\mu \nu dT = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT \Rightarrow C_p^\mu = \frac{i \nu R dT + 2 \nu R dT}{2 \nu dT} = \frac{i + 2}{2} R. \quad (4.24)$$

Удельная теплоемкость равна:

$$c_p^{\text{уд}} = \frac{C_p^{\mu}}{\mu} = \frac{i+2}{2} \frac{R}{\mu}. \quad (4.25)$$

Из уравнений (4.24) и (4.25) можно получить соотношение между молярными теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме, которое получило название **формулы Майера**:

$$C_p^{\mu} = \frac{i+2}{2} R = \frac{i}{2} R + R = C_V^{\mu} + R. \quad (4.26)$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Работа равна:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Выразив давление из уравнения Менделеева – Клапейрона ($p = \frac{\nu RT}{V}$) и подставив в последнюю формулу, получим выражение для работы, совершаемой газом при изотермическом процессе:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.27)$$

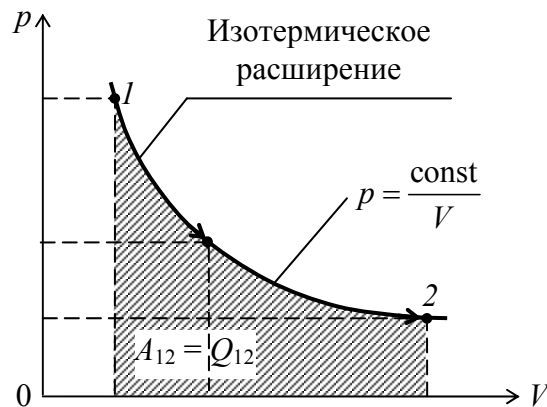


Рис. 4.4

Так как для идеального газа при $T = \text{const}$ величина $dU = 0$, то первое начало термодинамики можно записать в следующем виде:

$$\delta Q = \delta A \Rightarrow Q_{12} = A_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.28)$$

5. Адиабатический процесс. Вывод уравнения адиабатического процесса

Адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой. Получим уравнение адиабатического процесса для идеального газа. Так как по условию $\delta Q = 0$, то первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A \Rightarrow \delta A = -dU. \quad (4.29)$$

Из (4.29) следует, что работа газа при адиабатическом процессе выполняется за счет убыли его внутренней энергии. Учитывая, что $dU = \nu C_V^\mu dT$, а $\delta A = p dV$, получим:

$$p dV = -\nu C_V^\mu dT. \quad (4.30)$$

Выразим давление из уравнения Менделеева – Клапейрона $\left(p = \frac{\nu RT}{V}\right)$ и подставим в (4.30):

$$-\nu C_V^\mu dT = \nu RT \frac{dV}{V} \Rightarrow -C_V^\mu dT = RT \frac{dV}{V}. \quad (4.31)$$

Приведем (4.31) к виду:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V^\mu} \frac{dV}{V}. \quad (4.32)$$

Проинтегрируем (4.32) от T_1 до T_2 и от V_1 до V_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V^\mu} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V^\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (4.33)$$

$$\frac{R}{C_V^\mu} = \frac{C_p^\mu - C_V^\mu}{C_V^\mu} = \frac{C_p^\mu}{C_V^\mu} - 1 = \gamma - 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{C_p^\mu}{C_V^\mu} = \frac{\frac{i+2}{2}R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i}, \quad (4.34)$$

где отношение теплоемкостей γ получило название *адиабатической постоянной*.

Используя первое равенство в (4.34), выражение (4.33) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_2}{T_1} &= -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \end{aligned} \quad (4.35)$$

или

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (4.36)$$

Запишем (4.36) в переменных p, V . Для этого из уравнения Менделеева – Клапейрона выразим температуру $\left(T = \frac{pV}{\nu R} \right)$ и подставим в уравнение (4.36):

$$\frac{pV}{\nu R} V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow \frac{pV^\gamma}{\nu R} = \text{const.} \quad (4.37)$$

Учитывая, что ν и R – постоянные, получим:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (4.38)$$

Выражение (4.38) получило название **уравнения Пуассона**. График зависимости $p(V)$, который описывается уравнением (4.38), называется **адиабатой** (рис. 4.5).

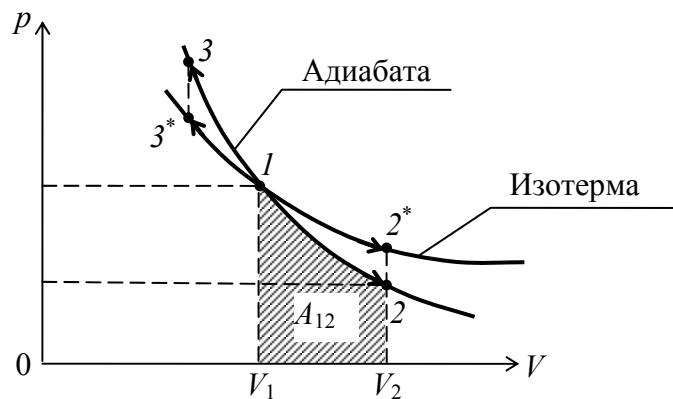


Рис. 4.5

Определим работу, совершаемую газом при адиабатическом процессе. Она численно равна заштрихованной площади на рис. 4.5. Так как при адиабатическом процессе $\delta A = -dU$, то, учитывая, что $dU = \nu C_V^\mu dT$, получим:

$$\delta A = -\nu C_V^\mu dT. \quad (4.39)$$

Проинтегрировав полученное выражение от T_1 до T_2 , получим:

$$\int_{T_1}^{T_2} -\nu C_V^\mu dT = -\nu C_V^\mu \int_{T_1}^{T_2} dT = -\nu C_V^\mu (T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu} C_V^\mu (T_1 - T_2). \quad (4.40)$$

6. Политропические процессы

Рассмотренные изохорический, изобарический, изотермический и адиабатический процессы происходят при постоянной теплоемкости. Процесс, при котором теплоемкость тела остается постоянной, называется *политропическим*. Таким образом, условие, которое выполняется при политропическом процессе:

$$C = \text{const}. \quad (4.41)$$

Получим уравнение политропического процесса для идеального газа. Запишем уравнение первого начала термодинамики для идеального газа в виде:

$$\nu C^\mu dT = \nu C_V^\mu dT + p dV. \quad (4.42)$$

Исключим параметр T и получим уравнение политропы в переменных p , V . Для этого продифференцируем уравнение состояния $pV = \nu RT$:

$$\begin{aligned} d(pV) &= \nu R dT \Rightarrow \\ \Rightarrow p dV + V dp &= \nu R dT. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Исключим из (4.43) dT и подставим в уравнение (4.42):

$$(C^\mu - C_V^\mu) \frac{p dV + V dp}{R} = p dV. \quad (4.44)$$

Равенство (4.44) приведем к виду:

$$(C^\mu - C_V^\mu - R) p dV + (C^\mu - C_V^\mu) V dp = 0. \quad (4.45)$$

Заменив в данном уравнении $C_V + R$ через C_p и разделив на pV , получим дифференциальное уравнение:

$$(C^\mu - C_p^\mu) \frac{dV}{V} + (C^\mu - C_V^\mu) \frac{dp}{p} = 0. \quad (4.46)$$

Интегрирование уравнения (4.46) приводит к соотношению

$$(C^\mu - C_p^\mu) \ln V + (C^\mu - C_V^\mu) \ln p = \text{const}. \quad (4.47)$$

Разделив данное соотношение на $(C^\mu - C_V^\mu)$ (что возможно, если $C \neq C_V$), получим:

$$\left(\frac{C^\mu - C_p^\mu}{C^\mu - C_V^\mu} \right) \ln V + \ln p = \text{const} \Rightarrow n \ln V + \ln p = \text{const}, \quad (4.48)$$

где введено обозначение $n = \frac{C^\mu - C_p^\mu}{C^\mu - C_V^\mu}$ – *показатель политропы*. Произведя потенцирование, получим *уравнение политропы*:

$$pV^n = \text{const}. \quad (4.49)$$

При $n = \gamma$ уравнение (4.49) переходит в уравнение адиабаты; при $n = 1$ ($C^\mu = \infty$) – в уравнение изотермы; при $n = 0$ ($C^\mu = C_p^\mu$) – в уравнение изобары; при $n = \infty$ ($C^\mu = C_V^\mu$) – в уравнение изохоры.

Определим работу, которая совершается при политропическом процессе. Выразим давление через объем, применив уравнение политропы (4.49):

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n, \quad (4.50)$$

где p_1, V_1 и p_2, V_2 – значения давления и объема газа соответственно в начальном и конечном состояниях; p и V – давление и объем в любом промежуточном состоянии. Отсюда $p = \frac{p_1V_1^n}{V^n}$. Тогда работа равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \quad (4.51)$$

Для случая, когда $n \neq 1$, интеграл (4.51) равен:

$$A = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1V_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right) = \frac{p_1V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right), \quad (4.52)$$

учитывая, что $p_1V_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$, получим:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right). \quad (4.53)$$

Лекция 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Обратимые и необратимые термодинамические процессы. Круговой процесс.
2. Второе начало термодинамики.
3. Тепловые и холодильные машины.
4. Цикл Карно и теоремы Карно.

1. Обратимые и необратимые термодинамические процессы. Круговой процесс

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если он может быть проведен как в прямом, так и в обратном направлении через одни и те же состояния. При этом в окружающих термодинамическую систему телах никаких изменений не должно произойти. В противном случае процесс называется *необратимым*.

В качестве примера обратимого процесса в механике можно привести движения математического маятника. При отсутствии сил трения в подвесе и сопротивления среды колебательное движение маятника обратимо во времени. Механические процессы при наличии сопротивления и трения необратимы, поскольку связаны с необратимыми изменениями состояния окружающей среды.

Примерами необратимых процессов могут служить расширение газа в пустоту и теплопередача. Если с помощью каких-либо устройств осуществить эти процессы в обратном направлении и вернуть систему в исходное состояние, то в окружающих телах обязательно возникнут изменения, связанные с превращением некоторого количества механической энергии в тепловую.

Рассмотрим, например, идеальный газ в некотором объеме, отделенном перегородкой от объема, в котором создан абсолютный вакуум. Если удалить перегородку, то газ, расширяясь без совершения работы, займет весь объем сосуда. Этот процесс происходит необратимо. Можно ждать сколь угодно долго, однако газ сам по себе не соберется вновь в исходном объеме. Вернуть его в состояние с исходным объемом можно, но для этого нужно передвинуть стенку, как поршень. При этом силы давления поршня совершат над газом некоторую работу A . В результате газ нагреется. Следовательно, при проведении обратного процесса от сжимаемого газа нужно будет отвести количество теплоты $Q = A$, которое увеличит энергию теплового движения моле-

кул окружающих тел. Таким образом, при проведении обратного процесса во внешних телах произошли бы изменения (они бы нагрелись). Следовательно, рассмотренный здесь процесс расширения газа в пустоту является необратимым. Рассуждая аналогично, можно убедиться, что процесс перехода теплоты от более нагретого тела к более холодному также необратим.

Однако бесконечно медленно проводимый процесс, состоящий из бесконечно большой последовательности промежуточных равновесных состояний (такой процесс называется *равновесным*, или *квазистатическим*), является обратимым. Примером такого обратимого процесса может служить адиабатическое (или изотермическое) изменение объема идеального газа при его квазистатическом расширении или сжатии.

Циклом, или **круговым процессом**, называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное. Термодинамические процессы и циклы графически представляются обычно в виде диаграмм, которые строятся в координатах давление – объем. На диаграмме p – V равновесный цикл изображается замкнутой кривой (рис. 5.1).

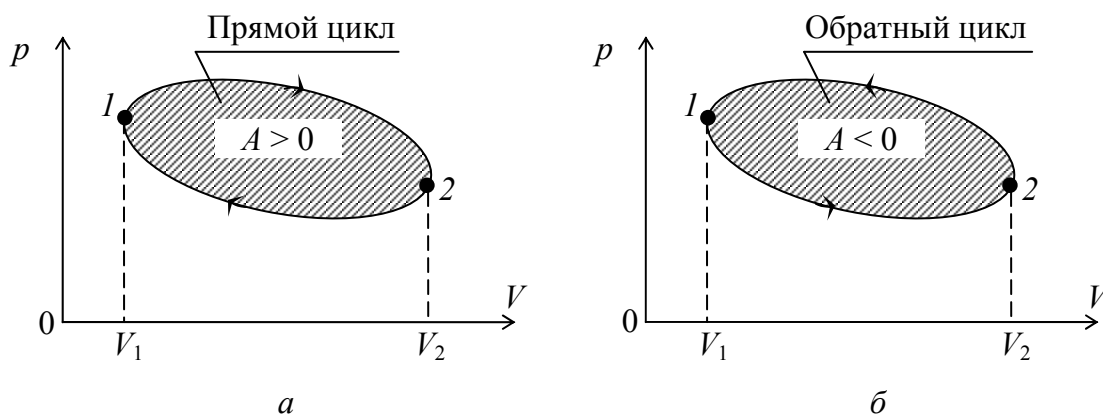


Рис. 5.1

Цикл, совершаемый системой, можно разбить на процессы расширения $1-2$ и сжатия $2-1$. Работа расширения является положительной, а работа сжатия – отрицательной. Следовательно, суммарная работа, совершаемая за цикл, определяется площадью, охватываемой кривой цикла в переменных (p, V) . Если за цикл совершается положительная работа: $A = \oint pdV > 0$ и цикл осуществляется по ходу часовой стрелки (рис. 5.1, *a*), то он называется **прямым**. Если за цикл выполняется отрицательная работа: $A = \oint pdV < 0$ и цикл

протекает против хода часовой стрелки (рис. 5.1, б), то он называется *обратным*.

2. Второе начало термодинамики

Анализ различных термодинамических процессов свидетельствует о том, что первый закон термодинамики не указывает направление протекания термодинамического процесса. Действительно, самопроизвольный процесс передачи энергии от холодного тела к горячему не противоречит первому закону термодинамики, если только уменьшение внутренней энергии первого тела равно энергии, полученной вторым телом. Однако в природе такой процесс не наблюдается. Основываясь на первом законе термодинамики, можно было бы попытаться построить периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет непрерывного охлаждения одного и того же источника теплоты, например за счет внутренней энергии океанов. Однако такой процесс, хотя он и удовлетворяет первому началу термодинамики, реализовать невозможно, что равноценно утверждению о невозможности построения так называемого *вечного двигателя второго рода*. Неоднократные попытки создания такого двигателя привели к открытию *второго начала термодинамики*.

Его содержание, являясь обобщением огромного экспериментального материала, указывает на направленность самопроизвольного термодинамического процесса в замкнутой системе. Существует ряд эквивалентных формулировок второго начала термодинамики, которые являются обобщением опытных данных. Ниже приводятся две наиболее распространенные.

1. *Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от менее нагретого тела к более нагретому* (формулировка Клаузиуса).

2. *Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную работу* (формулировка Кельвина).

