

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

К. И. Рудик

Физика

В 5 частях

Часть 2

Молекулярная физика и термодинамика

Учебное электронное издание

Минск 2010

УДК 539.1+536.7(075.8.034.44)
ББК 22.317+22.36я73
Р83

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:
профессор кафедры физики БГПУ им. Максима Танка
В. А. Яковенко;
кандидат физико-математических наук,
заведующий кафедрой физики БГАТУ *В. А. Чернявский*

Рудик, К. И.
Р83 Физика. В 5 ч. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика: учеб. электронное издание / К. И. Рудик. – Минск : БГТУ, 2010. – 58 с.

Предлагаемое учебное издание составлено на основе действующей учебной программы по физике для студентов инженерно-технических специальностей. В пособии рассмотрены вопросы молекулярной физики, законы и закономерности термодинамики.

УДК 539.1+536.7(075.8.034.44)
ББК 22.317+22.36я73

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2010
© Рудик К. И., 2010

1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

1.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Молекулярная физика изучает зависимости физических свойств и агрегатных состояний тел от их внутреннего строения, сил взаимодействия между частицами и характера их движения. Современная физика стоит на позициях атомизма. Согласно этим позициям, любое тело (твердое, жидкое, газообразное) состоит из малых частиц: молекул, атомов, ионов. Эти частицы находятся в непрерывном хаотическом движении. Интенсивность движения зависит от температуры вещества. Непосредственным опытным подтверждением справедливости молекулярно-кинетической теории служат процесс диффузии, броуновское движение и другие явления.

Молекулярно-кинетическая теория истолковывает наблюдаемые на опыте давление и температуру как суммарный результат действия молекул вещества. При этом она пользуется статистическим методом, т. е. усредненными величинами большого числа молекул или атомов.

Другим методом изучения вещества является термодинамический. В основу этого метода положены основные положения, которые сформулированы из опытных наблюдений. Таким образом сформулировано первое, второе и третье начала термодинамики. Два указанных подхода изучения вещества дополняют друг друга.

Для описания однокомпонентной системы используются три параметра: давление p , объем V , занимаемый газом, и температура T . Если один из перечисленных параметров, например, давление или температура газа, не одинаков по всему объему, то такое состояние называется *неравновесным*. Неравновесная система, предоставленная самой себе и изолированная от внешних воздействий, через некоторое время приходит в равновесное состояние. Всякий процесс, т. е. переход системы из одного состояния в другое, связан с нарушением равновесного состояния.

Молекулярно-кинетическая модель идеального газа выглядит следующим образом. Идеальный газ представляет собой совокупность не взаимодействующих между собой молекул, объемом которых можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда. Молекулы испытывают упругое соударение между собой и стенками сосуда.

При ударе молекулы газа о стенку сосуда она сообщает ей импульс, численно равный изменению импульса молекулы. Каждый элемент поверхности ΔS сосуда непрерывно подвергается бомбардировке большим количеством молекул газа, в результате чего получает суммарный импульс ΔK , направленный по нормали к ΔS .

Из механики известно, что давление p равно

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta S}; \quad \Delta F = \frac{\Delta K}{\Delta t},$$

поэтому

$$p = \frac{\Delta K}{\Delta S \Delta t}. \quad (1.1)$$

Молекулы газа движутся хаотично, и поэтому скорости по всем направлениям равновероятны. Для упрощения решения задачи будем считать, что молекулы движутся вдоль трех взаимно перпендикулярных координатных осей x, y, z .

Если газ содержит N молекул, то в любой момент времени вдоль каждого выбранного направления будет двигаться $N/3$ молекул, причем половина из них движется в положительном направлении.

Другое упрощение заключается в том, что все молекулы имеют одинаковую скорость v и массу m . Изменение импульса молекулы в результате упругого соударения со стенкой равно (см. рис. 1)

$$\Delta K_{\text{мол}} = -m\upsilon - (m\upsilon) = -2m\upsilon.$$

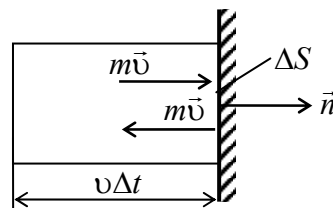


Рис. 1

Согласно третьему закону Ньютона, импульс, полученный стенкой, будет равен

$$\Delta K_{\text{ст}} = -\Delta K_{\text{мол}} = 2m\upsilon.$$

За время Δt элемента ΔS стенки достигнут молекулы, заключенные в объеме цилиндра с основанием ΔS и высотой $v\Delta t$.

Число этих молекул равно

$$\Delta N = \frac{1}{6} n v \Delta t \Delta S, \quad (1.2)$$

где n – концентрация, т. е. число молекул в единице объема.

В этом случае импульс, полученный стенкой, равен

$$\Delta K_{\text{нб}} = \frac{1}{6} n v \Delta t \Delta S 2m v = \frac{1}{3} n m v^2 \Delta S \Delta t,$$

а искомое давление

$$p = \frac{1}{3} n m v^2. \quad (1.3)$$

Поскольку средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна $\bar{E} = \frac{m v^2}{2}$, то

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}. \quad (1.4)$$

Преобразуем последнее равенство

$$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT.$$

Тогда

$$pV = VnkT = NkT.$$

Поскольку общее число молекул $N = \frac{m}{M} N_A$, то $pV = \frac{m}{M} RT$ представляет собой уравнение состояния идеального газа для любой массы m газа. Здесь $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро, $R = 8,31$ Дж/(моль · К).

Определим \bar{E} , воспользовавшись уравнением состояния идеального газа для моля вещества

$$pV_M = RT.$$

Тогда

$$\frac{2}{3} n \bar{E} V_1 = RT \text{ и } \bar{E} = \frac{3}{2} \frac{RT}{n V_1} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.5)$$

В последнем равенстве $nV_m = N_A$,

$$\frac{R}{N_A} = k,$$

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

Из (1.4) также следует, что

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}_k, \quad (1.6)$$

где $\bar{E}_k = N\bar{E}$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа в объеме V .

Уравнение (1.6) представляет собой *основное уравнение молекулярно-кинетической теории*. В уравнении (1.5) \bar{E} – средняя кинетическая энергия одной молекулы. Таким образом, *термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии движения молекул*.

Поскольку $p = \frac{2}{3}n\bar{E}$, то после подстановки $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ получим, что $p = nkT$.

Если в сосуде содержится смесь газов с концентрациями n_1, n_2, \dots, n_N , то общая концентрация $n = n_1 + n_2 + \dots + n_N$ и тогда

$$p = nkT = n_1kT + n_2kT + \dots + n_NkT \text{ или } p = \sum_{i=1}^N p_i. \quad (1.7)$$

Выражение (1.7) представляет собой закон Дальтона, который гласит, что давление смеси газов равно сумме парциальных давлений. Парциальное давление компоненты – это давление составляющей смеси, если весь объем предоставлен данной компоненте.

1.2. Закон равномерного распределения энергии молекулы по степеням свободы движения. Внутренняя энергия идеального газа

Средняя кинетическая энергия молекулы как точечной массы равна $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ (см. 1.5). Это выражение определяет только кинетическую энергию поступательного движения молекулы. Однако для более сложных молекул наряду с поступательным движением возможно также вращательное и колебательное движения. Оба эти вида

движения связаны с некоторым запасом энергии, определить который позволяет закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Числом степеней свободы системы называется число независимых параметров, с помощью которых может быть однозначно задано положение системы в пространстве. Так, положение в пространстве материальной точки полностью определяется тремя ее координатами (x, y, z) , т. е. $i = 3$. Абсолютно твердое тело имеет число степеней свободы $i = 6$, т. к. однозначное положение этого тела определяется тремя координатными числами (x, y, z) центра масс и тремя углами. Поэтому твердое тело имеет три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения.

Для молекул, состоящих из различного числа атомов, число степеней свободы определяется следующим образом:

а) одноатомная молекула – $i = 3$ (три степени свободы поступательного движения);

б) двухатомная молекула с жесткой связью обладает числом степеней свободы $i = 5$ (три степени свободы поступательного движения и две степени свободы вращательного движения);

в) трехатомная и более молекула с жесткими связями имеет число степеней свободы $i = 6$ (три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения).

Ни один из видов движения не имеет преимуществ перед другим, и поэтому на каждую степень свободы приходится одинаковая энергия. Поскольку для одноатомной молекулы число степеней свободы $i = 3$, а ее энергия равна $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$, то на одну степень свободы приходится энергия $\bar{E}_1 = \frac{1}{2}kT$. Поэтому молекула, имеющая i степеней свободы, обладает энергией $\bar{E}_i = \frac{i}{2}kT$.

При определении энергии колебательного движения необходимо учесть, что колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергетической емкостью по сравнению с поступательной или вращательной. Это объясняется тем, что поступательное и вращательное движения молекулы связаны с наличием только кинетической энергии, в то время как колебательное движение связано с наличием кинетической и потенциальной энергии. При этом необходимо учесть, что для гармонического осциллятора средние значения кинетической и

потенциальной энергии равны. Поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится энергия $\bar{E}_{\text{в.д.}} = kT$.

Вследствие того, что молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой, внутренняя энергия газа равна его кинетической энергии теплового движения молекул. Внутренняя энергия одного моля идеального газа равна произведению числа Авогадро на среднее значение энергии одной молекулы, т. е.

$$U_1 = N_A \bar{E} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT. \quad (1.8)$$

Внутренняя энергия U произвольной массы m газа равна энергии одного моля, умноженной на число молей газа, т. е.

$$U = \frac{m}{M} U_1 = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT, \quad (1.9)$$

где M – молярная масса газа.

1.3. Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеальных газов

Внутренней энергией тела в любом агрегатном состоянии называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем силовом поле. По этой причине внутренняя энергия тела представляет собой кинетическую энергию хаотического движения молекул тела, а также потенциальную энергию взаимодействия его молекул. *Внутренняя энергия является функцией состояния системы*, т. е. $U = U(T, V)$. Изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от вида процесса, по которому совершается термодинамический переход.

Внутренняя энергия может быть изменена в основном за счет двух процессов: совершения над телом работы A' и сообщения ему количества теплоты Q . Если внешние силы совершают над телом работу A' , то по третьему закону Ньютона газ совершает против внешних сил работу $A = -A'$.

Таким образом, приращение внутренней энергии системы равно сумме совершенной над системой работы A' и количества сообщенного системе тепла Q

$$U_2 - U_1 = Q + A' \text{ или } Q = \Delta U + A. \quad (1.10)$$

Соотношение (1.10) представляет собой первое начало термодинамики, которое формулируется следующим образом: *количество теплоты, подведенное к системе, идет на изменение внутренней энергии и совершение работы системы против внешних сил.*

Соотношение (1.10) можно записать в виде

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.11)$$

где δQ и δA – элементарное количество теплоты и элементарная работа; dU – изменение внутренней энергии.

Значения δQ и δA зависят от вида протекающего процесса. Q и A не являются функцией состояния. U не зависит от вида протекающего процесса и поэтому является функцией состояния.

Если система после ряда изменений приходит в первоначальное состояние, то внутренняя энергия принимает первоначальное значение. Каждому состоянию системы соответствует одно единственное значение внутренней энергии. Поэтому внутренняя энергия является одной из функций состояния термодинамической системы.

Запишем первое начало термодинамики для различных изопроцессов идеального газа:

- для изобарического процесса ($p = \text{const}$) $\delta Q = dU + \delta A$ ($\delta A = pdV$);
- для изотермического процесса ($T = \text{const}$, $dU = 0$) $\delta Q = \delta A$;
- для изохорического процесса ($V = \text{const}$, $\delta A = 0$) $\delta Q = dU$;
- для адиабатического процесса ($\delta Q = 0$) $0 = dU + \delta A$.

1.4. Теплоемкость вещества. Классическая теория теплоемкости идеального газа и ее трудности

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус, т. е.

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.12)$$

Теплоемкость одного моля вещества называется *молярной теплоемкостью*. По определению

$$C_{\text{мол}} = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (1.13)$$

где ν – число молей вещества.

Теплоемкость единицы массы вещества называется *удельной теплоемкостью* и определяется выражением

$$C_{\text{уд}} = \frac{\delta Q}{m dT}.$$

Молярная и удельная теплоемкости связаны между собой соотношением

$$C_{\text{мол}} = M C_{\text{уд}}.$$

Величина молярной теплоемкости вещества, а следовательно, и идеального газа зависит от способа нагревания, т. е. нагревается ли газ при постоянном объеме (изохорное нагревание) или при постоянном давлении (изобарное нагревание).

Если нагревание происходит при постоянном объеме, то газ не совершает работы против внешних сил и, согласно первому началу термодинамики, все тепло идет на приращение внутренней энергии ($\delta Q = dU$). Тогда

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT}.$$

Поскольку внутренняя энергия одного моля $U_i = \frac{i}{2}RT$, то $dU = \frac{i}{2}RdT$ и

$$C_V = \frac{i}{2}R. \quad (1.14)$$

Поэтому

$$U_i = \frac{i}{2}RT = C_V T. \quad (1.15)$$

Если нагревание газа происходит при постоянном давлении, то в этом процессе будет совершаться работа расширения этого газа. Следовательно, для повышения температуры моля газа на один градус в этом случае понадобится больше тепла, чем при нагревании при постоянном объеме. Поэтому C_p всегда больше C_V . Определим величину C_p

$$\delta Q = dU + pdV, \quad C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}.$$

Из уравнения состояния одного моля идеального газа $pV = RT$ при $p = \text{const}$ имеем $pdV = RdT$ или $p \frac{dV}{dT} = R$. Поэтому

$$C_p = C_V + R. \quad (1.16)$$

Т. к. $C_V = \frac{i}{2}R$, то

$$C_p = \frac{i+2}{2}R. \quad (1.17)$$

Соотношение (1.16) называется уравнением Майера.

Из уравнения Майера следует, что *универсальная газовая постоянная R численно равна работе изобарического расширения одного моля газа при нагревании на один градус.*

Используя выражения (1.14) и (1.17), получим отношение

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (1.18)$$

Определим численные значения γ газов, молекулы которых имеют разную атомарность:

а) одноатомный газ: $i = 3$, $\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{5}{3} = 1,67$;

б) двухатомный газ: $i = 5$, $\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5} = 1,40$;

в) трехатомный и более: $i = 6$, $\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{8}{6} = 1,33$.

Изложенная классическая теория теплоемкости идеального газа является приближенной теорией, и ее выводы справедливы для определенных температурных интервалов. На рис. 2 приведена экспериментально полученная зависимость теплоемкости C_V водорода H_2 от температуры T . Согласно изложенной выше теории, для водорода $C_V = \frac{5}{2}R$. Однако в опыте наблюдается значительное отличие от этого значения. Как видно из рисунка, теплоемкость практически не зависит от температуры в определенных интервалах температур. При этом в различных интервалах температур теплоемкость имеет значения, соответствующие различному числу степеней свободы. Так, на участ-

ке 1–1' (относительно низкие температуры) $C_V = \frac{3}{2}R$. Это означает, что молекула ведет себя как система, обладающая только поступательными степенями свободы. На участке 2–2' $C_V = \frac{5}{2}R$. Температурный интервал этого участка обуславливает число степеней свободы $i = 5$, т. е. к трем степеням свободы поступательного движения добавляются две степени свободы вращательного движения. Наконец, при достаточно высоких температурах $C_V = \frac{7}{2}R$. Это свидетельствует о том, что при этих температурах имеет место колебание молекул. Монотонный ход зависимости $C_V = f(T)$ показывает, что во вращательное, а затем в колебательное движение вовлекаются не сразу все молекулы. Сначала вращение, например, начинает наблюдаться у небольшой доли молекул. С повышением температуры эта доля растет, и в конечном итоге при определенной температуре во вращательное движение будут вовлечены все молекулы. Аналогичный процесс имеет место и для колебательного движения молекул.

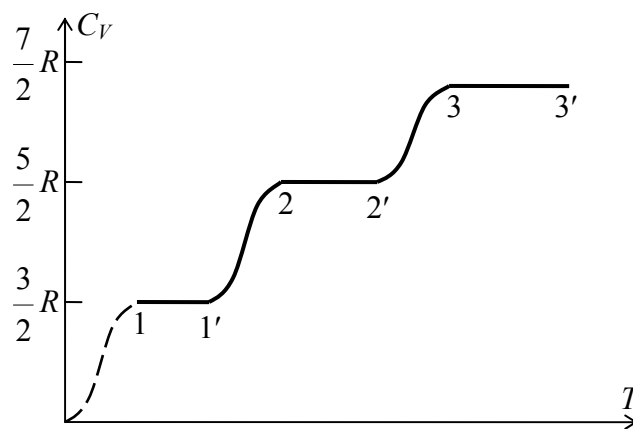


Рис. 2

Объяснение теплоемкости многоатомных молекул дается квантовой механикой. Согласно квантовой теории, энергия вращательного и колебательного движений молекул может принимать только дискретные значения. Для энергии поступательного движения такого ограничения не существует. Зависимость этой энергии от температуры равна

$$E = \frac{3}{2}kT.$$

Для двухатомной молекулы спектры колебательной и вращательной энергий определяются соотношениями

$$E_n^{\text{кол}} = \hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} + n \right), \quad E_J^{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I_0} J(J+1), \quad (1.19)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Планка; ω_0 – циклическая частота собственных колебаний атомов в молекуле; n – колебательное квантовое число осциллятора ($n = 0, 1, 2, \dots, \infty$); I_0 – осевой момент инерции молекулы как ротатора; J – вращательное квантовое число ($J = 0, 1, 2, \dots, \infty$).

Отметим, что значения вращательной энергии молекул намного меньше значений колебательной энергии ($E_J^{\text{вр}} \ll E_n^{\text{кол}}$). Расстояние между соседними вращательными уровнями энергии значительно меньше, чем расстояние между колебательными уровнями энергии.

При переходе двухатомной молекулы из основного состояния ($n = 0, J = 0$) в первое возбужденное ($n = 1, J = 1$) кванты вращательной и колебательной энергий соответственно равны

$$\Delta E_{0,1}^{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{I_0}, \quad \Delta E_{0,1}^{\text{кол}} = \hbar\omega_0. \quad (1.20)$$

Обмен энергией между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы происходит при соударении молекул между собой. Поэтому при низких температурах (когда $\frac{3kT}{2} < \frac{\hbar^2}{I_0}$)

вращательные степени свободы возбуждаться не будут. Колебательные степени свободы в этом случае тем более не будут возбуждаться. По этой причине двухатомные молекулы при низких температурах ведут себя как точечные частицы, и теплоемкость в этом случае равна $3R/2$.

При более высоких температурах, когда энергия поступательного движения молекул становится достаточной для возбуждения вращательных степеней свободы, двухатомные молекулы ведут себя как частицы с пятью степенями свободы. Это выполняется при температурах, когда тепловая энергия поступательного движения $3kT/2$ сопоставима с квантом вращательной энергии \hbar^2/I_0 . В этом случае температура

$$T_{\text{вр}} \sim \frac{2\hbar^2}{3kI_0}. \quad (1.21)$$

При температуре больше $T_{\text{вр}}$ теплоемкость двухатомного газа равна $5R/2$.

При дальнейшем увеличении температуры может реализоваться условие, при котором энергия теплового движения $3kT/2$ сравнима с квантом колебательной энергии, т. е. $3kT/2 \sim \hbar\omega_0$. В этом случае

$$T_{\text{кол}} \sim \frac{2\hbar^2\omega_0}{3k}. \quad (1.22)$$

Температура, согласно выражению (1.20), определяет начало участка 3–3' (см. рис. 2). Молярная теплоемкость в этом случае $C_V = 7R/2$. Численные оценки для молекулярного водорода дают значения вращательной и колебательной температур, соответственно равных $T_{\text{вр}} \approx 116$ К, $T_{\text{кол}} \approx 4100$ К.

Таким образом, только квантовые представления дают возможность качественно объяснить температурную зависимость $C_V = f(T)$.

2. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

2.1. Уравнение Пуассона

Адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена системы с окружающей средой. Установим уравнение, связывающее параметры идеального газа при этом процессе.