Второй закон термодинамики указывает на неравноценность двух форм передачи энергии – работы и теплоты. Этот закон учитывает тот факт, что процесс перехода энергии упорядоченного движения тела как целого (механической энергии) в энергию неупорядоченного движения его частиц (тепловую энергию) необратим. Например, механическая энергия при трении переходит в теплоту без каких-либо дополнительных (компенсирующих) процессов. Переход же энергии неупорядоченного движения частиц (внутренней энер-

гии) в работу возможен лишь при условии, что он сопровождается каким-либо дополнительным процессом.

3. Тепловые и холодильные машины

Прямой цикл реализуется в *тепловом двигателе* – периодически действующем устройстве, которое совершает работу за счет полученной от нагревателя теплоты Q . Обратный цикл используется в *холодильных установках* – периодически действующих устройствах, в которых за счет работы A внешних сил теплота переносится от более холодного тела к телу с более высокой температурой.

Рассмотрим принцип действия теплового двигателя (рис. 5.2, а). В тепловом двигателе от нагревателя с температурой T_1 за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а холодильнику с более низкой температурой T_2 за цикл передается количество теплоты Q_2 . При этом совершается работа. Поскольку термодинамическая система (тепловая машина) за цикл возвращается в исходное состояние (внутренняя энергия оказывается прежней), то на основании первого начала термодинамики получим значение работы теплового двигателя за цикл:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (5.1)$$

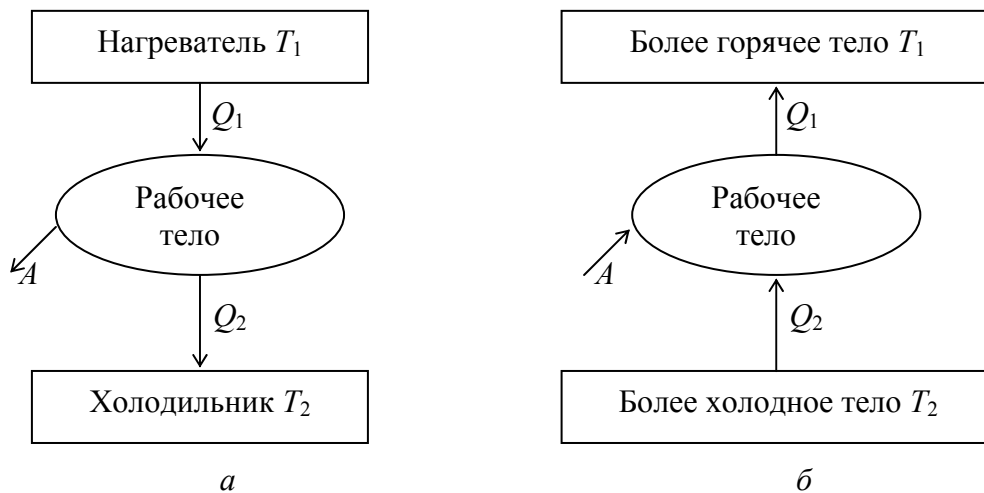


Рис. 5.2

Термический коэффициент полезного действия (КПД) определяется отношением

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (5.2)$$

В холодильной установке (рис. 5.2, б) за счет совершения внешними силами работы A от более холодного тела с температурой T_2 за цикл отнимается количество теплоты Q_2 , а во внешнюю среду с температурой $T_1 > T_2$ отдается количество теплоты, равное Q_1 . Для оценки эффективности работы холодильной установки используют отношение количества теплоты, отнятого за цикл от холодильной камеры, к работе A внешних сил. Эта величина называется *показателем цикла k* , или *холодильным коэффициентом*:

$$k = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}. \quad (5.3)$$

4. Цикл Карно и теоремы Карно

Рассмотрим круговой процесс, при помощи которого тепло, отнятое от тела, можно превратить в механическую работу так, чтобы полученная работа была максимально возможной.

Начнем круговой процесс над рабочим телом с того, что тело сжимается до некоторого давления и приводится в контакт с нагревателем. Поэтому температура тела равна температуре нагревателя (точка 1 на рис. 5.3). Процесс теплопроводности при этом отсутствует, т. к. нет разности температур. Поэтому передачи тепла не происходит.

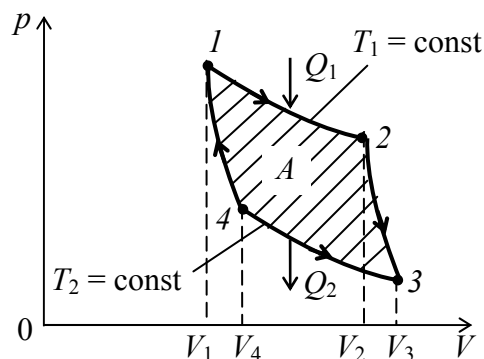


Рис. 5.3

Далее пусть рабочее тело расширяется без прерывания его контакта с нагревателем. Следовательно, расширение будет изотермическим (кривая 1–2 на рис. 5.3). При этом будет совершена работа за счет тепла, отнятого от нагревателя.

Полученное рабочим телом тепло нужно теперь передать холодильнику так, чтобы исключить передачу тепла без совершения полезной работы. Поэтому рабочее тело надо сначала охладить до

температуры холодильника и после этого привести в соприкосновение с ним. Для охлаждения рабочего тела его необходимо изолировать от нагревателя, а затем дать ему возможность адиабатически расширяться (кривая 2–3 на рис. 5.3) до тех пор, пока температура тела не станет равной температуре холодильника. На этом этапе тело, например поршень, расширяясь и перемещаясь, дополнительно совершит механическую работу. После достигнутого таким образом охлаждения рабочего тела его приводят в контакт с холодильником. На этом заканчивается первая половина цикла, на протяжении которой тело совершило полезную работу за счет тепла, полученного от нагревателя.

Теперь необходимо вернуть рабочее тело в исходное состояние, т. е. восстановить первоначальное давление и температуру. Это значит, что рабочее тело должно быть сжато и снова приведено в контакт с нагревателем. Этот контакт по-прежнему не следует осуществлять, пока температура рабочего тела ниже температуры нагревателя, чтобы исключить необратимый процесс теплопередачи. Поэтому рабочее тело сначала изотермически сжимают, не прерывая его контакта с холодильником (см. кривую 3–4 на рис. 5.3), а затем, изолировав от холодильника, его дополнительно сжимают адиабатически так, чтобы оно нагрелось до температуры нагревателя (см. кривую 4–1 на рис. 5.3). При адиабатическом сжатии тело нагревается за счет внешней работы, совершаемой над ним. После того как в процессе адиабатического сжатия температура рабочего тела станет равной температуре нагревателя, их приводят в контакт. Цикл на этом завершается: рабочее тело находится в исходном состоянии, и процесс может быть снова начат.

Таким образом, рассмотренный круговой процесс состоит из двух изотермических и двух адиабатических расширений и сжатий. При расширениях рабочее тело совершает полезную работу; процессы сжатия, наоборот, выполняются за счет работы, совершаемой над рабочим телом внешними силами.

На всех стадиях рассмотренного кругового процесса не допускается соприкосновение двух тел с различными температурами, таким образом, исключается необратимый процесс теплопроводности. Следовательно, весь цикл проводится обратимым путем.

Рассмотренный цикл, совершаемый рабочим телом, носит название *цикла Карно*. При рассмотрении цикла не упоминалось о том, каким должно быть рабочее тело. Поэтому все рассуждения справедливы и для цикла, в котором рабочим телом является идеальный газ.

Так как уравнение состояния и выражение для внутренней энергии идеального газа известны, то можно определить КПД обратимого

цикла Карно. Предположим, что количество газа – 1 моль, молярную теплоемкость газа обозначим C_V . При изотермическом расширении на участке 1–2 внутренняя энергия $U(T) = \text{const}$, поэтому согласно первому началу термодинамики количество теплоты Q_1 , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения, совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$Q_{12} = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.4)$$

Теплота, отданная газом холодильнику, равна:

$$Q_{34} = A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (5.5)$$

Согласно (5.2), термический КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_{12} - Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{T_1 \ln(V_2/V_1) - T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}. \quad (5.6)$$

Применим уравнение адиабаты $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ для участков 2–3 и 4–1 цикла:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (5.7)$$

Разделим одно выражение на второе и получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (5.8)$$

С учетом соотношения (5.8) выражение (5.6) для КПД цикла можно упростить:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.9)$$

Таким образом, для цикла Карно КПД определяется только температурами нагревателя и холодильника. Полученный результат имеет общий характер, т. к. относится к обратимому циклу с любым рабочим телом и представляет собой содержание **первой теоремы Карно**: КПД обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и от технических способов осуществления цикла.

Сравнение КПД различных обратимых и необратимых циклов с КПД обратимого цикла Карно (идеальной тепловой машины) позволило сделать следующий вывод: КПД любого реального обратимого

или необратимого прямого кругового процесса (тепловой машины) не может превышать КПД обратимого цикла Карно при одинаковых температурах T_1 нагревателя и T_2 холодильника (*вторая теорема Карно*). Принимая во внимание формулы (5.2) и (5.9), можно записать:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} \geq 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}. \quad (5.10)$$

Обратный цикл Карно служит основой работы идеальной холодильной установки. Для холодильного коэффициента k выполняется неравенство:

$$k = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (5.11)$$

Из (5.11) видно, что чем меньше разность между температурами T_1 окружающей среды и T_2 холодильной камеры, тем больше холодильный коэффициент k и тем эффективнее работа холодильной установки.

Лекция 6

ЭНТРОПИЯ. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Приведенное количество теплоты. Неравенство Клаузиуса.
2. Энтропия. Закон возрастания энтропии.
3. Энтропия идеального газа. Изменение энтропии в различных процессах.
4. Третье начало термодинамики.

1. Приведенное количество теплоты. Неравенство Клаузиуса

Если формулу (5.10) записать через количество теплоты Q_1 , подводимое к рабочему телу от нагревателя, и количество теплоты $Q_2 = -Q_2'$ (т. е. количество теплоты, отданное рабочим телом, эквивалентно полученному им со знаком минус), отдаваемое холодильнику, то эта формула примет следующий вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0. \quad (6.1)$$

Величина $Q^* = \frac{Q}{T}$ называется *приведенным количеством теплоты*, которое численно равно количеству теплоты, полученному системой при абсолютной температуре T , деленному на эту температуру. Если температура при совершении какого-либо цикла изменяется на его протяжении ($T \neq \text{const}$), то все процессы, входящие в этот цикл, нужно разбить на бесконечно малые участки, на которых температуру можно считать постоянной, и ввести элементарное приведенное количество теплоты:

$$\delta Q^* = \delta Q/T, \quad (6.2)$$

где δQ – элементарное количество теплоты, подведенное к системе или отведенное от нее при абсолютной температуре T . При переходе к бесконечному количеству элементарных процессов с теплотой δQ , передаваемой рабочему телу тепловой машины, формулу (6.1) можно заметить интегрированием по замкнутому термодинамическому циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (6.3)$$

Формула (6.3) получила название *неравенства Клаузиуса* (было получено Рудольфом Клаузиусом в 1862 г.). Из этого неравенства сле-

дует, что сумма приведенных количеств теплоты за цикл для любой термодинамической системы не может быть больше нуля.

2. Энтропия. Закон возрастания энтропии

Определим приведенную теплоту для обратимого цикла Карно. Обозначим изотермические участки $1-2$ и $3-4$, а участки адиабатических процессов $2-3$ и $4-1$ (см. рис. 5.3, лекция 6):

$$Q^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (6.4)$$

В (6.4) учтено, что на изотермических участках $1-2$ и $3-4$ температуры постоянны и равны T_1 и T_2 соответственно, а в адиабатических процессах $2-3$ и $4-1$ величина $\delta Q = 0$. Поскольку

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ и } |Q_2| = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} = \nu R \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (6.5)$$

Так как $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ (см. формулу (5.8)), то приведенное количество теплоты за цикл равно нулю ($Q^* = 0$). Оказывается, что этот результат является общим свойством приведенной теплоты для любого обратимого цикла:

$$Q^* = 0 \Rightarrow \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = 0. \quad (6.6)$$

Отсюда следует, что подинтегральное выражение $(\delta Q/T)_{\text{обр}}$ является полным дифференциалом некоторой функции S , которую называют *энтропией*. Таким образом, элементарное изменение энтропии для обратимого процесса есть приведенное количество теплоты:

$$dS = \delta Q/T \Rightarrow \Delta S_{21} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.7)$$

Как следует из (6.7), энтропия зависит только от начального и конечного состояний системы. В самом деле, если система переходит из состояния 1 в состояние 2 , а затем из состояния 2 в исходное состояние 1 , то изменение энтропии при прямом переходе равно ее изменению при обратном переходе, независимо от пути перехода из одного состояния в другое (за обратимый цикл изменение энтропии

равно нулю). Таким образом, энтропия является функцией состояния системы.

Пусть некоторая система сама собой, т. е. необратимым путем, переходит из состояния 1 в состояние 2. Вернем систему в начальное состояние 1 обратимым процессом (с помощью источников тепла и работы). Взятые вместе оба процесса образуют круговой процесс, причем процесс необратимый, т. к. часть его необратима. Для необратимого процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Если представить этот интеграл как сумму двух интегралов, соответствующих двум стадиям кругового процесса, то мы получим:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.8)$$

Первый из интегралов в (6.8) равен нулю, т. к. система замкнута и теплота системой не поглощалась и не выделялась. Второй же интеграл, поскольку он относится к обратимому процессу, равен:

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2 = \Delta S.$$

Следовательно,

$$S_1 - S_2 < 0, \text{ или } S_1 < S_2.$$

Последнее неравенство означает, что при необратимом переходе замкнутой системы из одного состояния в другое энтропия возрастает. Такое неравенство справедливо для любого элементарного изменения состояния замкнутой системы:

$$dS \geq 0. \quad (6.9)$$

Неравенство (6.9) получено в результате применения второго начала термодинамики к замкнутым системам: *энтропия замкнутой системы не может убывать*. Это неравенство оказывается справедливым и для любых процессов, являясь общим законом природы. Неравенство (6.9) представляет собой математическое выражение второго начала термодинамики.

Л. Больцман дал вероятностное толкование понятия энтропии. Для этого было введено понятие *термодинамической вероятности* (W) данного состояния некоторой системы. Термодинамическая вероят-

ность равна числу возможных неотличимых микроскопических состояний системы, которые соответствуют определенному макроскопическому состоянию этой системы.

Рассмотрим простую систему, состоящую всего из двух неотличимых молекул, находящихся в некотором объеме. Мысленно разделим этот объем на две части и, пронумеровав молекулы, найдем число способов, которым можно разместить их в этих двух частях (рис. 6.1).