Первое начало термодинамики в этом случае имеет вид

$$dU + pdV = 0. \quad (2.1)$$

Поскольку $dU = \frac{m}{M} C_V dT$ и $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$ (из уравнения состояния идеального газа), то

$$\frac{m}{M} C_V dT + \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = 0$$

или

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow d \left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V \right) = 0.$$

Отсюда следует, что при адиабатическом процессе

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const}. \quad (2.2)$$

Для идеального газа $R = C_p - C_V$, тогда $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$
 $\left(\gamma = \frac{C_p}{C_V} \right)$. В конечном итоге имеем

$$\ln TV^{\gamma-1} = \text{const} \text{ или } TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (2.3)$$

Для двух состояний газа $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

Уравнение (2.3) есть уравнение адиабатического процесса в переменных T, V . Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, уравнение (2.3) можно представить в переменных p, V или p, T . Уравнения в указанных переменных имеют вид

$$pV^\gamma = \text{const} - \text{уравнение Пуассона}. \quad (2.4)$$

Для двух состояний газа $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$.

$$Tp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const.} \quad (2.5)$$

На рис. 3 представлены изотермический ($pV = \text{const}$) и адиабатический ($pV^\gamma = \text{const}$) процессы в переменных p, V .

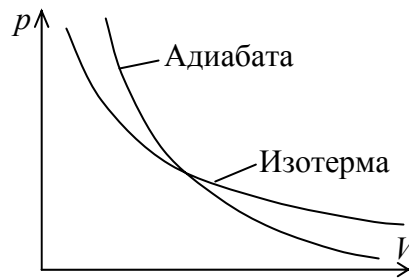


Рис. 3

Поскольку $\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$, то при адиабатическом процессе p в зависимости от V изменяется круче, чем при изотермическом процессе. Практически адиабатические процессы реализуются при быстро протекающих процессах (например, ударные волны), когда за время процесса не успевает произойти теплообмен с окружающей средой.

2.2. Политропические процессы

Все известные ранее процессы (изотермический, изобарический, изохорический) являются частными случаями общего политропического процесса. *Политропическим* называется такой процесс, при котором давление и объем связаны соотношением

$$pV^n = \text{const}, \quad (2.6)$$

где n – показатель политропы (принимает значение от $-\infty$ до $+\infty$).

Частные случаи политропического процесса:

- а) $n = 0$, тогда $p = \text{const}$ – изобарический процесс;
- б) $n = 1$, тогда $pV = \text{const}$ – изотермический процесс;
- в) $n = \gamma$, тогда $pV^\gamma = \text{const}$ – адиабатический процесс;
- г) $n = \pm\infty$ – изохорический процесс.

Дадим обоснование случая г).

$$p_1V_1^n = p_2V_2^n,$$

где 1 и 2 – индексы двух произвольных состояний.

Последнее равенство можно записать в виде

$$p_1^{1/n} V_1 = p_2^{1/n} V_2, \text{ если } n \rightarrow \infty, \text{ то } V_1 = V_2.$$

2.3. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

Работа, которая совершается при переходе из состояния 1 в состояние 2 каким-либо телом над внешними телами, в общем случае равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (2.7)$$

В частности, для изобарического процесса ($p = \text{const}$)

$$A_{12} = p(V_2 - V_1).$$

Чтобы произвести интегрирование в общем случае, необходимо p выразить через V . Для этого воспользуемся связью между p и V при различных процессах, т. е. уравнением политропического процесса $pV^n = \text{const}$, которое для разных состояний можно записать

$$pV^n = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n = \dots, \quad (2.8)$$

где p и V – давление и объем газа в любом промежуточном состоянии; p_1, V_1, p_2, V_2 – давление и объем газа соответственно в первом и втором состояниях.

В соответствии с (2.8), давление газа p выражается через объем V и значения параметров, например, в начальном состоянии

$$p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n}. \quad (2.9)$$

С учетом (2.9) выражение для работы A_{12} будет иметь вид

$$A_{12} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \quad (2.10)$$

В случае, когда $n \neq 1$, интеграл (2.10) равен

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$$

В конечном итоге после несложных преобразований искомая работа равна

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right). \quad (2.11)$$

Полученное выражение можно преобразовать, воспользовавшись тем, что при любом процессе идеального газа его параметры связаны уравнением состояния. В частности, это справедливо и для начального состояния

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} R T_1. \quad (2.12)$$

С учетом уравнения (2.12) искомая работа равна

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right). \quad (2.13)$$

Выражения (2.11) и (2.13) дают работу, совершаемую идеальным газом при любом политропическом процессе, кроме изотермического. В частности, при адиабатическом процессе

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) \quad (2.14)$$

или

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (2.15)$$

Чтобы вычислить работу идеального газа при изотермическом процессе, давление в соотношении (2.7) заменим другими величинами, определенными из уравнения состояния идеального газа $\left(p = \frac{m}{M} \frac{R T}{V} \right)$. Поскольку при изотермическом процессе $T = \text{const}$, то

$$A_{12} = \frac{m}{M} R T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.16)$$

2.4. Обратимые и необратимые термодинамические процессы. Круговой процесс, его КПД. Цикл Карно, теорема Карно

Термодинамический процесс связан с переходом системы из одного состояния в другое и обусловлен нарушением равновесия системы. При протекании в системе какого-либо процесса она проходит через ряд последовательных неравновесных состояний.

В термодинамике большую роль играют понятия *обратимого* и *необратимого* процесса.

Обратимым процессом называется такой процесс, который может быть проведен в обратном направлении таким образом, что система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. При этом в окружающих термодинамическую систему телах никаких изменений не должно происходить. В противном случае процесс называется *необратимым*. Все реальные процессы необратимы.

Обратимый процесс обладает следующим свойством: если при прямом ходе на некотором элементарном участке система получает тепло δQ и совершает работу δA (рис. 4), то при обратном ходе на этом участке система отдает тепло $\delta Q' = \delta Q$ и над ней совершается работа $\delta A' = \delta A$. Именно поэтому после протекания обратимого процесса в прямом, а затем в обратном направлении и после возвращения системы в первоначальное состояние в окружающих систему телах не должно быть никаких изменений.

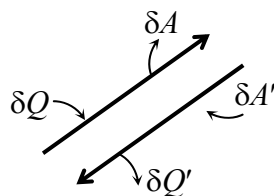


Рис. 4

Круговым процессом (или *циклом*) называется такой процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние. На графике этот цикл изображается замкнутой кривой (рис. 5). Пусть в ходе цикла рабочее вещество сначала расширяется до V_2 , а затем сжимается до первоначального объема V_1 . Работа газа при расширении положительная, а при сжатии – отрицательная. Поэтому суммарная работа, совершаемая за цикл, равна площади, ограниченной циклом в переменных p, V .

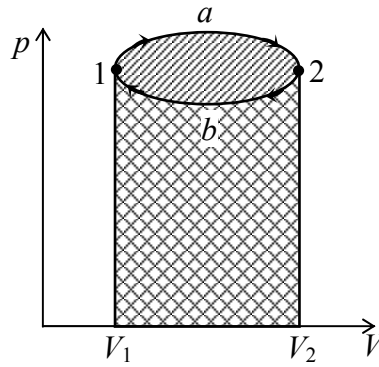


Рис. 5

Если за цикл совершается положительная работа, то цикл осуществляется по ходу часовой стрелки и называется *прямым*. Если за цикл выполняется отрицательная работа, то цикл протекает против хода часовой стрелки и называется *обратным*.

Всякий тепловой двигатель представляет собой систему, совершающую многократно круговой процесс. Пусть в ходе цикла рабочее вещество сначала расширяется от объема V_1 до объема V_2 , а затем снова сжимается до первоначального объема V_1 (рис. 6). Чтобы за цикл работа была положительной, давление (и температура) в процессе расширения должны быть больше, чем при сжатии. Для достижения этого условия рабочему веществу нужно в ходе расширения сообщать тепло, а в ходе сжатия отнимать от него тепло. Изложенное позволяет заключить, что любая тепловая машина состоит из нагревателя, рабочего тела и холодильника.

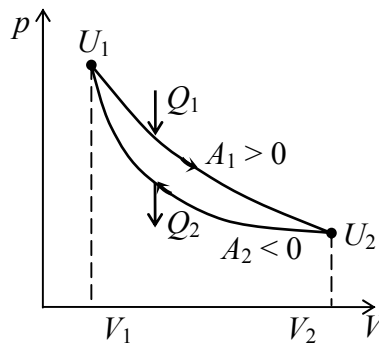


Рис. 6

Первое начало термодинамики для процесса расширения имеет вид

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \quad (2.17)$$

При сжатии система совершает работу A_2 и отдает тепло Q_2' , что равнозначно получению тепла $-Q_2$. В этом случае первое начало термодинамики примет вид

$$-Q_2 = U_1 - U_2 + A_2. \quad (2.18)$$

Складывая записанные уравнения, имеем

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 = A,$$

где A – полная работа, совершаемая за цикл.

Из сказанного выше следует, что для того, чтобы тепловая машина работала циклами, часть тепла, равная Q_2' , должна быть передана холодильнику и, следовательно, не используется по назначению. Работу тепловой машины принято характеризовать термическим коэффициентом полезного действия η , который определяется отношением совершаемой за цикл работы к полученной за цикл теплоте Q_1

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \text{ или } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.19)$$

Рассмотренный вопрос позволяет дать другую формулировку первого начала термодинамики: *невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу, большую, чем получаемая им извне энергия.*

Если цикл, изображенный на рис. 6, обратить, то получим цикл холодильной машины. Такая машина отбирает от рабочего вещества с температурой T_2 количество тепла Q_2' и отдает телу с более высокой температурой T_1 количество тепла Q_1 .

Коэффициент полезного действия холодильной машины определяется как отношение отнятого от охлаждаемого тела тепла Q_2' к работе A , которая затрачивается на приведение машины в действие,

$$\eta_{\text{дл}} = \frac{Q_2'}{A} = \frac{Q_2'}{Q_1 - Q_2}. \quad (2.20)$$

Эффективность работы тепловой машины определяется коэффициентом полезного действия. Изучая этот вопрос, С. Карно предложил идеальную машину, работающую по *обратимому* круговому процессу. *Циклом Карно* называется обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов идеального газа.

На рис. 7 изображен *прямой цикл Карно*, представляющий четыре последовательных процесса: 1–2 – изотермическое расширение при температуре T_1 ; 2–3 – адиабатическое расширение; 3–4 – изотермическое сжатие при температуре T_2 ; 4–1 – адиабатическое сжатие.

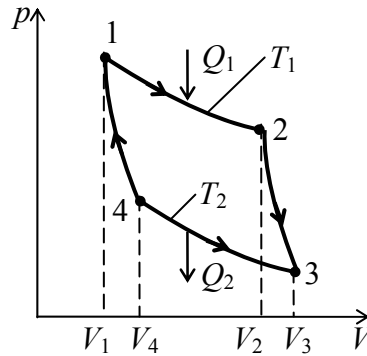


Рис. 7

При изотермическом расширении к рабочему веществу подводится количество теплоты Q_1 , которое, согласно первому началу термодинамики, равно работе A_{12} на участке 1–2. Определим работу при изотермическом процессе. Поскольку $dA = pdV$, и из основного уравнения состояния идеального газа $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$, то

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.21)$$

В нашем случае

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.22)$$

При изотермическом сжатии на участке 3–4 теплота, отдаваемая газом холодильнику, равна работе A_{34} на это участке:

$$Q_2 = A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (2.23)$$

Для того чтобы цикл был замкнутым, нужно чтобы состояния 4 и 1 лежали на одной и той же адиабате, т. е.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (2.24)$$

Аналогично для состояний 2 и 3

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (2.25)$$

Из (2.24) и (2.25) приходим к замкнутости цикла

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.26)$$

С учетом изложенного коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{\frac{m}{M} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.27)$$

где T_1 – температура нагревателя; T_2 – температура холодильника.

Из (2.27) следует *теорема Карно*: КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и от технических способов осуществления цикла. Единственные параметры, определяющие КПД цикла, – это температура нагревателя и холодильника.

В заключение отметим, что тепловая машина, работающая по циклу Карно, имеет максимальный термодинамический коэффициент полезного действия.

3. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Приведенное количество теплоты. Энтропия. Примеры расчета изменения энтропии. Статистическое истолкование второго начала термодинамики

Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая всеобщий закон сохранения и превращения энергии, первое начало термодинамики не позволяет определить *направление* протекания процессов. Кроме того, первое начало не исключает возможности такого процесса, *единственным* результатом которого было бы превращение теплоты, полученной от некоторого тела, в эквивалентную ей работу.

Обобщение огромного экспериментального материала привело к выводу о невозможности создания теплового двигателя, который всю подведенную теплоту превратил бы в работу (невозможен вечный двигатель второго рода).

Существует ряд различных по форме, но совершенно одинаковых по существу формулировок второго начала термодинамики. Наиболее часто используют следующие формулировки:

а) *невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;*

б) *невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к нагретому.*

Тепловая машина представляет собой систему тел, многократно повторяющую один и тот же цикл. КПД обратимых циклов, работающих в одинаковых условиях, одинаков. Как было отмечено выше (см. (2.19)), КПД тепловой машины равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

а для машины, работающей на обратимых циклах (цикл Карно, см. (2.27))

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отметим, что КПД тепловой машины, работающей на обратимых циклах, всегда больше КПД реальной тепловой машины. Высказанное положение можно записать в аналитическом виде следующим образом:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.1)$$

В соотношении (3.1) знак равенства соответствует обратимой, а неравенства – необратимой машине. При рассмотрении соотношения (3.1) необходимо иметь в виду цикл, совершаемый некоторой системой тел.

Из соотношения (3.1) получаем, что

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Умножив полученное соотношение на положительную величину $\frac{Q_1}{T_2}$, получим

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \text{ или } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (3.2)$$

В соотношение (3.2) входит тепло, полученное системой (Q_1), и тепло, отдаваемое ею (Q_2). Для получения более общего выражения (3.2) преобразуем его так, чтобы система только получала некоторое количество теплоты Q_i . Отметим, что эти теплоты Q_i необходимо рассматривать как алгебраические величины, т. е. получаемое тепло Q_i положительно, отдаваемое системой внешнему телу Q_i – отрицательно. Поэтому вместо отдаваемого телом с температурой T_2 тепла Q_2 введем получаемое от этого тела тепло $Q'_2 = -Q_2$.

В этом случае соотношение (3.2) примет окончательно следующий вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) носит название *неравенства Клаузиуса*.

Отношение количества тепла, полученного системой от какого-либо тела, к температуре этого тела, называется *приведенным количеством теплоты*.

Неравенство Клаузиуса необходимо понимать следующим образом: если какая-то система совершает цикл, в ходе которого вступает в теплообмен с двумя телами, температуры которых постоянны, то сумма приведенных количеств тепла равна нулю, если цикл обратим, и меньше нуля, если цикл необратим.

Если система в ходе цикла вступает в теплообмен с несколькими телами N , причем от тела с температурой T_i получает количество теплоты Q_i , то, согласно (3.3), имеем

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (3.4)$$

Если в результате теплопередачи температура системы не остается постоянной, то, чтобы написать для этого случая выражение, аналогичное (3.4), необходимо каждый из процессов передачи Q_i разбить на элементарные процессы, настолько малые, чтобы передачу в ходе каждого из них элементарного количества теплоты ΔQ_i можно было считать происходящей при температуре T_i . В этом случае будем иметь

$$\sum_{\circ} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (3.5)$$

где индекс i означает в этом случае не номер тела, а номер одного из элементарных процессов; ΔQ означает количество теплоты, получаемое системой в ходе i -го элементарного процесса от одного из внешних тел. Значок \circ под знаком суммы указывает на то, что сумма должна быть взята по всему циклу.

Строгая запись (3.5) имеет вид

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (3.6)$$

где интеграл берется по всему циклу.

Рассмотрим какой-либо обратимый цикл и выделим на нем два произвольных состояния 1 и 2 (рис. 8). Эти состояния делят цикл на две ветви (a и b).

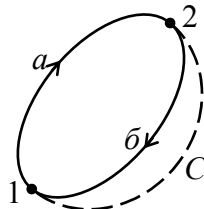


Рис. 8

Как следует из вышесказанного, для обратимого цикла сумма приведенных количеств теплоты, взятая по всему циклу, равна нулю

$$\sum_{\circ} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0. \quad (3.7)$$

Приведенная сумма (3.7) состоит из двух групп. В одну группу входит слагаемое, соответствующее ветви (а), а во вторую – ветви (б). Поэтому выражение (3.7) можно записать следующим образом:

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (a)}} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ (б)}} \frac{\Delta Q}{T} = 0. \quad (3.8)$$

Если изменить направление перехода на участке $1 \rightarrow 2$, то в силу обратимого процесса имеем (рис. 9)

$$\sum_{1 \rightarrow 2} \frac{\Delta Q}{T} = - \sum_{2 \rightarrow 1} \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.9)$$

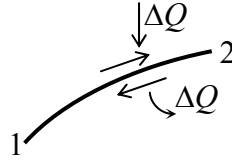


Рис. 9

Учитывая соотношение (3.9), (3.8) перепишем следующим образом:

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (a)}} \frac{\Delta Q}{T} - \sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (б)}} \frac{\Delta Q}{T} = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (a)}} \frac{\Delta Q}{T} = \sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (б)}} \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.10)$$

Поскольку исходный обратимый цикл был взят произвольно, соотношение (3.10) должно выполняться для любого обратимого цикла.

Таким образом, сумма приведенных количеств теплоты, полученных системой при обратимом переходе из одного (начального) состояния в другое (конечное), не зависит от формы пути, по которому совершается переход, а определяется начальным и конечным состояниями системы.

Независимость суммы $\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (\text{обр})}} \frac{\Delta Q}{T}$ от хода процесса, по которому совершается обратимый переход из состояния 1 в состояние 2, позволяет утверждать, что при обратимом процессе $\frac{\Delta Q}{T}$ представляет собой

приращение некоторой функции состояния. Эта функция называется *энтропией* S . Таким образом,

$$\left(\frac{\Delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = \Delta S. \quad (3.11)$$

Поскольку энтропия – функция состояния, то сумма приращений энтропии равна разности энтропии в конечном и начальном состояниях, т. е.

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (\text{обр})}} \frac{\Delta Q}{T} = \sum_{1 \rightarrow 2} \Delta S = S_2 - S_1. \quad (3.12)$$

Проинтегрировав соотношение (3.12), получим

$$\int_{\substack{1 \\ \text{обр}}}^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (3.13)$$

Выясним, в каком соотношении находятся сумма приведенных количеств теплоты и приращение энтропии при необратимом процессе. Рассмотрим цикл, состоящий из необратимой и обратимой ветвей (рис. 10).

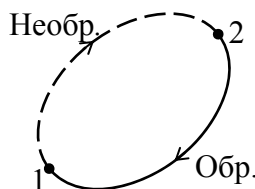


Рис. 10

Поскольку цикл в целом необратим, то сумма приведенных количеств теплоты, взятая по всему циклу, должна быть меньше нуля

$$\sum_{\circlearrowleft} \frac{\Delta Q}{T} < 0.$$

Отнеся эту сумму к разным ветвям, имеем

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ (\text{необр})}} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ (\text{обр})}} \frac{\Delta Q}{T} < 0. \quad (3.14)$$

Используя ранее изложенное, имеем

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{(необр)}}} \frac{\Delta Q}{T} + (S_1 - S_2) < 0 \text{ или } S_2 - S_1 > \sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{(необр)}}} \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.15)$$

Объединяя вышеизложенное, имеем

$$S_2 - S_1 \geq \sum_{1 \rightarrow 2} \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.16)$$

Если система изолирована от внешней среды в тепловом отношении, то $\Delta Q = 0$ и

$$S_2 - S_1 \geq 0.$$

Таким образом, энтропия изолированной системы возрастает при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах.

Энтропия, как было установлено Л. Больцманом, имеет статистическое толкование. Энтропия изолированной системы не может убывать. С другой стороны, изолированная система, предоставленная самой себе, будет переходить из менее вероятных состояний в более вероятные состояния.

Таким образом, энтропия и вероятность состояний изолированной системы ведут себя сходным образом: они могут либо возрастать, либо оставаться неизменными.

Л. Больцман доказал, что между энтропией и вероятностью существует следующая связь:

$$S = k \ln W, \quad (3.17)$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность системы, которая показывает число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние.

Рассмотрим конкретный пример изменения энтропии. Определим изменение энтропии льда массой $m = 1$ кг и температурой $T_1 = 243$ К при превращении его в пар при температуре $T_2 = 373$ К. Удельные теплоемкости льда и воды соответственно равны $C_{\text{л}} = 2,1 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К) и $C_{\text{в}} = 4,19 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К), удельная теплота плавления льда $\lambda = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг, удельная теплота парообразования воды $r = 2,26 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Изменение энтропии является аддитивной функцией, т. е. общее изменение энтропии сложного процесса равно сумме изменений энтропии составляющих этого процесса. В нашем случае

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4, \quad (3.18)$$

где ΔS_1 – изменение энтропии при нагревании льда до температуры плавления; ΔS_2 – изменение энтропии при плавлении льда; ΔS_3 – изменение энтропии при нагревании воды до температуры кипения; ΔS_4 – изменение энтропии при превращении воды в пар.