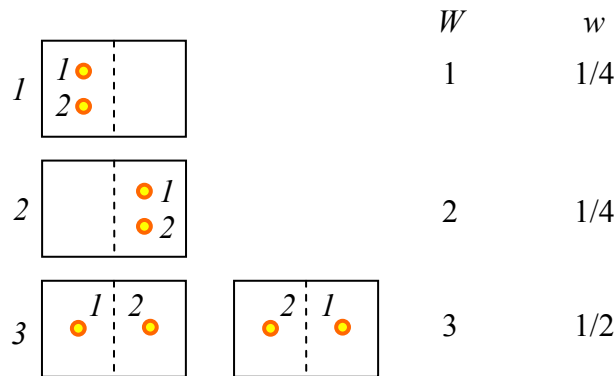


Рис. 6.1

Как видно из рисунка, всего таких способов будет четыре, но два нижних неотличимы, т. к. молекулы 1 и 2 совершенно одинаковы и соответствуют одному и тому же макроскопическому состоянию системы. Таким образом, мы имеем три различных макроскопических состояния системы, номера которых обозначены слева на рисунке. Два верхних макросостояния реализуются только одним способом, а третье (нижнее) – двумя. Число способов и является термодинамической вероятностью W , величина которой приведена справа от рисунков. Все четыре способа равновероятны, поэтому большую часть времени система будет находиться в третьем состоянии. Вероятность w (на рисунке ее значения приведены справа от W) конкретного макроскопического состояния определяется отношением числа способов, которым можно реализовать это состояние W , к общему числу возможных способов размещения молекул. Первые два макросостояния более упорядоченные: в них мы можем выделить две области, в одной есть молекулы, в другой – нет. Третье макросостояние менее упорядоченное, т. к. мы не можем выделить таких областей. Это означает, что вероятность нахождения системы в менее упорядоченном макроскопическом состоянии больше, чем в упорядоченном.

Мы рассмотрели только 2 молекулы, число способов размещения которых в двух частях объема равно четырем. Число способов размещения n молекул в двух частях объема равно 2^n , а число способов расположения всех молекул в одной половине объема равно единице. Из этого следует, что вероятность нахождения всех молекул в одной половине объема $w = 1/2^n$. При большом числе молекул (в 1 моле газа $n = 6 \cdot 10^{23}$) вероятность упорядоченного состояния, когда все молекулы соберутся в одной половине, становится практически равной нулю. Таким образом, чем большим числом способов может быть реализовано определенное макроскопическое состояние системы (или чем больше термодинамическая вероятность W этого состояния), тем менее оно упорядоченное и наиболее вероятное.

Энтропия термодинамического состояния системы определяется через термодинамическую вероятность:

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана.

Статистический смысл энтропии означает, что энтропия есть не только функция состояния системы и физическая величина, характеризующая направленность процессов в природе, но и *мера беспорядка и хаоса*.

В изолированных системах все реальные процессы (например, расширение газа, диффузия, теплопередача) протекают в сторону увеличения энтропии. В результате этих процессов система приходит в состояние термодинамического равновесия, и ее макроскопические параметры (V, p, T) перестают изменяться. В этом состоянии энтропия системы достигает максимального значения. Поэтому состояние термодинамического равновесия изолированной системы можно определить как состояние с максимальным значением энтропии, или с максимальной величиной хаоса.

Большинство явлений в природе сопровождается необратимыми процессами, поэтому все самопроизвольные процессы имеют такую направленность, при которой энтропия замкнутой системы возрастает и стремится к своему максимально возможному значению, соответствующему равновесному состоянию.

3. Энтропия идеального газа. Изменение энтропии в различных процессах

Найдем изменение энтропии идеального газа при произвольном процессе:

$$\begin{aligned}\Delta S_{12} &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V^\mu dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \\ &= \nu C_V^\mu \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu C_V^\mu \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.\end{aligned}\quad (6.10)$$

Изменение энтропии при нагревании тела.

Найдем изменение энтропии при нагревании тела массой m от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c^{уд} m dT}{T} = c^{уд} m \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C^\mu \ln \frac{T_2}{T_1}.\quad (6.11)$$

Изменение энтропии при плавлении и парообразовании.

Теплота, необходимая для плавления или испарения вещества, подводится при неизменной температуре плавления или кипения. Эта теплота затрачивается на разрушение связей атомов в твердом теле (разрушение кристаллической решетки) или на испарение жидкости. Изменение энтропии в этих процессах равно:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{пл}}} = \frac{Q_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{q_{\text{пл}} m}{T_{\text{пл}}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{пар}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{кип}}} = \frac{Q_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} = \frac{q_{\text{пар}} m}{T_{\text{кип}}},\quad (6.12)$$

где $q_{\text{пл}}$ и $q_{\text{пар}}$ – удельная теплота плавления и парообразования соответственно; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения.

4. Третье начало термодинамики

Многочисленные опыты показывают, что с понижением температуры во всякой системе наблюдается тенденция ко все большей степени упорядоченности. На это указывают результаты исследования строения тел, их магнитные и электрические свойства и многие другие данные. Упорядоченное состояние отвечает меньшей энергии частиц, образующих тело, однако установлению порядка при высоких температурах препятствует тепловое движение.

Если бы можно было охладить тело до абсолютного нуля, когда тепловые движения не смогут помешать установлению порядка, то в системе был бы достигнут максимальный порядок и этому состоянию соответствовала бы минимальная энтропия. Возникает вопрос: как вело бы себя тело при абсолютном нуле, если бы над ним совершалась работа внешними силами (например, было бы приложено давление)? Может ли изменяться энтропия тела, находящегося при абсолютном нуле температуры?

На основании многих опытов, проводившихся при низких температурах, был сделан важный вывод, который сформулировал немецкий физик и химик В. Нернст в 1906 г.: *при абсолютном нуле температуры любые изменения состояния системы происходят без изменения энтропии*. Это утверждение обычно называют *теоремой Нернста*. Иногда его называют *третьим началом термодинамики*.

Энтропию при абсолютном нуле температуры можно положить равной нулю, что не противоречит формулировке Нернста. Этот вывод также следует из статистического смысла энтропии: при абсолютном нуле достигается максимальный порядок из-за отсутствия теплового движения, термодинамическая вероятность равна единице, и энтропия равна нулю ($S = k \ln 1 = 0$).

Из третьего начала термодинамики непосредственно следует недостижимость температуры, равной абсолютному нулю, т. к. при $T \rightarrow 0$ изменение энтропии в процессе охлаждения $\Delta S = (\Delta Q/T) \rightarrow \infty$, что противоречит теореме Нернста. В настоящее время достигнута температура порядка нескольких нанокельвинов ($1 \text{ нК} = 10^{-9} \text{ К}$). Однако, согласно третьему началу термодинамики, независимо от применяемых способов и уровня техники охлаждения абсолютного нуля не достигнуть.

Другим следствием третьего начала термодинамики является невозможность использования уравнения Клапейрона – Менделеева для описания идеального газа при температурах, близких к абсолютному нулю. Для идеального газа, согласно (6.10), при $T \rightarrow 0$ энтропия не принимает нулевого значения, а стремится к минус бесконечности. А это противоречит третьему началу термодинамики, что делает невозможным применение уравнения Клапейрона – Менделеева для описания газа при температурах, близких к абсолютному нулю. Состояние газа при $T \rightarrow 0$ называется *вырожденным состоянием* и для его описания требуется применение квантовой статистики.

Лекция 7

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

1. Вязкость, теплопроводность и диффузия в газах.
2. Законы переноса импульса, энергии и массы.
3. Длина свободного пробега молекул и ее вычисление для идеального газа на основе молекулярно-кинетической теории.
4. Расчет коэффициентов переноса в идеальном газе.

1. Вязкость, теплопроводность и диффузия в газах

Беспорядочность теплового движения молекул и непрерывные соударения между ними приводят к постоянному перемешиванию частиц и изменению их скоростей и энергии. Если в газе существует пространственная неоднородность плотности, температуры или скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев газа, то движение молекул выравнивает эти неоднородности. При этом появляются процессы, объединенные общим названием *явления переноса*. К ним относятся теплопроводность, внутреннее трение и диффузия. Явления переноса существуют также в жидкостях и твердых телах, стремясь выравнивать температуру и концентрацию по всему объему тела. Однако механизм процессов переноса проще всего изучать в газах. Вместе с тем применение молекулярно-кинетической теории позволяет получить соотношения для расчета количественных характеристик процессов переноса.

Теплопроводность имеет место, если в газе существует разность температур, вызванная какими-либо внешними причинами. Кинетическая энергия молекул газа в разных местах его объема отличается. Молекулы, попавшие из нагретых частей газа в более холодные, отдают избыток своей энергии окружающим частицам. Наоборот, медленно движущиеся молекулы, попадающие из холодных частей объема газа в горячие, увеличивают свою энергию за счет соударений с молекулами, обладающими более высокими скоростями. Таким образом, при хаотическом тепловом движении происходит направленный перенос энергии.

Явление *внутреннего трения (вязкости)* связано с возникновением сил трения между слоями газа или жидкости, перемещающимися параллельно друг другу с различными скоростями. Со стороны слоя, движущегося быстрее, на более медленно движущийся слой действует ускоряющая сила. Наоборот, медленно перемещающийся слой тормозит более быстро движущийся слой газа. Силы трения, которые при

этом возникают, направлены по касательной к поверхности соприкосновения слоев. С точки зрения кинетической теории газов, причиной внутреннего трения является наложение упорядоченного движения слоев газа с различными скоростями и хаотического теплового движения молекул, средняя скорость которого зависит от температуры. Благодаря тепловому движению молекулы переходят из слоя A (рис 7.1), движущегося со скоростью v_1 , в слой B , движущийся со скоростью v_2 . При этом молекулы из слоя A переносят в слой B импульсы mv_1 своего упорядоченного движения. Если $v_2 > v_1$, то такие молекулы при столкновениях с частицами слоя B ускоряют свое упорядоченное движение, а молекулы слоя B замедляются. Наоборот, при переходе из слоя B , движущегося с большей скоростью, в слой A молекулы переносят большие импульсы mv_2 , и соударения между молекулами приводят к ускорению молекул слоя A , которые участвуют в упорядоченном движении. Таким образом, в результате передачи импульса один из слоев тормозится, а другой ускоряется, и по поперечному сечению потока газа устанавливается неравномерное распределение скорости.

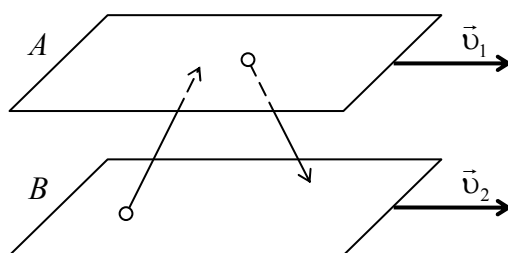


Рис. 7.1

Диффузия – явление самопроизвольного взаимного проникновения и перемешивания частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел. В смеси газов причиной диффузии является различие концентраций отдельных газов в разных частях объема смеси. Если температура по объему газа одинакова, то диффузия заключается в переносе массы данного газа из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией.

Общим для всех процессов переноса является то, что они возникают в газах в результате нарушения хаотичности движения молекул. Эти нарушения вызваны направленным воздействием на газ: в случае диффузии должна быть создана неоднородность плотности, в случае теплопроводности – неоднородность температуры, в случае внутреннего трения – упорядоченность движения молекул газа со скоростями, неодинаковыми в разных слоях. Возникновение явлений переноса,

связанное с нарушением хаотичности в движении молекул, сопровождается нарушением максвелловского распределения молекул по скоростям. Отклонениями от закона Максвелла и объясняется направленный перенос массы, импульса или энергии в газах.

Изучение явлений переноса представляет особый интерес в связи с тем, что эти явления позволяют опытным путем определить такие важнейшие характеристики молекул, как среднюю длину свободного пробега и эффективный диаметр.

2. Законы переноса импульса, энергии и массы

Перенос вещества при диффузии в химически чистом газе описывается *законом Фика*:

$$m_{\text{сек}} = -D \frac{d\rho}{dx}, \quad (7.1)$$

где $m_{\text{сек}}$ – величина, называемая *потоком массы* и численно равная массе вещества, диффундирующего в единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, которая расположена перпендикулярно направлению переноса вещества; ρ – плотность газа. Величину D называют *коэффициентом диффузии*.

Знак минус в формуле (7.1) показывает, что перенос массы при диффузии происходит в направлении убывания плотности, т. е. вдоль положительного направления оси x , при $d\rho/dx < 0$ и в обратном направлении при $d\rho/dx > 0$. Формула соответствует простейшему случаю одномерной диффузии, при которой плотность ρ зависит только от одной координаты: $\rho = \rho(x)$. Поэтому производная $d\rho/dx$ численно равна градиенту плотности, а коэффициент диффузии *численно равен потоку массы при единичном градиенте плотности*.

В Международной системе единиц (СИ) коэффициент диффузии измеряется в квадратных метрах на секунду ($\text{м}^2/\text{с}$).

Представим плотность в виде: $\rho = m_0 n$, где m_0 – масса одной молекулы; n – концентрация молекул, равная их числу в единице объема. Тогда закон Фика (7.1) можно также записать в форме:

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (7.2)$$

где $j = m_{\text{сек}}/m_0$ – плотность потока молекул при диффузии, которая равна количеству молекул, диффундирующих за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, которая расположена перпендикулярно направлению переноса вещества.

Для явления внутреннего трения справедлив **закон Ньютона**:

$$\tau = \eta \frac{d\nu}{dy}, \quad (7.3)$$

где τ – *напряжение вязкого трения*, т. е. величина, численно равная силе внутреннего трения, действующей на единицу площади поверхности слоя; $d\nu/dy$ – изменение скорости движения слоев на единицу длины в направлении, перпендикулярном скорости слоев (y – координата в этом направлении). Величину η называют **коэффициентом динамической вязкости**, который численно равен напряжению вязкого трения при единичном градиенте скорости, т. е. при $d\nu/dy = 1$. В Международной системе единиц (СИ) коэффициент динамической вязкости измеряется в паскаль-секундах (Па · с).

При неравномерном распределении температуры по объему тела вследствие теплопроводности возникает перенос теплоты из более нагретых областей в менее нагретые. Передача тепла теплопроводностью подчиняется **закону Фурье**, который для одномерного процесса (передача тепла происходит вдоль оси x) имеет вид:

$$q_{\text{сек}} = -K \frac{dT}{dx}, \quad (7.4)$$

где $q_{\text{сек}}$ – *тепловой поток*, т. е. величина, численно равная энергии, передаваемой в форме теплоты за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, которая расположена перпендикулярно направлению переноса тепла. Величину K называют **коэффициентом теплопроводности**. Знак минус в формуле (7.4) показывает, что энергия переносится в направлении убывания температуры. Коэффициент теплопроводности численно равен тепловому потоку при единичном градиенте температуры, т. е. при $dT/dx = 1$. В Международной системе единиц (СИ) коэффициент теплопроводности измеряется в ваттах на метр-кельвин (Вт/(м · К)).

3. Длина свободного пробега молекул и ее вычисление для идеального газа на основе молекулярно-кинетической теории

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Под **столкновением** молекул подразумевают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого они изменяют направление своего движения. Минимальное расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы**. Величина $\sigma = \pi d^2$ назы-

вается *эффективным сечением молекулы*. Эффективный диаметр молекул зависит от энергии молекул, а следовательно, от температуры.