В общем случае изменение энтропии ΔS выражается формулой

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}.$$

При нагревании льда массой m на dT градусов $\delta Q = mC_{\text{л}}dT$, поэтому

$$\Delta S_1 = mC_{\text{л}} \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = mC_{\text{л}} \ln \frac{T_0}{T_1},$$

где T_0 – температура плавления льда ($T_0 = 273$ К).

Плавление льда происходит при постоянной температуре T_0 . Тогда изменение энтропии при плавлении льда будет равно

$$\Delta S_2 = \frac{m\lambda}{T_0}.$$

Изменение энтропии при нагревании воды от температуры T_0 до T_2 будет равно

$$\Delta S_3 = mC_{\text{в}} \ln \frac{T_2}{T_0}.$$

Изменение энтропии в процессе парообразования при постоянной температуре T_2 равно

$$\Delta S_4 = \frac{mr}{T_2}.$$

Общее изменение энтропии при превращении льда в пар

$$\Delta S = mC_{\text{л}} \ln \frac{T_0}{T_1} + \frac{m\lambda}{T_0} + mC_{\text{в}} \ln \frac{T_2}{T_0} + \frac{mr}{T_2}.$$

В нашем случае

$$\begin{aligned} \Delta S = & 1 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \ln \frac{273}{243} + \frac{1 \cdot 3,35 \cdot 10^5}{273} + 1 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \ln \frac{373}{273} + \\ & + \frac{1 \cdot 2,26 \cdot 10^6}{373} = 8,98 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Найдем выражение для энтропии идеального газа. Энтропия является аддитивной величиной, и поэтому энтропия произвольной массы m газа будет равна

$$S = \frac{m}{M} S_i .$$

Будем исходить из уравнения первого начала термодинамики для идеального газа, представив его в виде

$$\Delta Q_M = C_V dT + p dV_M .$$

Разделив последнее равенство на T , получим для обратимого процесса

$$dS_i = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV_i . \quad (3.19)$$

Поскольку согласно уравнению идеального газа $\frac{p}{T} = \frac{R}{V_i}$, то равенство (3.19) примет вид

$$dS_i = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV_i}{V_i} .$$

Взяв от dS_M неопределенный интеграл, получим

$$S_M = C_V \ln T + R \ln V_M + S_{0M}, \quad (3.20)$$

где S_{0M} – постоянная интегрирования.

Соотношение (3.20) дает выражение энтропии моля идеального газа в переменных T и V . С помощью уравнения состояния идеального газа можно перейти к выражению S_M в других переменных.

3.2. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста

Выражение (3.13) определяет разность энтропии в двух состояниях. Вальтер-Фридрих-Герман Нернст, изучая изменение энтропии химических реакций, доказал теорему, которая дает возможность определить значение энтропии в любом состоянии. Теорема Нернста (называемая иногда третьим началом термодинамики) формулируется следующим образом: *при стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю*, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (3.21)$$

Поскольку энтропия $S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}$, где $C_V dT$ – изменение внутренней энергии моля идеального газа, то при стремлении T к нулю теплоемкость вещества также стремится к нулю (причем быстрее, чем T).

Если известна теплоемкость тела как функция температуры, то энтропия может быть вычислена по формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_V(T) dT}{T}.$$

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

4.1. Распределение Максвелла по скоростям для молекул идеального газа. Опыт Штерна по экспериментальной проверке закона распределения молекул по скоростям

Молекулы газа движутся с разными как по величине, так и по направлению скоростями. Сказанное обусловлено соударениями между молекулами идеального газа. Отметим, что распределение молекул газа по направлениям равновероятно. Иначе обстоит дело с численными значениями скорости v молекул. Возможные значения v , заключенные в пределах от нуля до бесконечности, не равновероятны. При этом очень малые и очень большие по сравнению со средним значением скорости маловероятны. В действительности скорости молекул группируются в основном вблизи некоторого наиболее вероятного значения. Распределение молекул газа по скоростям описывается функцией распределения $f(v)$, которая равна

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{\Delta N_v}{\Delta v}, \quad (4.1)$$

где N – общее число молекул; ΔN_v – число молекул, скорости которых заключены в интервале от v до $v + \Delta v$.

Функция распределения была теоретически определена Д. К. Максвеллом и носит его имя. Вид этой функции

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (4.2)$$

где A – множитель, не зависящий от v ; m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана.

Основным свойством функции распределения является

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1, \quad (4.3)$$

которое представляет собой вероятность того, что скорость молекулы будет иметь одно из значений в пределах от 0 до ∞ .

Из соотношения (4.2) видно, что в показателе экспоненты стоит взятое со знаком $(-)$ отношение кинетической энергии молекулы $mv^2/2$, отвечающей рассматриваемой скорости v , к энергии теплового движения молекулы kT .

Графики функции распределения $f(v)$ в зависимости от температуры приведены на рис. 11. Отметим, что площади под кривыми распределения одинаковы и равны единице.

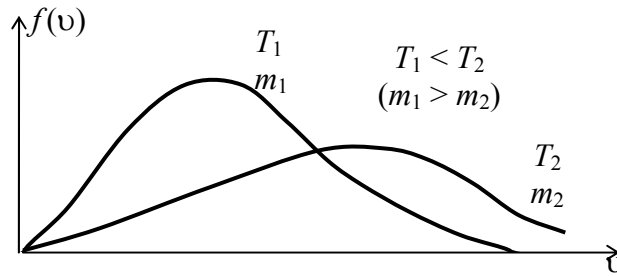


Рис. 11

Условие нормировки функции распределения (4.3) позволяет определить нормировочный множитель A . Вычисления дают для A значение $A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$. Отметим, что давление и объем газа на распределение молекул по скоростям не влияют.

Скорость, отвечающая максимуму функции распределения, является наиболее вероятной. Исследовав функцию распределения (4.2) на экстремум, найдем наиболее вероятную скорость v_B . Действительно,

$$\frac{df(v)}{dv} = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0.$$

Значения $v = 0$ и $v = \infty$ соответствуют минимуму функции $f(v)$.

Максимум функции распределения имеет место при

$$v = v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (4.4)$$

Средняя арифметическая скорость молекул определяется из соотношения

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv, \quad (4.5)$$

что после подстановки $f(v)$ и вычисления интеграла

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (4.6)$$

Аналогичным образом для среднего значения квадрата скорости \bar{v}^2 получается выражение

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv,$$

которое после вычисления дает

$$\bar{v}_{\text{кв.}}^2 = \frac{3kT}{m}, \quad v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (4.7)$$

где $v_{\text{ср. кв.}}$ – средняя квадратичная скорость.

В заключение отметим, что рассмотренный закон распределения молекул идеального газа по скоростям и все вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии.

Распределение Д. К. Максвелла экспериментально было проверено О. Штерном. Принципиальная схема опыта изображена на рис. 12.

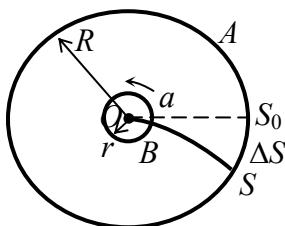


Рис. 12

Платиновая проволока O покрывалась тонким слоем серебра, которое испарялось при пропускании электрического тока. Цилиндр B с малым радиусом r имел узкую вертикальную щель a . Для устранения соударения атомов серебра с молекулами воздуха в установке создавался высокий вакуум. При неподвижной системе атомы серебра, проходя через щель a , осаждались на цилиндре A в точке S_0 . Затем оба цилиндра приводились в быстрое синхронное вращение с угловой скоростью ω . В этом случае след, оставляемый пучком атомов серебра, сместится на поверхности внешнего цилиндра на некоторую величину ΔS . Это происходит потому, что за время, пока атомы серебра пролетают зазор между цилиндрами, прибор успевает повернуться на некоторый угол $\Delta\phi$. При этом $\Delta S = R\Delta\phi$ ($r \ll R$).

Расстояние ΔS определяется величиной ω , геометрией прибора и скоростью атомов v . Если время пролета равно Δt , то

$$\Delta S = \omega R \Delta t. \quad (4.8)$$

Время пролета можно положить равным

$$\Delta t = \frac{R}{v}.$$

Поэтому искомая скорость v атомов серебра равна

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta S}.$$

Опыты показали, что полученные экспериментально значения скорости хорошо согласуются с требованиями теории Максвелла. След S при вращении системы размыт, и профиль этого следа экспериментально подтверждает распределение атомов серебра по скоростям согласно теории Максвелла.

4.2. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

Атмосферное давление на произвольной высоте h обусловлено силой тяжести воздуха вышележащих слоев. Поскольку газ атмосферы сжимается, то зависимость давления от высоты будет иметь более сложный характер, чем линейный, как это имеет место для жидкостей.

Пусть давление на высоте h равно p . Тогда давление на высоте $h + dh$ будет равно $p + dp$ (см. рис. 13).

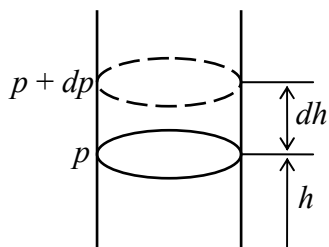


Рис. 13

Причем если $dh > 0$, то $dp < 0$, потому что вес вышележащих слоев убывает. Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра с площадью основания, равной единице, и высотой dh

$$p - (p + dp) = \rho g dh.$$

Для малого значения dh плотность газа в рассматриваемом объеме постоянна ($\rho = \text{const}$). При условиях, близких к нормальным, газы,

входящие в атмосферу, можно считать идеальными. Поэтому плотность ρ определим из уравнения состояния идеального газа

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}. \quad (4.9)$$

С учетом написанного имеем

$$dp = -\frac{pMg}{RT}dh \text{ или } \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dh. \quad (4.10)$$

После интегрирования (4.10) получим

$$\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C.$$

Постоянную интегрирования C определим из граничных условий, т. е. при $h = 0$ $C = p_0$. Таким образом, зависимость давления p атмосферы от высоты h имеет вид

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (4.11)$$

или

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (4.12)$$

отношение M/R заменено отношением m/k (с учетом постоянной Авогадро); m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана.