Предположим, что все молекулы, кроме выбранной, застыли неподвижно на своих местах. Рассмотрим движение выделенной молекулы. Ударившись об одну из неподвижных молекул, она будет лететь прямолинейно до тех пор, пока не столкнется с какой-либо другой неподвижной молекулой. Это соударение произойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы окажется на прямой, вдоль которой летит молекула, на расстоянии, меньшем, чем эффективный диаметр молекулы. В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего некоторое время опять будет двигаться прямолинейно, пока на ее пути не встретится следующая молекула, центр которой будет находиться в пределах цилиндра радиусом d (рис. 7.2).

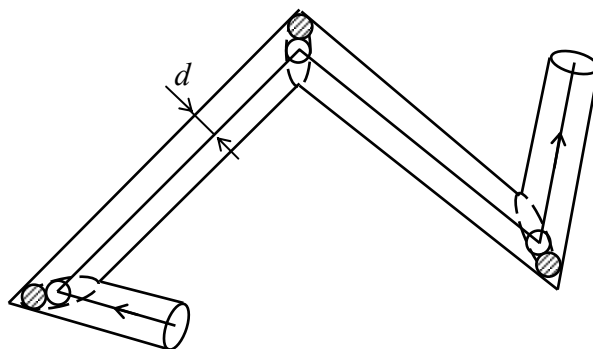


Рис. 7.2

Число соударений данной молекулы с другими молекулами за время t равно количеству молекул, центры которых попадают внутрь коленчатого цилиндра длиной $l = \langle v_{\text{отн}} \rangle t$ и радиусом d , где $\langle v_{\text{отн}} \rangle$ – средняя скорость движения молекул по отношению друг к другу. Объем такого цилиндра можно считать равным

$$V = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle t. \quad (7.5)$$

Если положить время $t = 1$ с, то объем будет равен:

$$V = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle. \quad (7.6)$$

Умножив этот объем на число молекул в единице объема (n), получим среднее число столкновений молекулы за единицу времени (1 с):

$$\langle z \rangle = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle n. \quad (7.7)$$

Найдем $\langle v_{\text{отн}} \rangle$. Предположим, что скорости молекул до столкновения были \vec{v}_1 и \vec{v}_2 . Тогда $\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. Из треугольника скоростей (рис. 7.3) на основании теоремы косинусов получим:

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle v_1 v_2 \cos \alpha \rangle. \quad (7.8)$$

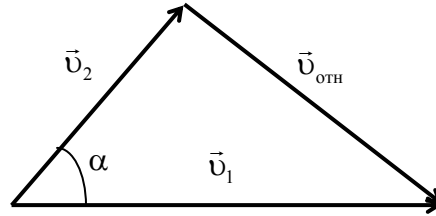


Рис. 7.3

Так как углы α и модули скоростей v_1 и v_2 , с которыми сталкиваются молекулы, являются независимыми случайными величинами, то среднее от произведения этих величин равно произведению их средних значений. Поэтому

$$\langle v_1 v_2 \cos \alpha \rangle = \langle v_1 v_2 \rangle \langle \cos \alpha \rangle = \langle v_1 v_2 \rangle \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha d\alpha = 0.$$

С учетом последнего равенства формулу (7.8) можно переписать в виде:

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle,$$

т. к. $\langle v^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle$. Средняя квадратичная скорость пропорциональна средней скорости, поэтому

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Таким образом, формулу (7.7) для среднего числа столкновений за секунду можно представить в виде:

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (7.9)$$

Средняя длина свободного пробега – это среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями. Если за секунду молекула проходит путь $L = \langle v \rangle t = \langle v \rangle$ и претерпевает при этом в среднем z столкновений, то средняя длина свободного пробега будет равна:

$$\lambda = \frac{L}{\langle z \rangle} = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}. \quad (7.10)$$

Учитывая формулу (7.9) для среднего числа столкновений, окончательно получим:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (7.11)$$

Если длина свободного пробега молекул превышает диаметр молекул ($\lambda \gg d$), то молекулы можно рассматривать как невзаимодействующие материальные точки, т. е. газ из этих молекул можно считать идеальным. Оценки по формуле (7.11) для воздуха при атмосферном давлении ($n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) дают значение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 2,7 \cdot 10^{25} \cdot (3 \cdot 10^{-10})^2} \approx 10^{-7} \text{ м}.$$

Такая длина свободного пробега на три порядка превышает диаметр молекулы, поэтому воздух (а также другие газы) при нормальных условиях можно считать идеальным с высокой степенью точности.

Если длина свободного пробега превышает линейные размеры сосуда, говорят, что в сосуде достигнут *вакуум*. Газ в этом случае называют *ультраразреженным*. Хотя в буквальном смысле слова вакуум означает «пустота», в ультраразреженном газе в единице объема содержится большое число молекул. Так, при давлении 10^{-4} Па в 1 м^3 находится примерно 10^{16} молекул. Длина свободного пробега молекул может превышать размер очень малых ячеек пористого вещества. Поэтому в таких ячейках состояние, определяемое как вакуум, может быть достигнуто и при атмосферном давлении.

Поведение ультраразреженных газов отличается целым рядом особенностей. В вакууме молекулы обмениваются импульсами только со стенками сосуда. Внутреннее трение в таких газах отсутствует. Однако тело, движущееся в ультраразреженном газе, будет испытывать действие силы трения, обусловленной тем, что молекулы, ударяясь об это тело, будут изменять его импульс. Коэффициент теплопроводности ультраразреженного газа оказывается пропорциональным плотности газа. Теплопередача теплопроводностью от одной стенки к другой будет уменьшаться с понижением давления, в то время как теплопроводность газа при нормальных условиях от давления не зависит.

4. Расчет коэффициентов переноса в идеальном газе

Молекулярно-кинетическая теория позволяет установить связь коэффициентов переноса массы, энергии и импульса с микроскопическими характеристиками теплового движения молекул газа (средней длиной свободного пробега, средней скоростью молекул, их энергией и др.).

Вычислим коэффициент теплопроводности для стационарного процесса передачи тепла, т. е. для не зависящего от времени распределения температуры. Рассмотрим некоторую площадку S (рис. 7.4), перпендикулярную оси x , вдоль которой поддерживается постоянная разность температур (процесс стационарный). Предположим, что температура T_1 больше, чем T_2 .

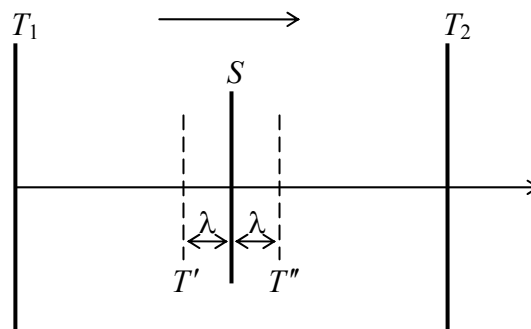


Рис. 7.4

Через площадку S молекулы проходят как слева направо, так и справа налево, и если давление газа во всех точках одинаково, то число молекул, пересекающих в 1 с единицу площади S слева и справа, одинаково. Но молекулы, движущиеся слева, несут с собой большую энергию, чем молекулы, приходящие к площадке справа, потому что они приходят из области с более высокой температурой. Поэтому возникает поток тепла (слева направо), равный разности энергий, переносимых молекулами слева и справа. Будем предполагать, что все молекулы обладают одной и той же скоростью теплового движения, равной их средней скорости $\langle v \rangle$.

Длина свободного пробега у разных молекул разная, но для сравнительно грубой оценки можно принять, что все молекулы, приходящие к площадке S , испытали последнее столкновение на расстоянии от нее, равном средней длине свободного пробега λ . Следовательно, можно считать, что молекулы, пришедшие к площадке слева, обладают средней энергией ϵ_1 , отвечающей температуре T' в точке, отстоящей от площадки S слева на расстоянии λ .

Молекулы, приходящие к площадке S слева, приходят к ней с той энергией, которой они обладали после последнего перед площадкой столкновения. Количество энергии, переносимое в 1 с этими молекулами через 1 м^2 площадки равно:

$$Q_1 = N\varepsilon_1,$$

где N – количество молекул газа, пересекающих 1 м^2 площадки S в 1 с. Ввиду хаотичности теплового движения молекул можно считать, что из общего числа N молекул, заключенных в единице объема газа, одна треть движется вдоль оси OX , одна треть – вдоль оси OY и одна треть – вдоль оси OZ . Движение молекул вдоль каждой оси в обоих направлениях равновероятно. Поэтому в положительном направлении оси OX движется одна шестая часть общего числа молекул, т. е.

$$N = \frac{1}{6}n\langle v \rangle.$$

Количество энергии, переносимое в 1 с молекулами, приходящими слева, имеет вид:

$$Q_1 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle\varepsilon_1.$$

Аналогично, количество энергии, переносимое в 1 с молекулами, приходящими справа:

$$Q_2 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle\varepsilon_2,$$

где ε_2 – энергия молекул, соответствующая температуре T'' в точке, отстоящей от площадки справа на расстоянии λ . Следовательно, результирующее количество энергии, протекающее через 1 м^2 площадки в 1 с, равно:

$$Q = Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle(\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \quad (7.12)$$

где ε_1 и ε_2 – средние значения энергии одной молекулы, соответствующие температурам T' и T'' в точках, отстоящих друг от друга на расстоянии 2λ .

Среднюю энергию молекулы выразим по формуле (2.3):

$$\varepsilon = \frac{i}{2}kT.$$

Поэтому выражение (7.12) можно переписать в виде:

$$Q = Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k (T' - T''). \quad (7.13)$$

Разность температур $T' - T''$ между точками, находящимися по обе стороны от площадки на расстоянии x от нее, выразим через градиент температуры. Если градиент температуры вблизи площадки S равен dT/dx , то $T' - T'' = -2\lambda \frac{dT}{dx}$, т. к. dT/dx есть изменение температуры на единицу длины. Знак минус показывает, что возрастанию x соответствует падение T . Представим (7.13) через градиент:

$$Q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (7.14)$$

Сопоставив (7.4) и (7.14), получим выражение для коэффициента теплопроводности идеального газа:

$$K = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k \lambda. \quad (7.15)$$

Умножив и разделив правую часть (7.15) на массу молекулы m_0 , представим это выражение в виде:

$$K = \frac{1}{3} \lambda \rho \langle v \rangle \frac{iR}{2\mu},$$

где $\frac{iR}{2\mu} = c_V^{уд}$ – удельная изохорическая теплоемкость идеального газа.

В формуле (7.15) $\rho = m_0 n$ – плотность газа, равная произведению массы молекулы m_0 на их число n в единице объема; μ – молярная масса; $R = kN_A$ – газовая постоянная.

С учетом выражения для удельной изохорической теплоемкости последнюю формулу можно представить в виде:

$$K = \frac{1}{3} \lambda \rho \langle v \rangle c_V^{уд}. \quad (7.16)$$

Выражение (7.16) дает приближенное значение коэффициента теплопроводности газа с точностью до численного множителя $1/3$, величина которого зависит от сделанных при вычислении предположений.

Аналогично можно получить следующие выражения для коэффициентов диффузии D и динамической вязкости η :

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle; \quad \eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho. \quad (7.17)$$

Из формул для коэффициентов переноса в газе следует, что коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности не зависят от давления газа. Между коэффициентами переноса существуют простые зависимости, вытекающие из формул (7.17):

$$\eta = \rho D \quad \text{и} \quad \frac{K}{\eta c_V^{уд}} = 1.$$

Эти формулы показывают, что по найденным из опыта значениям коэффициентов динамической вязкости, теплопроводности или диффузии можно определить остальные коэффициенты переноса в идеальном газе.

Лекция 8 РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

1. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.
3. Экспериментальные изотермы реального газа. Кривая фазового перехода
4. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры.
5. Внутренняя энергия реального газа.
6. Эффект Джоуля – Томсона. Сжижение газов.

1. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

Опыты показывают, что уравнение Клапейрона – Менделеева носит приближенный характер. Это уравнение достаточно точно описывает газы при давлениях порядка атмосферного. Однако законы идеальных газов не предсказывают, например, такое явление, как конденсация. Экспериментальные исследования удельной теплоемкости, вязкости и других свойств газов показали, что эти свойства тоже значительно отличаются от соответствующих свойств идеальных газов.

Причина этих трудностей заключается в том, что поведение молекул реальных газов отлично от того, какое приписывается частицам идеальных газов. Во всех телах (твердых, жидких и газообразных) молекулы взаимодействуют друг с другом. Тот факт, что свойства разреженных газов близки к свойствам идеальных газов, свидетельствует о том, что силы взаимодействия между молекулами сильно зависят от расстояния между ними. Эти силы имеют электромагнитную, а также особую квантовую природу. Опыты показывают, что при расстояниях более $\approx 10^{-9}$ м межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь. Сравнительно слабые силы притяжения, которые действуют между молекулами реального газа на расстояниях порядка 10^{-9} м (это примерно 3–5 диаметров молекул), называют *ван-дер-ваальсовыми силами*.

Наличие поверхностного натяжения в жидкостях, а также способность твердых тел сопротивляться растяжению приводят к выводу о том, что между молекулами вещества в любом агрегатном состоянии действуют силы взаимного притяжения. Малая сжимаемость газов при высоких давлениях, а также способность жидких и твердых тел сопротивляться сжатию указывают на то, что между молекулами действуют также и силы взаимного отталкивания. Силы притяжения и от-

талкивания действуют одновременно. В противном случае тела не были бы устойчивы: образующие их частицы разлетались бы или «слипались». Зависимость сил взаимного притяжения и отталкивания от расстояния r между молекулами является различной. На малых расстояниях преобладают силы отталкивания F_{1r} , на дальних – силы взаимного притяжения F_{2r} . Примерный характер зависимостей сил отталкивания, притяжения и результирующей силы F_r показан на рис. 8.1.

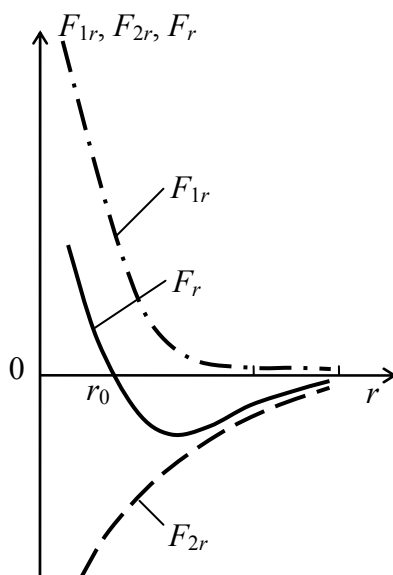


Рис. 8.1

При $r = r_0$ силы F_{1r} и F_{2r} взаимно уравновешиваются, и результирующая сила $F_r = 0$. Если $r > r_0$, то преобладают силы взаимного притяжения, если $r < r_0$, преобладают силы отталкивания. Таким образом, r_0 – это такое равновесное расстояние между молекулами, на котором они находились бы при отсутствии теплового движения, нарушающего это равновесие. Работа этих сил или против этих сил определяет потенциальную энергию взаимодействующих частиц.

Переход от отталкивания частиц на малых расстояниях к притяжению на больших расстояниях приводит к появлению минимума на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия W_n двух частиц от расстояния r между ними. В состоянии устойчивого равновесия система, состоящая из двух взаимодействующих частиц, обладает минимальной потенциальной энергией. Дальнейшее уменьшение r приводит к увеличению W_n и превращению ее из отрицательной в положительную. Характер зависимости потенциальной энергии двух молекул от расстояния между ними показан на рис. 8.2.

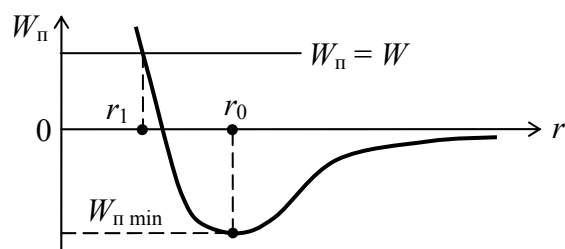


Рис. 8.2

Минимальная величина потенциальной энергии определяет существование вещества в том или ином агрегатном состоянии. Если $W_{n \min} < kT$, где kT – удвоенная средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы хаотического теплового движения молекулы (см. лекцию 2), то вещество находится в газообразном состоянии. Условие $W_{n \min} > kT$ соответствует твердому состоянию, а $W_{n \min} \approx kT$ – жидкому состоянию.

2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Наличие сил притяжения и отталкивания приводит к тому, что при больших давлениях (когда среднее расстояние между молекулами уменьшается) поведение реального газа будет отличаться от модели поведения идеального газа. Одно из наиболее известных приближенных уравнений, описывающих состояние реального газа, было предложено Яном Дидериком Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение базируется на законе Клапейрона – Менделеева и содержит два параметра, с помощью которых учитывается вклад сил отталкивания на малых расстояниях и сил притяжения на больших расстояниях между молекулами реального газа.

Силы отталкивания противодействуют проникновению данной частицы в ту область объема сосуда, которая занята другими молекулами. Собственный объем V_0 , занятый частицей, представляется как объем шара с некоторым эффективным диаметром d . Поэтому «свободный объем» V^* , в котором могут свободно (как в идеальном газе) двигаться молекулы реального газа, будет на некоторую величину меньше, чем объем V , занимаемый газом. «Свободный объем» будет равен:

$$V^* = V - vb, \quad (8.1)$$

где b – поправочный коэффициент для 1 моля газа.

Приближенные расчеты показывают, что объем, занятый молекулой, равен учетверенному собственному объему V_0 этой молекулы. Тогда поправка b равна:

$$b = 4N_A V_0. \quad (8.2)$$

Наличие сил притяжения между молекулами приводит к тому, что импульс молекул при ударе о стенку сосуда снижается из-за торможения этими силами. Силы взаимодействия между молекулами (рис. 8.3) у стенки в среднем компенсируют друг друга. Однако на расстоянии от стенки, меньшем некоторого эффективного радиуса $r_{\text{эф}}$ межмолекулярного взаимодействия (т. е. расстоянии, на котором заметно проявляются силы взаимного притяжения), на выделенную молекулу действует некоторая равнодействующая сила, направленная от стенки и стремящаяся уменьшить кинетическую энергию молекулы при ее ударе о стенку.

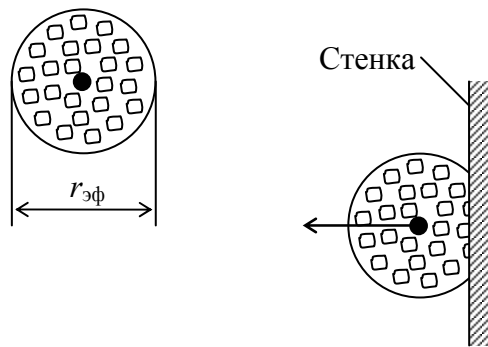


Рис. 8.3

Величина работы этой силы зависит от количества молекул в сфере эффективного взаимодействия, т. е. от концентрации n молекул в сосуде. Поэтому можно утверждать, что работа сил притяжения пропорциональна концентрации молекул: $A_{\text{пр}} = a_1 n$, и кинетическая энергия молекул при их подлете к стенке уменьшается на величину $A_{\text{пр}}$. Уменьшив среднюю кинетическую энергию молекул на $A_{\text{пр}}$ в основном уравнении кинетической теории газов, получим выражение для давления газа на стенку сосуда:

$$p = \frac{2}{3} n (\langle \varepsilon_k \rangle - A_{\text{пр}}) = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_k \rangle - \frac{2}{3} a_1 n^2. \quad (8.3)$$

Учитывая, что $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT$, и обозначая $\frac{2}{3} a_1 n^2 = p_i$, получаем:

$$p + p_i = nkT. \quad (8.4)$$

Умножив обе части (8.4) на объем газа V^* и положив $nV^* = \nu N_A$, где N_A – число Авогадро; ν – количество молей газа; $kN_A = R$ (R – газовая постоянная), получим выражение

$$(p + p_i)V^* = \nu RT. \quad (8.5)$$

Величину p_i можно выразить через молярный объем V_μ , т. к. концентрация молекул $n \approx \frac{1}{V_\mu}$. Тогда $p_i = \frac{a}{V_\mu^2}$, где a – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы молекул. Или, учитывая, что $V_\mu = \frac{V}{\nu}$, представим выражение для p_i в виде:

$$p_i = \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (8.6)$$

Подставив в (8.5) выражение (8.6) вместо p_i и (8.1) вместо V^* , получим уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа:

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (8.7)$$

Следует отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса лучше согласуется с опытными данными, чем уравнение Клапейрона – Менделеева, особенно при высоких давлениях.

3. Экспериментальные изотермы реального газа. Кривая фазового перехода

Английский физик Т. Эндрюс в 1866 г. экспериментально исследовал зависимость молярного объема углекислого газа от давления при изотермическом сжатии. Результаты этих опытов в виде зависимостей в координатах давление – молярный объем (p – V_μ) показаны на рис. 8.4 ($T_1 < T < T_2 < T_k < T_3 < T_4$). При температурах T , меньших $T_k = 340$ К, на каждой изотерме наблюдается горизонтальный участок BC , на котором постоянным оказывается и давление $p = p_B$, а молярный объем может принимать любые значения от V_B до V_C . Разность $(V_C - V_B)$ объемов в конечных точках горизонтальных участков изотерм возрастает с понижением температуры T . Видно, что эта разность объемов стремится к нулю по мере приближения к температуре T_k , которую называют **критической температурой**.

На изотерме, соответствующей температуре $T = T_k$ (**критическая изотерма**), точки B и C сливаются в одну точку K , называемую **критической точкой**. Соответствующие ей значения давления p_k и молярного объема V_k называют **критическими**. Критическая точка совпадает с точкой перегиба изотермы $T = T_k$, причем касательная к изотерме в этой точке параллельна оси V_μ .

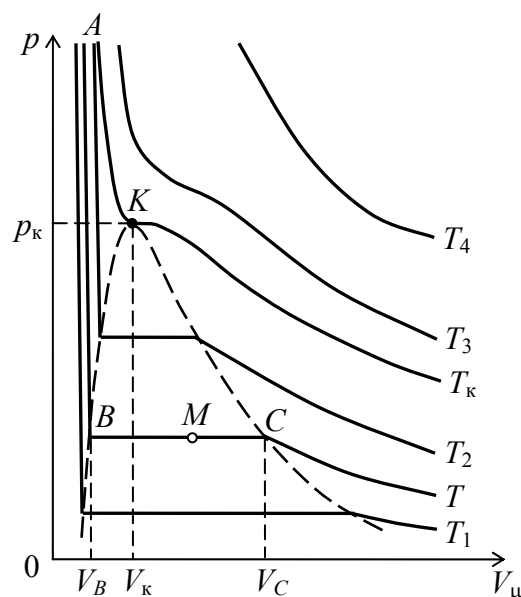


Рис. 8.4

Любую докритическую изотерму ($T < T_k$) можно разбить на три характерных участка: TC , CB и BA . Вдоль первого и третьего участков давление монотонно возрастает при уменьшении молярного объема. На участке CB сжатие углекислоты не сопровождается изменением ее давления.

Наблюдаемая особенность докритических изотерм обусловлена тем, что они охватывают различные агрегатные состояния CO_2 . Опыты показали, что на участке TC углекислота находится в газообразном состоянии, а на участке BA – в жидком. Малая сжимаемость жидкостей приводит к тому, что участок изотермы BA представляет собой почти вертикальную прямую.

На участке CB углекислота одновременно находится в двух агрегатных состояниях – жидком и газообразном. Точка C соответствует началу конденсации CO_2 при изотермическом сжатии, а точка B – концу конденсации. Наоборот, при изотермическом расширении жидкой углекислоты точка B соответствует началу кипения, а точка C – его концу. Следовательно, точка B соответствует состоянию *кипящей жидкости*, а точка C – состоянию так называемого *сухого насыщенного пара*. В произвольном состоянии M области BC (см. рис. 8.4) CO_2 представляет собой смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Такую смесь называют **влажным паром**.

Если нанести на диаграмму p – V_μ точки B и C при различных температурах T , то получим две пограничные кривые bK и cK , смыкающиеся в критической точке K (рис. 8.5).

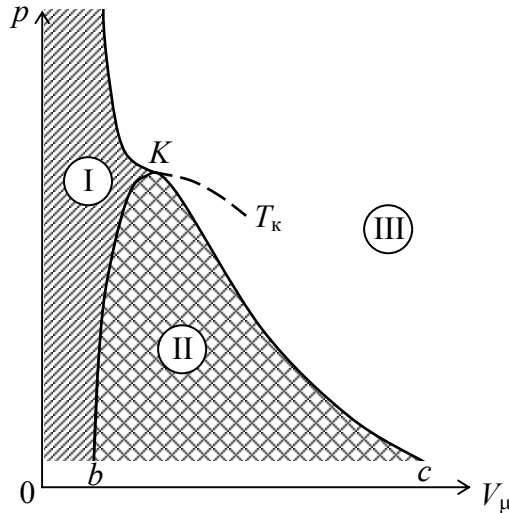


Рис. 8.5

Пограничная кривая кипения отделяет область I жидкого состояния вещества от двухфазной области II его влажного пара. Она является кривой начала *фазового перехода* из жидкого состояния в газообразное и конца обратного фазового перехода из газообразного состояния в жидкое. Пограничная кривая конденсации *cK* отделяет двухфазную область II от однофазной области III газообразного состояния вещества. При давлениях, больших критического, область двухфазного состояния отсутствует. При таких давлениях вещество находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии. Границей между ними служит критическая изотерма. Следовательно, газ, температура которого выше критической, нельзя перевести в жидкое состояние путем изотермического сжатия. Так, окончились неудачей первые попытки сжижения газов, критические температуры которых очень низкие: гелия ($T_k = 5 \text{ К}$), водорода ($T_k = 33 \text{ К}$), неона ($T_k = 44,3 \text{ К}$) и других газов. Причина этого заключается в том, что не были известны их критические температуры, эти газы пытались перевести в жидкое состояние, изотермически сжимая при $T > T_k$.

4. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры

Оказалось, что уравнение Ван-дер-Ваальса качественно описывает некоторые особенности процесса сжижения газов. В самом деле, это уравнение можно записать в такой форме:

$$pV_\mu^3 - (pb - RT)V_\mu^2 + aV_\mu - ab = 0. \quad (8.8)$$

Уравнение (8.8) представляет собой уравнение третьей степени относительно молярного объема $V_\mu = V/v$. Коэффициенты уравнения зависят от давления, температуры и химической природы газа.

В зависимости от численных значений p и T для данного газа это уравнение может иметь либо один, либо три действительных корня. Изотермы газа, построенные по уравнению (8.8), имеют вид, представленный на рис. 8.6, где $T_1 < T_2 < T < T_3 < T_k < T_4 < T_5$.

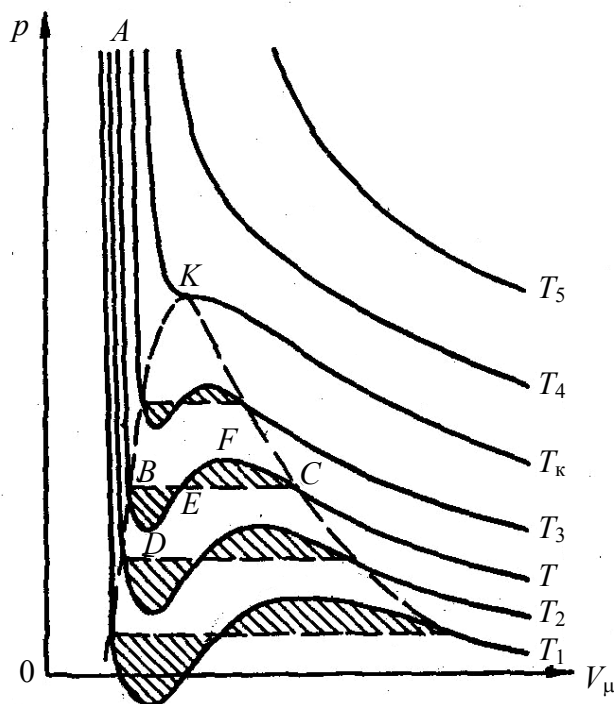


Рис. 8.6

При температурах $T < T_k$ имеется область состояний, где каждому значению давления соответствуют три точки изотермы. По мере повышения температуры эти три точки сближаются и при $T = T_k$ сливаются в одну точку, которая является точкой перегиба изотермы.

Сравнение изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными изотермами реальных веществ показывает, что изотермы Ван-дер-Ваальса охватывают не только область газообразного состояния вещества, но и области двухфазного и жидкого состояний. Жидкому состоянию соответствуют круто уходящие вверх левые участки изотерм.

Участки $BDEFC$ изотерм Ван-дер-Ваальса (рис. 8.6), относящиеся к двухфазному состоянию вещества, сильно отличаются от соответствующих горизонтальных участков экспериментальных изотерм

(прямые BC , рис. 8.4). Можно показать, что прямые рассекают участки изотерм $BDEFC$ так, что заштрихованные площади $BDEB$ и $EFCE$ равны друг другу (*правило Максвелла*).

Опыты показывают, что некоторые состояния, соответствующие участкам $BDEFC$ изотерм Ван-дер-Ваальса, реально осуществимы. Например, можно задержать кипение жидкости, тщательно удалив из нее механические примеси и произведя нагревание в сосуде с гладкими стенками. При этом получают *перегретую* жидкость, различным состояниям которой соответствуют точки кривой BD . Аналогично, при медленном изотермическом сжатии газа, не содержащего пылинок, ионов (атомов, из которых удален электрон) и других центров конденсации, можно получить пересыщенный пар, соответствующий участку изотермы CF . При введении в пересыщенный пар пылинок или ионов происходит быстрая конденсация пара. Это явление используют в камере Вильсона для наблюдения траекторий движения заряженных частиц. Участок изотермы DEF реально неосуществим.