Соотношение (4.12) называется *барометрической формулой*, которая описывает изменение давления газа с высотой. На рис. 14 изображены две кривые соотношения (4.11), которые соответствуют разным M (при постоянной T) или разным T (при одинаковой M).

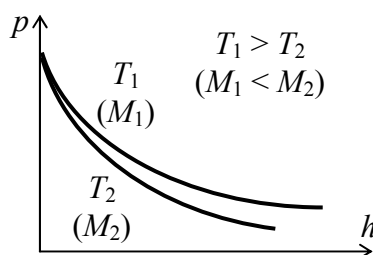


Рис. 14

Поскольку давление идеального газа равно

$$p = nkT,$$

то, воспользовавшись равенством (4.12), получим закон изменения с высотой числа молекул в единице объема

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (4.13)$$

Из соотношения (4.13) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает и обращается в нуль при $T = 0$ (рис. 15). В этом случае тепловое движение прекращается, и под влиянием притяжения молекулы распределяются по земной поверхности.

В выражении (4.13) показатель экспоненты представляет собой отношение потенциальной энергии молекулы к ее тепловой энергии.

В более общем виде формулу (4.13) можно записать следующим образом:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}, \quad (4.14)$$

где n – число молекул в единице объема в тех точках пространства, где потенциальная энергия молекулы равна E_p ; n_0 – число молекул в единице объема в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна нулю.

Рис. 15 иллюстрирует распределение (4.14) для разных температур газа.

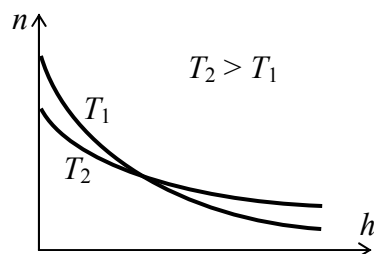


Рис. 15

Л. Больцман показал, что соотношение (4.14) справедливо не только в потенциальном поле сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил. В соответствии с этим соотношение (4.14) называется *распределением Больцмана*.

Отметим, что из закона Максвелла (4.2) можно получить распределение частиц по значениям кинетической энергии, а закон Больцмана (4.14) дает распределение частиц по значениям потенциальной энергии.

4.3. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега

Молекулы газа имеют конечные размеры и поэтому при хаотическом тепловом движении испытывают соударения между собой. Путь, проходимый молекулой между двумя последовательными соударениями, называется *длиной свободного пробега*. Длина свободного пробега молекул непрерывно изменяется, и поэтому следует говорить о средней длине свободного пробега $\bar{\lambda}$. Очевидно, что для определения $\bar{\lambda}$ необходимо разделить весь путь, пройденный молекулой за секунду и численно равный ее средней скорости \bar{v} , на среднее число столкновений \bar{z} , испытываемых молекулой за секунду,

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}. \quad (4.15)$$

Рассчитаем среднее число соударений, которое испытывает молекула диаметром d при своем движении в однородном газе за единицу времени. Для упрощения решения задачи будем считать, что все остальные молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны, а рассматриваемая молекула движется со скоростью, равной средней арифметической скорости \bar{v} . В этом случае движущаяся молекула сталкивается только с теми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра диаметром d . В этом случае среднее число столкновений \bar{z} за секунду равно числу молекул N в объеме ломаного цилиндра

$$\bar{z} = n_0 V = \pi d^2 n_0 \bar{v}, \quad (4.16)$$

где n_0 – число молекул в единице объема.

В действительности все молекулы газа движутся, и возможность соударения двух частиц зависит от относительной скорости. Поэтому в соотношении (4.16) должна входить средняя относительная скорость молекул $\bar{v}_{\text{отн}}$. В случае распределения молекул по скоростям по закону Максвелла средняя относительная скорость двух молекул однородного газа равна

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2} \bar{v}. \quad (4.17)$$

Таким образом, среднее число соударений в единицу времени будет равно

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 n_0 \bar{v}. \quad (4.18)$$

Получим, что средняя длина свободного пробега молекул однородного газа будет равна

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}. \quad (4.19)$$

Т. к. n_0 пропорционально давлению p , а давление пропорционально плотности газа ρ , то, согласно соотношению (4.19), средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению газа или его плотности. Поэтому

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (4.20)$$

В соотношении (4.19) предполагается, что соударяющиеся молекулы подобны твердым шарикам диаметром d . В действительности каждая молекула представляет собой систему ядер и электронов и поэтому характеризуется некоторым «эффективным» диаметром d и «эффективным» поперечным сечением πd^2 . Эффективное поперечное сечение молекул зависит от характера сил взаимодействия между ними. При увеличении скоростей движения молекул, т. е. при повышении температуры газа, эффективное поперечное сечение молекул уменьшается.

Зависимость средней длины свободного пробега $\bar{\lambda}$ от температуры T выражается формулой Сезерлэнда

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0 \frac{T}{C + T},$$

где $\bar{\lambda}_0$ – значение средней длины свободного пробега согласно выражению (4.19); C – постоянная величина, определяемая опытным путем.

Определим \bar{z} и $\bar{\lambda}$ для газа, находящегося при нормальных условиях. Положим, что $d = 0,4 \cdot 10^{-9}$ м, $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³; $\bar{v} = 5 \cdot 10^2$ м/с. Тогда

$$\bar{z} = \sqrt{2} \cdot 3,14 (0,4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25} \cdot 5 \cdot 10^2 \approx 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

$$\bar{\lambda} = \frac{5 \cdot 10^2}{10^{10}} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

5.1. Сила и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Наличие поверхностного натяжения у жидкостей, а также способность твердых тел сопротивляться растяжению приводят к выводу о том, что между молекулами вещества в любом агрегатном состоянии действуют силы взаимного притяжения. Относительно малая сжимаемость сильно уплотненных газов, а также способность жидких и твердых тел сопротивляться сжатию указывают на то, что между молекулами действуют также и силы взаимного отталкивания. Эти силы между молекулами вещества действуют одновременно, а их величина зависит от расстояния между молекулами. На очень близких расстояниях преобладают силы отталкивания \vec{F}_1 , на более далеких – силы взаимного притяжения \vec{F}_2 . Силы притяжения в основном обусловлены взаимодействием наведенных дипольных моментов молекул. Эти силы зависят от расстояния r между молекулами, пропорциональны r^{-7} и носят короткодействующий характер. На расстояниях больше 10^{-9} м эти силы практически равны нулю. Силы отталкивания пропорциональны r^{-9} .

На рис. 16 представлен характер зависимости сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами. Сила отталкивания – положительная, а сила притяжения – отрицательная. Результирующая сила $\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$. При $r = r_0$ силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 взаимно уравновешиваются, и результирующая сила $\vec{F} = 0$. Если $r > r_0$, то преобладают силы взаимного притяжения, если $r < r_0$ – преобладают силы отталкивания. Величина r_0 – это равновесное расстояние между молекулами, на котором они находились бы при отсутствии теплового движения.

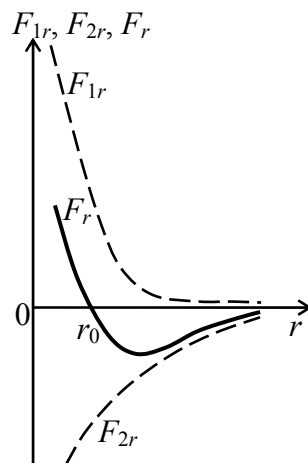


Рис. 16

Определим взаимную потенциальную энергию $W_{\text{п}}$ двух молекул. Элементарная работа dA , совершаемая результирующей силой \vec{F} межмолекулярного взаимодействия при увеличении расстояния между молекулами на dr , равна

$$dA = \vec{F}d\vec{r} = F_r dr. \quad (5.1)$$

Величина этой работы равна уменьшению взаимной потенциальной энергии молекул

$$dA = -dW_{\text{п}}. \quad (5.2)$$

Поэтому

$$dW_{\text{п}} = -F_r dr. \quad (5.3)$$

После интегрирования выражения (5.3) по r от r до ∞ получим

$$W_{\text{п}} = \int_r^{\infty} F_r dr. \quad (5.4)$$

При получении выражения (5.4) учтено, что при бесконечном расстоянии между молекулами $W_{\infty} = 0$.

При $r > r_0$ взаимная потенциальная энергия отрицательна, т. к. $F_r < 0$. При $r = r_0$

$$\frac{dW_{\text{п}}}{dr} = -F_r(0) = 0$$

и $W_{\text{п}}$ достигает минимума. При $r < r_0$ потенциальная энергия увеличивается и становится положительной. Характер зависимости взаимной потенциальной энергии двух молекул от расстояния между ними приведен на рис. 17.

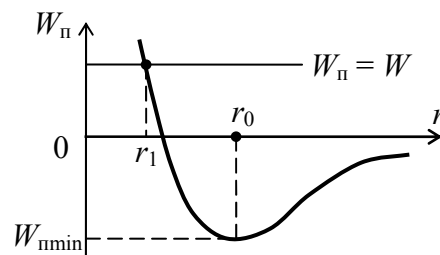


Рис. 17

Минимальное значение $W_{\text{п}}$ определяет возможные агрегатные состояния вещества. Так, если $|W_{\text{пmin}}| \ll kT$ (kT – удвоенная средняя

энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы), то вещество находится в газообразном состоянии. При $|W_{\text{п min}}| \gg kT$ вещество находится в твердом состоянии. И условие $|W_{\text{п min}}| \approx kT$ соответствует жидкому состоянию.

Основное отличие реального газа от идеального заключается в том, что молекулы реального газа, как следует из вышеизложенного, взаимодействуют между собой и, кроме того, каждая из них занимает объем $\bar{v} = \frac{1}{6} \pi d^3$ (d – эффективный диаметр молекулы). Учет этих отличий позволил Ван-дер-Ваальсу получить уравнение для реальных газов, когда давление газа достаточно высокое, а температуры газа низкие. Это уравнение для моля газа имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V_i^2} \right) (V_i - b) = RT, \quad (5.5)$$

где p – давление газа на стенки сосуда; a и b – поправки Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем; $V_{\text{м}}$ – объем, занимаемый молем газа.