Изотерма при $T = T_k$ является критической, а точка K перегиба этой изотермы – критической точкой. Значения критических параметров состояния (p_k, T_k) и молярного объема для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, можно выразить через универсальную газовую постоянную R и коэффициенты a и b . Представим уравнение (8.8) в виде точного куба при $p = p_k$ и $T = T_k$:

$$V_\mu^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k} \right) V_\mu^2 + \frac{a}{p_k} V_\mu - \frac{ab}{p_k} = V_\mu^3 - 3V_k V_\mu^2 + 3V_k^2 V_\mu - V_k^3.$$

Это равенство тождественно выполняется, если коэффициенты при одинаковых степенях V равны в обеих его частях:

$$b + \frac{RT_k}{p_k} = 3V_k; \quad \frac{a}{p_k} = 3V_k^2; \quad \frac{ab}{p_k} = V_k^3. \quad (8.9)$$

Пользуясь (8.9), получим выражения, которые связывают критические параметры с постоянными a и b . Из второго уравнения следует:

$$p_k = \frac{a}{3V_k^2}.$$

Подставив это выражение в третье уравнение, получим для критического объема:

$$V_k = 3b. \quad (8.10)$$

Тогда выражение для критического давления примет вид:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (8.11)$$

Подстановка выражений для p_k и V_k в первое уравнение дает:

$$b + \frac{RT_k}{a} 27b^2 = 9b.$$

Отсюда получим формулу для критической температуры:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (8.12)$$

5. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия U_p реального газа равна сумме кинетической энергии W_k хаотического движения молекул и их взаимной потенциальной энергии $W_{\text{п}}$:

$$U_p = W_k + W_{\text{п}}. \quad (8.13)$$

Соответственно, элементарное приращение внутренней энергии реального газа при малом изменении его состояния

$$dU_p = dW_k + dW_{\text{п}}.$$

Как отмечалось выше, силы взаимного притяжения влияют на движение сравнительно небольшого числа молекул, находящихся в пограничном со стенками слое газа. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что кинетическая энергия W_k теплового движения молекул реального газа, так же как и молекул идеального газа, зависит только от абсолютной температуры и молярной теплоемкости C_V газа при постоянном объеме:

$$dW_k = \nu C_V dT.$$

Таким образом, элементарное приращение внутренней энергии реального газа

$$dU_p = \nu C_V dT + dW_{\text{п}}. \quad (8.14)$$

Интегрируя (8.14) и пренебрегая зависимостью теплоемкости C_V от температуры, получим выражение для внутренней энергии реального газа:

$$U_p = \nu C_V T + W_{\text{п}}. \quad (8.15)$$

Потенциальная энергия $W_{\text{п}}$ обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, зависящими от расстояния между молекулами. Каждая молекула газа взаимодействует с большим числом других молекул.

Поэтому для данного газа энергия $W_{\text{п}}$ должна зависеть от среднего расстояния между молекулами, которое определяется молярным объемом. Следовательно, в изохорическом процессе $W_{\text{п}} = \text{const}$, и, как следует из (8.15), изменение внутренней энергии реального газа $dU_{\text{р}}$ в изохорическом процессе будет таким же, как и для идеального газа.

Получим выражение для потенциальной энергии газа Ван-дер-Ваальса. Если пренебречь вкладом в потенциальную энергию сил отталкивания молекул, то среднее значение энергии равно работе, которую нужно затратить против сил притяжения, чтобы разнести все молекулы на бесконечно большие расстояния. Действие сил притяжения учитывается поправкой на внутреннее давление p_i (см. формулу (8.6)). Поэтому потенциальная энергия взаимодействия равна:

$$W_{\text{п}} = -A_{\text{пр}} = -\int_V^{\infty} p_i dV = \int_{\infty}^V v^2 \frac{a}{V^2} dV = -v^2 \frac{a}{V}. \quad (8.16)$$

Полная внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

$$U_{\text{р}} = W_{\text{к}} + W_{\text{п}} = v \left(\frac{i}{2} RT - v \frac{a}{V} \right) = v \left(C_V^{\mu} T - \frac{va}{V} \right). \quad (8.17)$$

Из формулы (8.17) видно, что внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема.

6. Эффект Джоуля – Томсона. Сжижение газов

Эффект Джоуля – Томсона заключается в изменении температуры газа при медленном протекании его под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель (рис. 8.7) – препятствие потоку газа (капилляр, вентиль или пористую перегородку, расположенную в трубе на пути потока). Течение газа сквозь дроссель (дросселирование) должно происходить без теплообмена газа с окружающей средой, т. е. адиабатически.

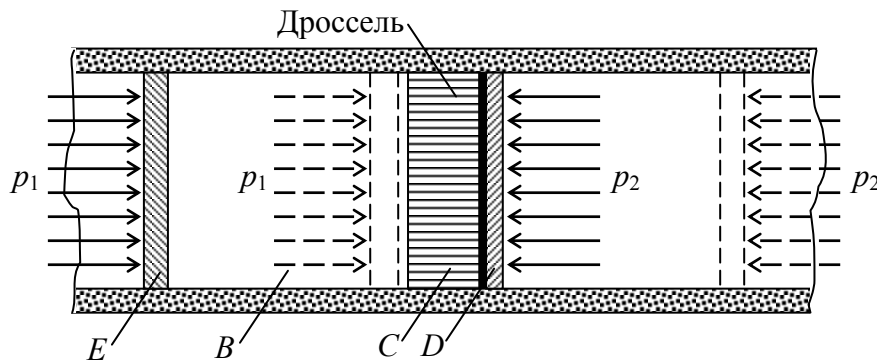


Рис. 8.7

В опытах Джоуля – Томсона измерялась температура до дросселя и за ним. При перепаде давления на дросселе $\Delta p = p_1 - p_2$, равном 1 атм ($1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$), измеренная разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$ для воздуха составила $-0,25^\circ\text{С}$ (опыт проводился при комнатной температуре). Для углекислого газа и водорода в тех же условиях ΔT оказалась равной соответственно $-1,25$ и $+0,02^\circ\text{С}$, т. е. при дросселировании водород нагревался.

Эффект Джоуля – Томсона, сводящийся к охлаждению газа при его расширении, принято называть *положительным*. Эффект, при котором газ нагревается, принято называть *отрицательным*.

Изменение температуры неидеального газа в процессе Джоуля – Томсона объясняется тем, что при расширении газа увеличивается расстояние между молекулами и, следовательно, совершается внутренняя работа против сил взаимодействия между молекулами. За счет этой работы изменяется кинетическая энергия молекул, а следовательно, и температура газа. В идеальном газе, где силы взаимодействия молекул отсутствуют, эффекта Джоуля – Томсона нет.

Пусть в теплоизолированной трубке имеются два поршня: E и D (рис. 8.7), которые могут перемещаться без трения. Давления p_1 и p_2 по обеим сторонам перегородки поддерживаются постоянными с помощью компрессора, чем обеспечивается постоянный перепад давлений.

Газ B с параметрами (p_1, V_1, T_1) , находившийся вначале слева от перегородки C , продавливается через пористую перегородку C с помощью поршня E в состояние с параметрами (p_2, V_2, T_2) ($p_1 > p_2$).

Так как процесс адиабатический, то согласно первому началу термодинамики

$$Q = \Delta U + A = 0 \Rightarrow U_2 - U_1 = -A. \quad (8.18)$$

Суммарная работа перехода системы из состояния I в состояние 2 состоит из работы $A_1 = p_1 \Delta V_1 = p_1(0 - V_1) = -p_1 V_1$, произведенной при изменении объема от V_1 до нуля при постоянном давлении p_1 , и работы $A_2 = p_2 \Delta V_2 = p_2(V_2 - 0) = p_2 V_2$, произведенной при изменении объема от нуля до V_2 при постоянном давлении p_2 .

Таким образом, суммарная работа перехода равна:

$$A = A_1 + A_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1. \quad (8.19)$$

Подставим (8.19) в (8.18):

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (8.20)$$

Используя выражение (8.17), формулу (8.20) представим в виде

$$p_1V_1 - p_2V_2 = -\Delta(pV) = \nu C_V^\mu \Delta T + \Delta W_{\text{п}}.$$

Отсюда

$$\Delta T = -\frac{\Delta(pV) + \Delta W_{\text{п}}}{\nu C_V^\mu}. \quad (8.21)$$

Формула (8.21) выражает *интегральный эффект Джоуля – Томсона*, наблюдаемый при конечном перепаде давления на дросселе. Следует отметить, что в идеальном газе $\Delta W_{\text{п}} = 0$ эффект Джоуля – Томсона отсутствует, т. к. из (8.18) для идеального газа следует равенство

$$\Delta T = -\frac{\Delta(pV)}{\nu C_V^\mu} = -\frac{1}{C_V^\mu} R \Delta T,$$

которое выполняется только при $\Delta T = 0$.

Изменение dT температуры газа при бесконечно малом адиабатическом дросселировании, т. е. при изменении давления газа в дросселе на малую величину $dp < 0$, называют *дифференциальным эффектом Джоуля – Томсона*. Температуру T_i , при которой дифференциальный эффект Джоуля – Томсона равен нулю, называют *температурой инверсии*. При температуре газа перед перегородкой, равной температуре инверсии, эффект Джоуля – Томсона меняет знак.

Как показывает опыт, один и тот же газ может как нагреваться, так и охлаждаться, в зависимости от условий дросселирования. Зависимость температуры инверсии от давления газа перед дросселем называется *кривой инверсии*. Кривая инверсии определяется уравнением состояния газа и отделяет совокупность состояний газа, при переходе между которыми он охлаждается, от состояний, между которыми он нагревается. Кривая инверсии для азота, полученная путем расчета с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, показана на рис. 8.8.

Из графика следует, что температура инверсии имеет максимальное и минимальное значения, которым соответствует $p = 0$. Расчет показывает, что эти температуры связаны с критической температурой газа $T_{\text{к}}$ формулами

$$T_{i\text{max}} = \frac{27}{4} T_{\text{к}}; \quad T_{i\text{min}} = \frac{3}{4} T_{\text{к}}.$$

Максимальное давление инверсии для газа, который подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, составляет $p_{i\text{max}} = 9p_{\text{к}}$.

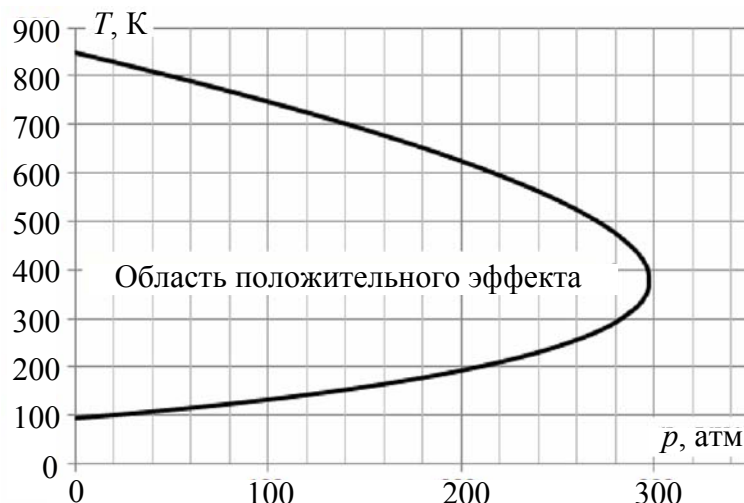


Рис. 8.8

Для подавляющего большинства газов температура инверсии выше нормальной температуры. Поэтому, расширяясь при нормальной температуре, газы охлаждаются. При больших перепадах давления на дросселе температура газа может изменяться значительно. Например, при дросселировании от 200 до 1 атм и при начальной температуре 17°C воздух охлаждается на 35°C . Этот интегральный эффект положен в основу большинства технических процессов сжижения газов.

Схема установки для сжижения газов приведена на рис. 8.9. Газ, сжатый до высокого давления и охлажденный до комнатной температуры, поступает по трубопроводу I в теплообменник A .

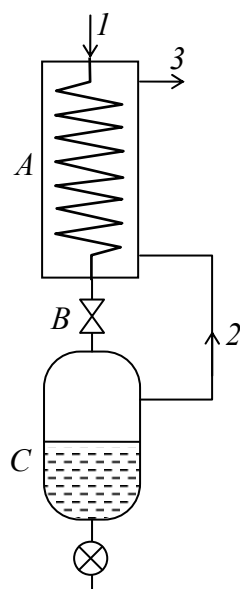


Рис. 8.9

В вентиле B газ адиабатически дросселируют до давления, близкого к атмосферному. При этом он охлаждается. Если понижение температуры недостаточно для сжижения газа, то его по трубопроводу 2 возвращают в теплообменник A , где он охлаждает новые порции сжатого газа и выбрасывается через трубопровод 3 . Таким образом постепенно понижается температура газа за вентилем B , пока, наконец, не начинается сжижение газа. Сконденсированный газ собирается в сосуде C .

Лекция 9

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Жидкое состояние вещества.
2. Поверхностное натяжение. Понятие свободной энергии.
3. Граница жидкости и твердого тела.
4. Капиллярные явления.

1. Жидкое состояние вещества

По своим свойствам жидкости сходны как с газами, так и с твердыми телами. Так, например, подобно газам, жидкости принимают форму того сосуда, в котором они находятся. С другой стороны, подобно твердым телам, жидкости обладают малой сжимаемостью, т. е. имеют определенный собственный объем. Они обладают сравнительно большой плотностью и так же, как твердые тела, способны сопротивляться не только сжатию, но и растяжению.

Двойственный характер свойств жидкостей связан с особенностями движения их молекул. В газах молекулы движутся хаотично, в их расположении отсутствует какой бы то ни было порядок. Наоборот, в кристаллических твердых телах частицы колеблются около определенных положений равновесия, называемых узлами кристаллической решетки.

Молекулы жидкости, подобно частицам твердого тела, совершают колебания около положений равновесия, но, в отличие от твердых тел, эти положения равновесия каждой молекулы непостоянны. По истечении некоторого времени они смещаются на расстояние $\approx 10^{-10}$ м.

Рентгеноструктурный анализ жидкостей показывает, что при температурах, близких к температуре кристаллизации, расположение частиц в жидкостях не является совершенно беспорядочным (таким, как в газах), а оказывается сходным с тем правильным расположением, которое характерно для закристаллизовавшихся жидкостей.

Анализ некоторых свойств жидких и твердых тел свидетельствует, что эти тела обладают общими свойствами, которые существенно различаются. Опыт показывает, что кристаллические тела обладают текучестью, хотя и очень малой. Текучесть твердых тел проявляется в пластической деформации, возникающей под действием скалывающих усилий. В свою очередь жидкости обладают некоторой упругостью на сдвиг, которая обычно маскируется большой текучестью. Так, в процессе затвердевания стекла его текучесть не исчезает внезапно, а постепенно уменьшается. При этом все большую роль начинают

играть упругие свойства, характерные для твердого тела. Следовательно, текучесть и упругость нельзя считать свойствами, взаимно исключаящими друг друга. В различных состояниях вещества они лишь в большей или меньшей степени маскируют друг друга.

В отличие от кристаллов, для которых характерно упорядоченное распределение атомов по всему объему, в жидкостях существует *ближний* порядок расположения молекул. Это своеобразный порядок в относительном расположении молекул жидкости или их взаимной ориентации (если молекулы состоят из нескольких атомов), размывающийся по мере удаления от рассматриваемой («центральной») молекулы. Порядок в расположении частиц в кристаллах называют *дальним*, т. к. этот порядок сохраняется по всему объему кристалла.