Поправка b определяет ту часть объема, которая недоступна для движения молекул вследствие их конечных размеров. Величина этой поправки в четыре раза больше собственного объема всех $N_{\text{А}}$ молекул одного моля газа ($N_{\text{А}}$ – постоянная Авогадро)

$$b = 4N_{\text{А}} \bar{v}. \quad (5.6)$$

Докажем это соотношение, выбрав сферу радиуса d , центр которой совпадает с центром любой молекулы. Внутри этой сферы не могут находиться центры других молекул. Объем этой сферы в восемь раз больше объема молекулы

$$V = \frac{4}{3} \pi d^3 = 8\bar{v}.$$

При сравнительно низких давлениях соударяются две молекулы. Поэтому в пересчете на одну молекулу «запрещенный» объем равен $0,5V = 4\bar{v}$.

Если объем измеряется в м^3 , то коэффициент b измеряется в $\text{м}^3/\text{моль}$. Величина b зависит от эффективного диаметра молекул, т. е. от химической природы газа.

Величина a/V_i^2 дает внутреннее давление p_i , обусловленное взаимным притяжением молекул друг к другу. Если бы взаимодействие

между молекулами вдруг прекратилось, то для того, чтобы удержать газ в пределах того же объема, понадобилось бы увеличить внешнее давление на величину, равную внутреннему давлению p_i .

Если давление измеряется в Па, а объем V_M – в м³/моль, то коэффициент a измеряется в Па · м⁶/моль².

Для произвольной массы m газа объем

$$V = \frac{m}{M} V_i .$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы m газа получим, умножив (5.5) на число молей $\nu = \frac{m}{M}$ и заменив $\frac{m}{M} V_i$ через V

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (5.7)$$

где V – объем массы газа.

5.2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Изотермы реальных газов. Фазы вещества. Фазовые диаграммы состояния вещества. Тройная точка

Уравнение Ван-дер-Ваальса (5.5) можно привести к виду

$$pV_i^3 - (pb + RT)V_i^2 + aV_i - ab = 0, \quad (5.8)$$

который представляет собой кубическое уравнение относительно V_M .

Графически полученное уравнение для разных температур иллюстрирует рис. 18.

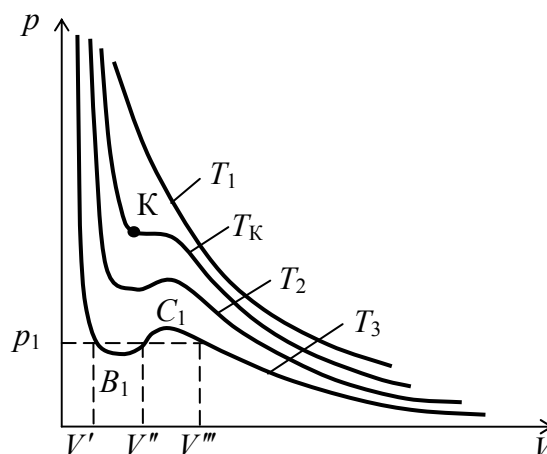


Рис. 18

Представленные кривые – изотермы Ван-дер-Ваальса – оказываются довольно своеобразными: при низких температурах они имеют волнообразные участки S-образной формы, при некоторой температуре T_K на изотерме только точка перегиба К, при высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса похожи на изотермы идеального газа. Представленные изотермы Ван-дер-Ваальса отвечают температурам $T_1 > T_K > T_2 > T_3$. Кубическое уравнение (5.8) может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный корень и два мнимых. Первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах (три значения объема газа V' , V'' и V''' отвечают одному значению давления p_1), а второму случаю – изотермы при высоких температурах. На приведенном рисунке это имеет место при температуре T_1 .

Температура T_K называется *критической*. Если повышать температуру, то точки, соответствующие решениям уравнения V' , V'' и V''' , все больше сближаются, сливаясь при критической температуре в одну точку. В точке перегиба $\frac{dp}{dV} = 0$ и $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$. Воспользуемся этим фактом для определения критических параметров $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$. Уравнение (5.5) относительно p имеет вид

$$p = \frac{RT}{V_i - b} - \frac{a}{V_i^2}. \quad (5.9)$$

Дифференцирование этого выражения по V_m дает

$$\frac{dp}{dV_i} = -\frac{RT}{(V_i - b)^2} + \frac{2a}{V_i^3}; \quad \frac{d^2p}{dV_i^2} = \frac{2RT}{(V_i - b)^3} - \frac{6a}{V_i^4}.$$

В критической точке ($T = T_{кр}$, $V_m = V_{м кр}$) эти выражения обращаются в нуль

$$-\frac{RT_{кр}}{(V_{м кр} - b)^2} + \frac{2a}{V_{м кр}^3} = 0; \quad \frac{2RT_{кр}}{(V_{м кр} - b)^3} - \frac{6a}{V_{м кр}^4} = 0.$$

Уравнение (5.9) для критического состояния

$$p_{кр} = \frac{RT_{кр}}{V_{м кр} - b} - \frac{a}{V_{м кр}^2}.$$

Таким образом, имеем три уравнения с неизвестными $p_{кр}$, $V_{м кр}$, $T_{кр}$. Решение этой системы уравнений дает

$$V_{\text{м кр}} = 3b; p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}; T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}. \quad (5.10)$$

Таким образом, зная критические параметры $p_{\text{кр}}$, $V_{\text{м кр}}$, $T_{\text{кр}}$, можно определить значения поправок a и b Ван-дер-Ваальса.

Для того чтобы получить изотерму опытным путем, нужно взять вещество в газообразном состоянии, поместить его в цилиндр с перемещающимся поршнем и медленно сжимать, делая одновременные отсчеты давления и объема, а также поддерживая постоянную температуру вещества.

На рис. 19 представлено семейство экспериментальных изотерм для одного моля углекислого газа.

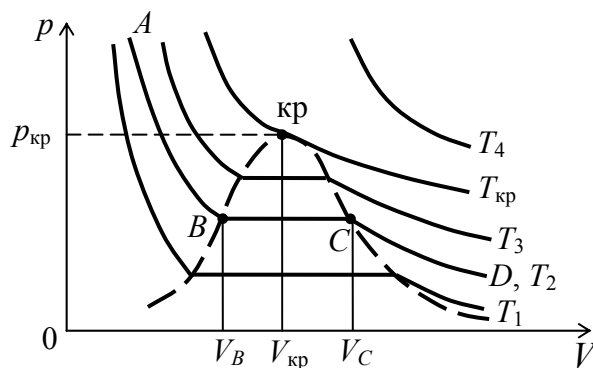


Рис. 19

Для температур, меньших $T_{\text{кр}} = 340 \text{ К}$, на каждой изотерме имеется горизонтальный участок BC , вдоль которого давление p остается постоянным при изменении молярного объема от V_B до V_C . Величины температур $T_1 < T_2 < T_3 < T_{\text{кр}} < T_4$. Длина участка BC уменьшается при увеличении температуры. При критической температуре $T_{\text{кр}} = 340 \text{ К}$ объемы V_B и V_C совпадают. Любую докритическую изотерму ($T < T_{\text{кр}}$) можно разбить на три участка: AB , BC и CD . На участках AB и CD давление падает при увеличении объема V и состояние вещества хорошо описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Такой вид изотерм обусловлен тем, что на участке CD вещество находится в газообразном состоянии, а на участке AB – в жидком. На участке BC углекислота находится в двух агрегатных состояниях – частично в жидком, частично в газообразном, т. е. в двухфазном состоянии. Точка C соответствует началу процесса конденсации при изотермическом сжатии, а точка B – концу процесса конденсации. При обратном процессе изотермического расширения системы в точке B начинается процесс ис-

парения жидкости, а в точке C он заканчивается и вся жидкость обращается в газ.

Если нанести на pV -диаграмму точки B и C при различных температурах, то получим две пограничные кривые B -кр и C -кр, смыкающиеся в критической точке $кр$ (на рис. 19 представлена в виде штриховой линии). Линия B -кр отделяет однофазную область жидкого состояния вещества от двухфазной области жидкость – газ, а линия C -кр отделяет двухфазную область от однофазной области газообразного состояния.

На фазовой диаграмме критическая точка характеризуется тем, что в ней нет различия между жидким и газообразным состояниями вещества. В критическом состоянии скачок объема $\Delta V = V_C - V_B$, теплота парообразования ΔQ и коэффициент поверхностного натяжения равны нулю. Для изотерм при температуре выше критической горизонтальный участок BC фазового перехода отсутствует. Это значит, что газ (пар), находящийся при температуре выше критической, нельзя изотермическим сжатием перевести в жидкое состояние.

Сравнивая экспериментальные изотермы (см. рис. 19) с теоретическими изотермами Ван-дер-Ваальса (рис. 18), можно увидеть, что превращению газа в жидкость на экспериментальных изотермах соответствуют горизонтальные участки, а на изотермах Ван-дер-Ваальса – волнообразные участки S -образной формы. Если опыт проводить тщательно, исключив центры конденсации, то практически изотерму в газовом состоянии вещества можно довести до точки C_1 (переохлажденный газ). Аналогично при расширении жидкости изотерму в жидком состоянии можно довести до точки B_1 (перегретая жидкость) (см. рис. 18).

Участок B_1C_1 на опыте не может быть осуществлен в принципе (т. к. в этом случае имело бы место уменьшение давления при сжатии системы).

При изложении материала пользовались понятием фаза. Под *фазой* понимают совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии. Таким образом, влажный пар представляет собой двухфазную систему, одна фаза которой – кипящая жидкость, а другая – сухой насыщенный пар.

На практике может иметь место и трехфазная система. Например, в закрытом сосуде при температуре $273,15\text{ К}$ ($t = 0^\circ\text{C}$) система состоит из насыщенного пара, воды и кристаллов льда. Параметры состояния, в котором сосуществуют в равновесии три фазы, опреде-

ляют *тройную точку данного вещества*. Таким образом, возможны равновесные состояния газ – жидкость, газ – жидкость – твердое тело, газ – твердое тело. Кроме названных равновесий, возможно еще равновесие между жидкостью и твердым телом, а в некоторых случаях и между различными модификациями кристаллов. При переходе вещества из одной фазы в другую может поглощаться либо выделяться определенное количество теплоты, которое называется *теплотой фазового перехода*. Если в процессе превращения параметры состояния изменяются скачком на конечную величину ($\Delta V = V_2 - V_1$, ΔQ и др.), то имеет место *фазовый переход первого рода*. *Фазовые переходы второго рода* не сопровождаются выделением или поглощением теплоты ($\Delta Q = 0$).