2. Поверхностное натяжение. Понятие свободной энергии

Поверхность жидкости, соприкасающейся с другой средой, например с твердым телом (со стенками сосуда, в котором она содержится), находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Эти условия возникают потому, что молекулы пограничного слоя жидкости, в отличие от молекул в ее глубине, окружены молекулами той же жидкости не со всех сторон. Часть «соседей» поверхностных молекул – это частицы второй среды, с которой жидкость граничит. Свойства этой среды (например, природа среды или плотность частиц) могут отличаться от свойств жидкости. Имея же разных «соседей», молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с ними различным образом. Поэтому силы, действующие на каждую молекулу в этом слое, оказываются неуравновешенными: существует некоторая равнодействующая сила, направленная в сторону объема жидкости или в объем пограничной среды. Вследствие этого перемещение молекулы из поверхностного слоя вглубь жидкости или вглубь среды, с которой она граничит, сопровождается совершением работы. Внутри жидкости молекулы, со всех сторон окруженные точно такими же частицами, находятся в равновесии, и их перемещение не требует затраты работы. Для перемещения молекулы к поверхности следует совершить работу внешними силами.

Таким образом, поверхность жидкости по сравнению с остальной массой жидкости обладает избыточной потенциальной энергией.

Наблюдения за поверхностью жидкости показывают, что молекулы приповерхностного слоя могут достаточно долго оставаться на месте (например, пятна бензина и масла на поверхности луж). Это означает, что существуют силы, которые уравнивают силы «втя-

гивания». Эти силы называют **силами поверхностного натяжения**. При малейшем смещении молекулы из поверхностного слоя вглубь жидкости возникает направленная вверх сила \vec{f} , которая компенсирует втягивающую силу $\vec{f}_{\text{втяг}}$ (рис. 9.1). Если смещения молекул бесконечно малые, то силы взаимодействия направлены по касательной к поверхности жидкости. Молекула на поверхности находится в равновесии только в том случае, если втягивающая сила $\vec{f}_{\text{втяг}}$ направлена перпендикулярно поверхности. В противном случае молекула перемещалась бы вдоль этой поверхности.

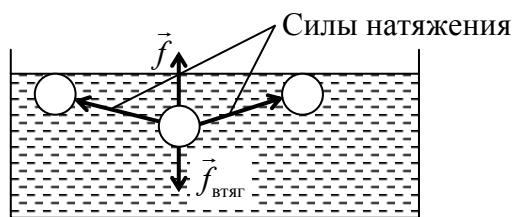


Рис. 9.1

Силы натяжения стремятся предельно сократить площадь поверхности. Действие сил натяжения демонстрирует следующий опыт (рис. 9.2).

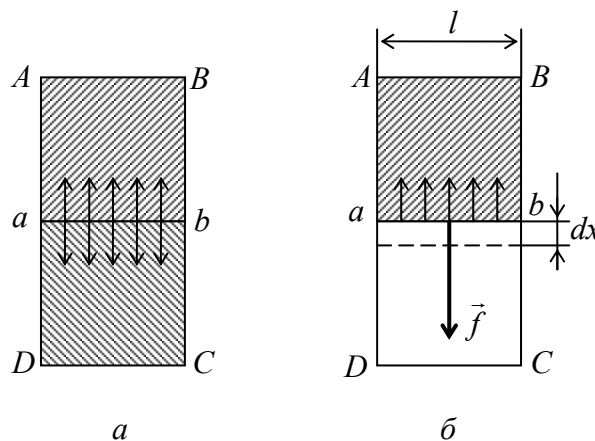


Рис. 9.2

Горизонтальный прямоугольный проволочный каркас $ABCD$ и разделяющую его на две части перекладину ab полностью затягивают пленкой мыльной воды (рис. 9.2, a). В этом случае силы, действующие на перекладину со стороны верхней и нижней пленок, взаимно уравновешены, и перекладина неподвижна. Если нижнюю пленку

разорвать (рис. 9.2, б), то под действием одной верхней пленки перекладина начнет перемещаться вверх. Для компенсации действия пленки к перекладине нужно приложить силу \vec{f} . Опыты показывают, что величина силы f пропорциональна длине перекладины:

$$f = 2\sigma l. \quad (9.1)$$

Коэффициент пропорциональности σ называют *коэффициентом поверхностного натяжения жидкости*. Мыльная пленка имеет два ограничивающих ее поверхностных слоя, каждый из которых действует на перекладину с силой σl . Поэтому в правой части формулы (9.1) стоит множитель 2. Из опыта следует, что сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно участку контура, на который она действует. Сила поверхностного натяжения пропорциональна длине того участка контура, на который она действует.

Из (9.1) следует, что коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости. В системе СИ коэффициент поверхностного натяжения измеряют в ньютонах на метр (Н/м).

Поверхностное натяжение определяет молекулярную энергию, за счет которой совершается работа по сокращению поверхности жидкости. Процесс сокращения поверхности с высокой степенью точности можно считать изотермическим. Энергия, которая характеризует способность какой-либо системы совершать работу при изотермическом изменении ее состояния, называется *свободной энергией*.

Для сравнения, внутренняя энергия характеризует способность системы совершать работу при адиабатическом процессе. Как следует из первого начала термодинамики, работа, произведенная при таком процессе, равна изменению (убыли) внутренней энергии системы. Аналогично, работа сил системы при изотермическом процессе определяется убылью свободной энергии, а работа внешних сил равна приращению свободной энергии. Поэтому при растяжении поверхности производится работа:

$$dA = dF.$$

В рассмотренном выше опыте эту работу можно выразить через изменение площади пленки dS : $dA = fdx = \sigma dS$, т. к. $dS = 2ldx$. При изотермическом изменении поверхности жидкости избыточная потенциальная энергия поверхности жидкости является свободной энергией поверхности, и, следовательно,

$$dF = \sigma dS \Rightarrow \sigma = \frac{dF}{dS}. \quad (9.2)$$

В изотермическом процессе $\sigma = \text{const}$, поэтому (9.2) можно проинтегрировать:

$$dF = \sigma dS \Rightarrow F_2 - F_1 = \sigma(S_2 - S_1). \quad (9.3)$$

Из формулы (9.3) следует:

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

т. е. коэффициент поверхностного натяжения жидкости можно определить и как свободную энергию единицы площади этой поверхности.

3. Граница жидкости и твердого тела

Опыты показывают, что свободная поверхность жидкости около стенок сосуда искривлена (рис. 9.3). Искривленную свободную поверхность жидкости называют *мениском*. Для характеристики мениска вводят краевой угол θ между поверхностью стенки и мениском в точках их пересечения. Если $\theta < 90^\circ$ (рис. 9.3, а), то жидкость *смачивает* стенку, если $\theta > 90^\circ$ (рис. 9.3, б), то жидкость *не смачивает* стенку.

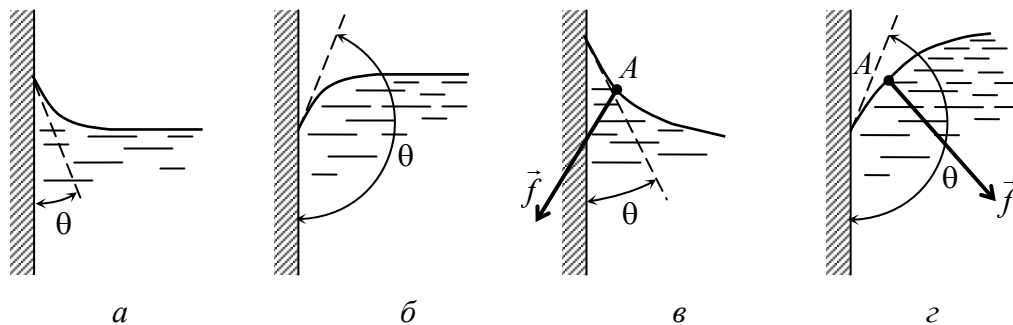


Рис. 9.3

Рассмотрим силу \vec{f} , действующую на молекулу A , которая находится на поверхности жидкости. Эта сила является равнодействующей сил притяжения молекулы A всеми остальными молекулами жидкости и сил притяжения частицами стенки. Молекула находится в равновесии только в том случае, если эта сила направлена перпендикулярно поверхности жидкости. В противном случае молекула перемещалась бы вдоль поверхности.

При смачивании сила \vec{f} направлена в сторону стенки, т. е. силы притяжения молекулы A частицами стенки преобладают над силами притяжения ее молекулами жидкости (рис. 9.3, в). Если жидкость не смачивает стенку, то сила \vec{f} направлена в сторону жидкости (рис. 9.3, з).

4. Капиллярные явления

Искривление поверхности жидкости (например, вблизи стенки сосуда) приводит к появлению сил, действующих на жидкость под этой поверхностью, и к повышению давления внутри жидкости.

Рассмотрим сферическую каплю жидкости с радиусом сферы r (рис. 9.4). При изотермическом увеличении радиуса сферы растет площадь ее поверхности, а вместе с ней и свободная энергия. Это может быть достигнуто только при совершении работы внешними силами. Наоборот, при уменьшении радиуса капли свободная энергия уменьшается. Это значит, что работа производится силами, действующими в самой капле. Отсюда следует, что объем жидкости под сферической поверхностью всегда испытывает дополнительное давление, направленное внутрь.

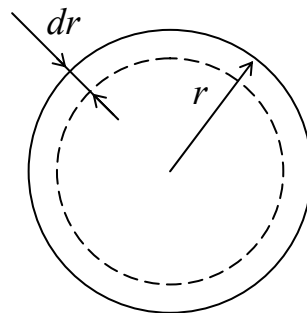


Рис.9.4

Пусть под действием этого давления капля уменьшит свой объем на dV (рис. 9.4). Работа сжатия жидкости производится за счет уменьшения свободной энергии.

Работа сжатия dA равна:

$$dA = pdV, \quad (9.4)$$

где p – давление.

Уменьшение свободной энергии

$$dF = \sigma dS, \quad (9.5)$$

где dS – уменьшение поверхности шара, соответствующее уменьшению радиуса на dr .

Из известных формул для поверхности и объема шара

$$S = 4\pi r^2; \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

получим выражения

$$S = 8\pi r dr; \quad V = 4\pi r^2 dr.$$

Подставляя эти значения для dS и dV в уравнения (9.4) и (9.5) и принимая во внимание, что модули dA и dF равны, получим:

$$p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr.$$

Отсюда следует выражение для давления, оказываемого на жидкость искривленной сферической поверхностью:

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (9.6)$$

Аналогично можно получить выражение для цилиндрической поверхности жидкости:

$$p = \frac{\sigma}{r}.$$

Для поверхности любой формы (не являющейся сферической или цилиндрической) давление, обусловленное кривизной поверхности, выражается *уравнением Лапласа*:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 – радиусы кривизны любых взаимно перпендикулярных сечений в данной точке поверхности.

Поверхность жидкости, налитой в сосуд, имеет некоторую кривизну вблизи границы между жидкостью и твердой стенкой сосуда, т. е. там, где заметную роль играют силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела. В остальной части поверхность плоская, т. к. сила тяжести здесь подавляет молекулярные силы взаимодействия. Однако, если жидкость находится в узком сосуде, влияние стенок распространяется на всю поверхность жидкости. Если размеры сосуда, в котором находится жидкость, или если расстояние между поверхностями, ограничивающими жидкость, сравнимы

с радиусом кривизны поверхности жидкости, то такие сосуды называются *капиллярными*. Явления, происходящие в узких сосудах, называются *капиллярными явлениями*.

Так как для капиллярных сосудов характерна кривизна поверхности жидкости в них, то естественно, что здесь больше всего сказывается влияние дополнительного давления, вызванного кривизной поверхности (давление Лапласа). Дополнительное давление вызывает капиллярный подъем.

Рассмотрим капиллярный подъем жидкости в узкой трубке, опущенной в жидкость (рис. 9.5). Пусть стенки трубки смачиваются жидкостью. Тогда силы притяжения к твердой поверхности превосходят силы натяжения жидкости, которая проникает в трубку, образуя вогнутый мениск. Пусть трубка настолько узка, что ее радиус r сравним с радиусом r_0 мениска.

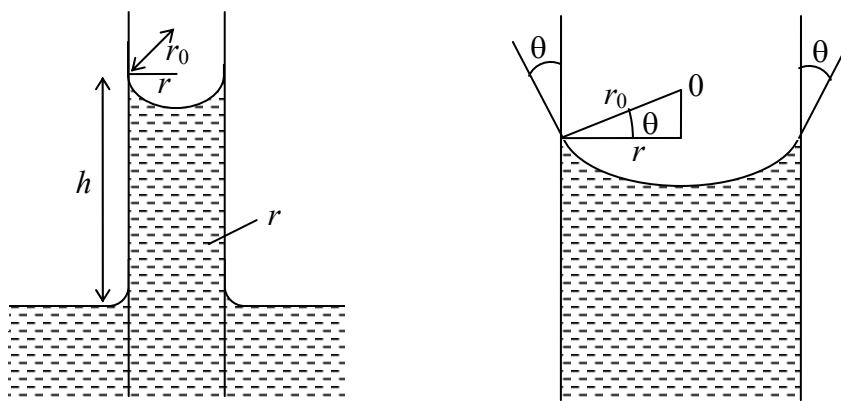


Рис. 9.5

Вследствие давления, вызванного кривизной поверхности, жидкость, заполняющая трубку, испытывает давление p , направленное к центру кривизны мениска, т. е. вверх, и равное $2\sigma/r_0$. Под действием этого давления жидкость поднимается по трубке до уровня h , при котором гидростатическое давление ρgh столба жидкости высотой h уравнивает давление p .

Следовательно, условием равновесия будет равенство

$$\frac{2\sigma}{r_0} = \rho gh. \quad (9.7)$$

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Это равенство определяет высоту подъема жидкости в капилляре.

Найдем связь между высотой подъема h и радиусом r трубки. Центр сферы, частью которой является мениск, находится в точке O . Из чертежа (рис. 9.5) следует:

$$r_0 = \frac{r}{\cos \theta}.$$

Поэтому (9.7) переписывается в виде:

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho gh.$$

Отсюда

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}. \quad (9.8)$$

Из (9.8) следует, что высота подъема жидкости в капилляре растет с уменьшением радиуса капилляра и с увеличением коэффициента поверхностного натяжения жидкости.

Капиллярным подъемом объясняются такие известные явления, как впитывание жидкости фильтровальной бумагой, перенос керосина вдоль фитиля, волокна которого также являются тонкими капиллярами, перенос жидкости в пористых телах. Капиллярные силы обеспечивают подъем воды из почвы по стволам деревьев, где волокна древесины играют роль тонких капилляров.

Лекция 10 ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Кристаллическое состояние вещества. Типы связей атомов в кристаллических решетках.

2. Закон Дюлонга и Пти. Классическая теория теплоемкости кристаллов.

3. Теплоемкость твердого тела по моделям Эйнштейна и Дебая.

1. Кристаллическое состояние вещества. Типы связей атомов в кристаллических решетках

Твердыми телами называются тела, отличающиеся постоянством формы и объема. Твердые тела подразделяются на *кристаллические* и *аморфные*.

Аморфные тела – это переохлажденные жидкости (стекло, вар, парафин и т. п.).

Кристаллы – твердые тела, имеющие правильное периодическое расположение составляющих их частиц. Характерным для кристаллов является наличие «каркаса» (*решетки*), в котором расположены образующие его частицы. Кристаллы ограничены плоскими, упорядоченно расположенными друг относительно друга гранями, сходящимися в ребрах и вершинах. При температурах ниже точки кристаллизации кристаллическое состояние является устойчивым состоянием всех твердых тел.

Монокристаллы имеют форму правильных многогранников, обусловленную их химическим составом. Большинство твердых тел являются *поликристаллами* и обладают мелкокристаллической структурой, т. е. состоят из большого числа сросшихся мелких, хаотически расположенных кристаллов (*кристаллических зерен, кристаллитов*).

Различают следующие типы связей атомов в кристаллических решетках:

1. Металлическая связь.

При переходе металлов в твердое или жидкое состояние, например при конденсации пара металла, внешние (валентные) электроны атомов утрачивают связь со «своими» атомами и легко переходят от одного атома к другому. Поэтому их называют *свободными*, или *коллективизированными*. В узлах кристаллической решетки металлов находятся положительные ионы, получившиеся из атомов после отделения от них электронов, а внутри решетки перемещаются свободные электроны,

образующие в металле своеобразный электронный газ. Такое строение металлов объясняет высокую теплопроводность и электропроводность.

2. Ионная связь.

В узлах ионной решетки расположены правильно чередующиеся положительные и отрицательные ионы. Силы взаимодействия между частицами в такой решетке в основном электростатические. Решетки этого типа называют *гетерополярными*. На рис. 10.1 изображена кристаллическая решетка каменной соли (NaCl).

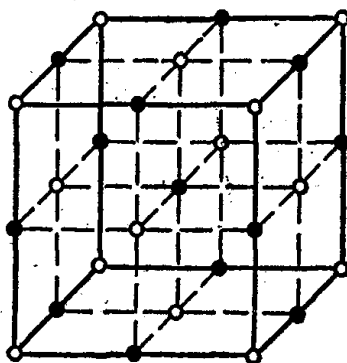


Рис. 10.1

3. Атомная (ковалентная) связь.

В узлах атомной решетки расположены нейтральные атомы. В такой решетке между атомами существует *обменное взаимодействие*. Объяснение этого взаимодействия стало возможным только на основе квантовой механики. Примеры: алмаз и карборунд, которые отличаются своей твердостью и плохой раскаляемостью.

4. Молекулярная связь.

Эта связь обусловлена межмолекулярными силами взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса) и образует молекулярные кристаллы, к которым относится большинство твердых органических соединений, сухой лед, йод, парафин. Молекулярные решетки имеют также кристаллы многоатомных химических соединений (окислы фосфора, серный ангидрид). В узлах кристаллической решетки таких твердых тел расположены нейтральные молекулы.

Межмолекулярные силы обусловлены взаимодействием молекулярных электрических диполей (*диполь-дипольным взаимодействием*) – частиц, состоящих из двух одинаковых разноименных зарядов, разнесенных друг от друга на определенное расстояние (это расстояние называется *плечом диполя*). Среди возбужденных состояний двух сближающихся молекул имеются такие, которые приводят

к дипольному электрическому притяжению и дипольному электрическому отталкиванию. Первые состояния обладают меньшей энергией и должны осуществляться чаще, чем состояния, соответствующие отталкиванию. Поэтому результирующий эффект обязательно приводит к притяжению молекул.

2. Закон Дюлонга и Пти. Классическая теория теплоемкости кристаллов

Закон Дюлонга и Пти был установлен экспериментально для химически простых кристаллических веществ. Согласно этому закону молярная теплоемкость твердых тел при комнатной температуре близка к $3R$:

$$C = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Классическая теория теплоемкости твердых тел объясняет этот закон. В основу классической теории положены следующие предположения:

1. Атомы, колеблющиеся вблизи узлов кристаллической решетки (являющихся для них положениями равновесия), являются пространственными осцилляторами с тремя колебательными степенями свободы ($i = 3$). Поэтому в соответствии с классическим законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы (с учетом кинетической энергии $kT/2$ и потенциальной энергии $kT/2$) полная энергия одного такого осциллятора равна: $ikT = 3kT$.

2. Все колеблющиеся атомы решетки образуют систему из N независимых осцилляторов. В связи с этим для 1 моля вещества в кристаллическом состоянии внутренняя энергия

$$U = N_A ikT = iRT = 3RT, \quad (10.1)$$

где N_A – число Авогадро. Поскольку внутренняя энергия U зависит только от температуры, а коэффициент объемного расширения твердых тел при нагревании мал, то значения C_p и C_V будут практически совпадать ($C_p = C_V \approx C$), и для теплоемкости получим:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (10.2)$$

У металлов определенный вклад в теплоемкость вносят электроны проводимости. Эта часть теплоемкости может быть вычислена

с помощью *квантовой статистики Ферми*, которой подчиняются электроны. Электронная теплоемкость металла пропорциональна первой степени абсолютной температуры. Однако она представляет собой сравнительно малую величину, ее вклад в теплоемкость становится существенным лишь при температурах, близких к абсолютному нулю (порядка нескольких градусов), когда обычная теплоемкость, связанная с колебаниями атомов кристаллической решетки, представляет собой еще меньшую величину.

Многочисленные опыты по определению теплоемкостей большого числа кристаллических твердых тел в широком диапазоне температур показали, что результаты, выражаемые формулами (10.1) и (10.2), являются весьма приближенными, а в некоторых случаях вообще неверными. Из этих формул следует, что молярная теплоемкость не зависит ни от температуры, ни от конкретных свойств кристаллов.

Опыты показали, что в действительности теплоемкость зависит от температуры (рис. 10.2).

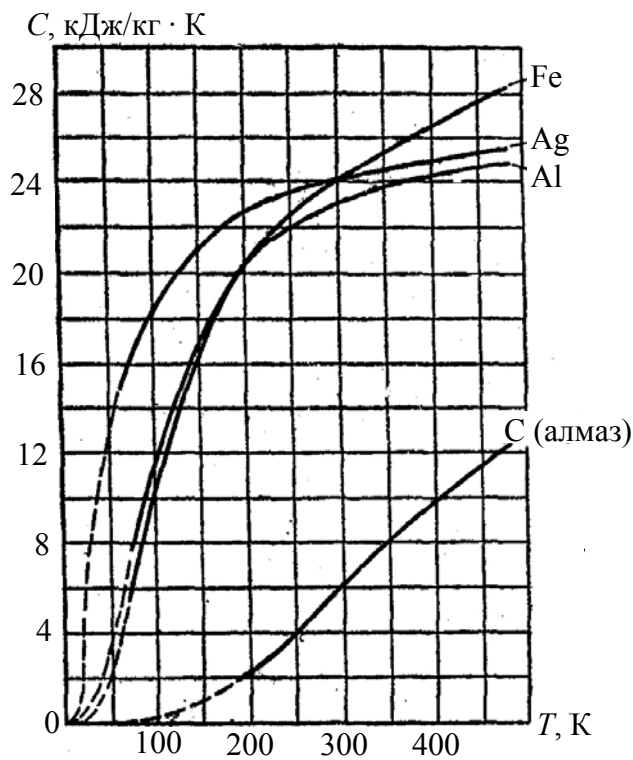


Рис. 10.2

Особенно резко эта зависимость проявляется при низких температурах, когда теплоемкость всех твердых тел быстро уменьшается пропорционально кубу температуры:

$$C \sim T^3. \quad (10.3)$$

Таким образом, если абсолютная температура стремится к нулю, то теплоемкость твердых тел также стремится к нулю. Теплоемкость таких веществ, как, например, углерод (в виде алмаза), серебро, железо, алюминий весьма заметно зависит от температуры, даже при сравнительно высоких температурах (рис. 10.2).

Причины несоответствия экспериментальных данных результату, даваемому классической теорией, связаны с исходными положениями классической теории. Классические положения были уточнены А. Эйнштейном и П. Дебаем при создании квантовых моделей теплоемкости твердых тел.

3. Теплоемкость твердого тела по моделям Эйнштейна и Дебая

Первоначальная квантовая теория теплоемкости твердых тел была развита А. Эйнштейном в 1905 г. В ее основе лежало предположение о том, что каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, имеет три степени свободы, причем в кристалле, построенном из частиц одного сорта, все атомы колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой. Кроме того, энергия атома, совершающего гармонические колебания в узле решетки с частотой ν , может принимать определенные значения, кратные величине кванта энергии $h\nu$. Энергия w , приходящаяся на одну степень свободы атома, принимает значения:

$$w = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Внутренняя энергия 1 моля твердого тела, состоящего из атомов, независимо колеблющихся с частотой ν , может быть вычислена по формуле

$$U = 3N_A w_{\text{ср}}, \quad (10.4)$$

где $w_{\text{ср}}$ – средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы атомов, имеющих одно из значений энергии $w = nh\nu$.

М. Планком было показано, что средняя энергия на одну колебательную степень свободы атома равна:

$$w_{\text{ср}} = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (10.5)$$

Тогда согласно (10.4) и (10.5) внутренняя энергия 1 моля

$$U = 3N_A w_{cp} = 3N_A \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} = 3 \frac{R}{k} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}.$$

Введем переменную $\Theta = h\nu/k$. Тогда

$$U = 3R \frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}.$$

Согласно А. Эйнштейну, теплоемкость равна:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R\Theta \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right). \quad (10.6)$$

Выполнив дифференцирование по температуре, получим:

$$C = 3R\Theta \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2} \frac{\Theta}{T^2} = 3R \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2.$$

При $T \gg \Theta$ отношение Θ/T стремится к нулю, а теплоемкость C стремится к значению $3R$, что соответствует закону Дюлонга и Пти. При температурах $T \ll \Theta$ теплоемкость C стремится к нулю (следствие теоремы Нернста: энтропия при $T = 0$ равна нулю).

Квантовая теория теплоемкостей твердых тел, основанная на предположении о независимых колебаниях всех атомов с одинаковой частотой, правильно объяснила убывание теплоемкости с понижением температуры. Однако эта теория не позволила получить степенной закон (10.3) изменения теплоемкости при очень низких температурах. Теория Эйнштейна была усовершенствована П. Дебаем. Согласно Дебаю, атомы твердого тела сильно связаны между собой. Поэтому нельзя считать, что все атомы кристалла колеблются с одинаковой частотой. Нужно рассматривать систему $3N_A$ связанных колебаний, соответствующих $3N_A$ степеням свободы, причем частоты всех колебаний различны. Энергия кристалла складывается из энергии колебаний решетки, т. е. из энергии осцилляторов. Ее можно вычислить, просуммировав энергии каждого осциллятора. С другой стороны, если ввести *спектральную плотность* $g(\nu)$, которая определяется как число колебаний в интервале $d\nu$, то энергию кристалла можно получить, умножив среднюю энергию колеблющегося атома (осциллятора) на $g(\nu)$,

а затем проинтегрировав полученное выражение по всем частотам колебаний кристалла:

$$U = \sum_{i=1}^{3N_A} \frac{h\nu_i}{e^{kT} - 1} = \int_0^{\nu_D} w_{\text{cp}}(\nu) g(\nu) d\nu. \quad (10.7)$$

Можно показать, что число колебаний $g(\nu)$ для 1 моля кристалла выражается формулой

$$g(\nu) = 9N_A \frac{\nu^2}{\nu_D^3}, \quad (10.8)$$

где $\nu_D = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{3N}{V} 2\pi^2 u^3 \right)^{\frac{1}{3}}$ – частота, которая определяет верхнюю границу спектра колебаний решетки (*частота Дебая*); N – число осцилляторов в объеме кристалла V ; u – скорость звука.

Подставив выражения (10.5) для средней энергии и (10.8) для спектральной плотности колебаний в формулу (10.7), получим:

$$U = \frac{9N_A}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (10.9)$$

Если ввести *характеристическую температуру Дебая* $\theta = h\nu_D/k$ и переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$, то формулу (10.9) можно представить в виде:

$$U = 9N_A k\theta \left(\frac{T}{\theta} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (10.10)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. $T \rightarrow 0$. При этом отношение $\theta/T \rightarrow \infty$, и интеграл в выражении (10.10) вычисляется в пределах от 0 до ∞ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (10.11)$$

С учетом (10.11) и равенства $R = kN_A$ получим формулу для энергии кристалла при $T \rightarrow 0$:

$$U = \frac{3\pi^4}{5} R\theta \left(\frac{T}{\theta} \right)^4. \quad (10.12)$$

Энергия кристалла пропорциональна T^4 при низких температурах, объясняется, с одной стороны, увеличением числа осцилляторов, «включающихся» в работу с ростом температуры, а с другой стороны – увеличением средней энергии каждого осциллятора. При высоких температурах первый механизм выключается, т. к. выше характеристической температуры возбуждены все осцилляторы.

Теплоемкость при $T \rightarrow 0$ найдем, дифференцируя (10.12) по температуре:

$$C = \frac{12\pi^4}{5} R\theta \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (10.13)$$

Формула (10.13) называется *законом кубов Дебая* и хорошо согласуется с экспериментальными данными для кристаллических веществ при низких температурах.

2. $T \gg \theta$. В этом случае $x \rightarrow 0$, поэтому можно записать, что $e^x \approx 1 + x$. В результате из (10.10) получим формулу для внутренней энергии при высоких температурах:

$$U = 9R\theta \left(\frac{T}{\theta} \right)^{4\theta/T} \int_0^{\infty} x^2 dx = 3RT, \quad (10.14)$$

которая согласуется с классическим законом Дюлонга и Пти. Продифференцировав (10.14), получим формулу для теплоемкости:

$$C = 3N_A k = 3R,$$

т. е. закон Дюлонга и Пти.

Таким образом, квантовая теория теплоемкости Дебая хорошо описывает экспериментальные данные во всем интервале температур от 0 до ∞ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Детлаф, А. А. Курс физики: учеб. пособие для ВТУЗов / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – М.: Высш. шк., 2000.
2. Наркевич, И. И. Физика / И. И. Наркевич, Э. И. Волмянский, С. И. Лобко. – Минск: Новое знание, 2004.
3. Кикоин, А. К. Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М.: Физматгиз, 1976.
4. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высш. шк., 1987.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Кинетическая теория газов	3
Лекция 2. Кинетическая теория газов (окончание)	12
Лекция 3. Статистические распределения	17
Лекция 4. Введение в термодинамику. Первое начало термодинамики	27
Лекция 5. Термодинамические циклы. Второе начало термодинамики	40
Лекция 6. Энтропия. Третье начало термодинамики	48
Лекция 7. Явления переноса	55
Лекция 8. Реальные газы	66
Лекция 9. Жидкое состояние вещества	81
Лекция 10. Твердое состояние вещества	90
Литература	98

Учебное издание

Мадьяров Владимир Рафкатович

ФИЗИКА
В 5-ти частях

Часть 2
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
И ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор *О. А. Готовчик*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*
Корректор *О. А. Готовчик*

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.