Рассмотрим диаграмму состояния вещества в переменных p , T . Возьмем вещество в виде жидкости и находящегося с ней в равновесии насыщенного пара и, не изменяя объема, будем отнимать от него тепло. Этот процесс будет сопровождаться понижением температуры вещества и уменьшением давления. Поэтому точка, отражающая состояние вещества на диаграмме p , T , перемещается вниз по кривой испарения (рис. 20).

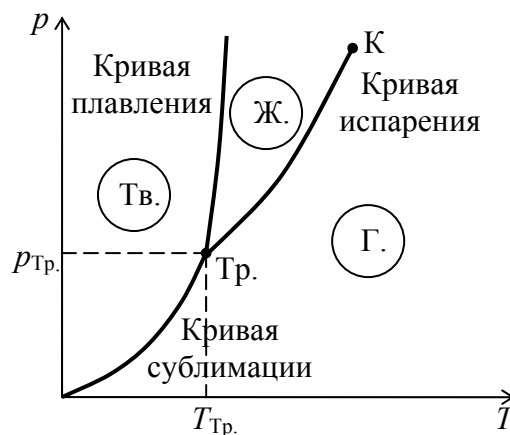


Рис. 20

Процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура кристаллизации вещества, отвечающая равновесному значению давления. Обозначим эту температуру $T_{\text{Тр}}$. Во время кристаллизации температура и давление остаются неизменными. Отводимое при этом тепло представляет собой тепло, выделяющееся при кристаллизации.

Температура $T_{\text{Тр}}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{\text{Тр}}$ – значения температуры и давления, при которых могут на-

ходиться в равновесии три фазы вещества: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующая точка на диаграмме p, T называется *тройной точкой*.

По окончании процесса кристаллизации в равновесии будут находиться твердая и газообразная фазы. Если продолжать отнимать тепло, то температура снова начнет понижаться и приведет к уменьшению давления паров, находящихся в равновесии с кристаллической фазой. Точка, изображающая состояние системы, перемещается вниз по кривой сублимации.

Температура тройной точки есть температура, при которой плавится вещество, находясь под давлением $p_{\text{тр}}$. При других давлениях температура плавления будет иной. Связь между давлением и температурой плавления изображается кривой плавления, начинающейся в тройной точке. Таким образом, тройная точка оказывается лежащей на пересечении трех кривых, определяющих условия равновесия двух фаз: твердой и жидкой, жидкой и газообразной и твердой и газообразной.

Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость на три области. Слева от кривых сублимации и плавления лежит область твердой фазы, между кривыми плавления и испарения заключена область жидкого состояния и справа от кривых испарения и сублимации лежит область газообразного состояния вещества. Всякая точка, лежащая на одной из разграничивающих областей кривых, изображает состояние равновесия двух соответствующих фаз вещества.

Диаграмма состояния для каждого конкретного вещества строится на основе экспериментальных данных. Диаграмма состояния позволяет предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях.

5.3. Внутренняя энергия реального газа.

Эффект Джоуля – Томпсона

Молекулы реального газа находятся в постоянном хаотическом движении и взаимодействуют между собой. Взаимодействие между молекулами реального газа обуславливает их взаимную потенциальную энергию $W_{\text{п}}$, которая входит во внутреннюю энергию газа наряду с кинетической энергией движения молекул $W_{\text{к}}$

$$U = W_{\text{к}} + W_{\text{п}}.$$

Кинетическая энергия молекул, содержащихся в моле газа, как известно, равна $W_k = C_V T$, т. е. является функцией температуры. Взаимная потенциальная энергия молекул зависит от их среднего расстояния друг от друга. Поэтому W_p должна быть функцией объема газа V . Следовательно, внутренняя энергия реального газа является функцией температуры T и объема V .

При расширении газа совершается работа по преодолению сил притяжения между молекулами, которая идет на увеличение потенциальной энергии системы. Поэтому работа против внутренних сил, действующих между молекулами моля газа, определяется величиной

$$dA = p_i dV,$$

где p_i – внутреннее давление, равное в случае ван-дер-ваальсовского газа $\frac{a}{V_i^2}$. Поэтому

$$dW_i = p_i dV_i = \frac{a}{V_i^2} dV_i.$$

Интегрирование этого выражения дает для потенциальной энергии

$$W_i = \frac{a}{V_i} + \text{const}.$$

Значение постоянной интегрирования следует выбрать так, чтобы выражение для внутренней энергии W при возрастании объема до бесконечности переходило в выражение для внутренней энергии идеального газа. Исходя из этого $C = 0$. Тогда внутренняя энергия моля реального газа равна

$$U_i = C_V T - \frac{a}{V_i}, \quad (5.11)$$

откуда следует, что внутренняя энергия растет как при повышении температуры, так и при увеличении объема.

Если газ будет расширяться или сжиматься без теплообмена с окружающей средой и без совершения внешней работы, то, согласно первому началу термодинамики, его внутренняя энергия должна оставаться постоянной. При этом должно соблюдаться условие

$$dU_i = C_V dT + \frac{a}{V_i^2} dV = 0,$$

откуда следует, что dT и dV имеют разные знаки.

Следовательно, при расширении в этом случае газ должен охлаждаться, а при сжатии – нагреваться.

Пропуская газ по теплоизолированной трубке с пористой перегородкой, Дж. Джоуль и В. Томпсон обнаружили, что при адиабатическом расширении газа, проходящего через перегородку, его температура изменяется. В зависимости от начальных давления и температуры изменение температуры имеет определенный знак. Если температура газа понижается ($\Delta T < 0$), эффект Джоуля – Томпсона считается положительным, если же газ при прохождении через пористую перегородку нагревается ($\Delta T > 0$), эффект считается отрицательным.

Рассмотрим явление более подробно. На рис. 21 приведена принципиальная схема опыта. На пористой перегородке происходит перепад давления от большого значения p_1 до малого значения p_2 .

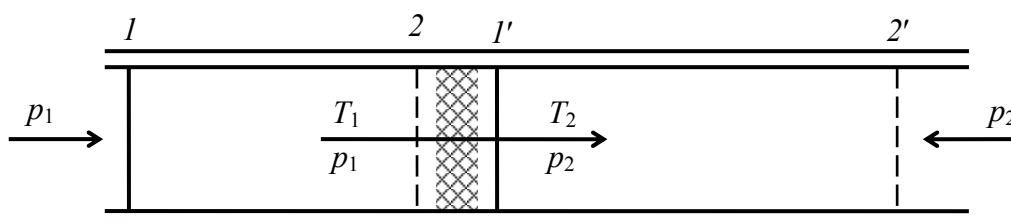


Рис. 21

Выделим мысленно часть газа, ограниченную сечениями 1 и 2. По мере движения газа по трубке эти сечения перемещаются. Пусть через некоторое время они окажутся в положениях 1' и 2'. Напишем для выделенной порции газа уравнение первого начала термодинамики (процесс адиабатический)

$$U_2 - U_1 = A'. \quad (5.12)$$

Работу A' над данной порцией газа совершает граничащий с ней газ. Величина этой работы равна

$$A' = p_1 S l_1 - p_2 S l_2.$$

Величины $S l_1 = V_1$ и $S l_2 = V_2$ – объемы газа до расширения и после расширения соответственно. Поэтому

$$A' = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Подставив это выражение в (5.12), получим

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (5.13)$$

Таким образом, в эффекте Джоуля – Томпсона сохраняется величина $U + pT$, которую называют теплосодержанием, или *энтальпией*.

Проведем расчет соотношения (5.13) для моля газа. После расширения газ занимает больший объем и его с достаточной степенью точности можно считать идеальным. Поэтому $p_2V_2 = RT_2$, а $U_2 = C_V T_2$. Используя уравнение (5.5), получим

$$p_1 V_1 = \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V^2} \right) V_1, \text{ а } U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}.$$

Подставив приведенные соотношения в (5.13), получим

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + RT_2.$$

Слагаемое $\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b}$ можно записать в виде

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b}.$$

С учетом написанного имеем

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (5.14)$$

Знак ΔT определяется знаком, стоящим в скобках. Нулевой эффект ($\Delta T = 0$) имеет место при условии

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0. \quad (5.15)$$

Уравнению (5.15) соответствует на плоскости (V_1, T_1) кривая, представленная на рис. 22.

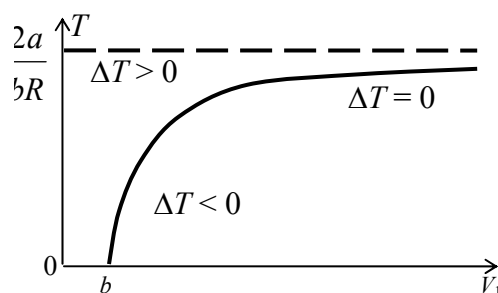


Рис. 22

Точки этой кривой определяют значения T_1 и V_1 , при которых $\Delta T = 0$. Точки, лежащие выше кривой, определяют T_1 и V_1 , при которых $\Delta T > 0$ (эффект отрицательный), а точки, лежащие ниже кривой, определяют T_1 и V_1 , при которых эффект положительный ($\Delta T < 0$). Кривая, описываемая уравнением (5.15), называется кривой инверсии. Положительный эффект Джоуля – Томпсона используется в машинах Дьюарда – Линда для получения низких температур и сжижения газов.

6. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

При хаотическом движении молекулы вещества переходят из одних точек пространства в другие, перенося присущую им массу, энергию и импульс. Это приводит к возникновению ряда процессов, объединяемых под общим названием *явления переноса*. К явлениям переноса относятся: диффузия (обусловленная переносом массы), теплопроводность (обусловленная переносом энергии) и внутреннее трение или вязкость (обусловленная переносом количества движения).

Рассмотрим каждое из этих явлений отдельно.

6.1. Диффузия в газах. Закон Фика

Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное взаимное проникновение и перемешивание частиц двух или более различных сортов вещества в изолированной системе. Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему с концентрациями n_1 и n_2 . При этом $n = n_1 + n_2$ (n – общая концентрация молекул газа). Отметим, что давление смеси равно сумме парциальных давлений компонент

$$p = \sum_{i=1}^2 p_i = \sum_{i=1}^2 n_i kT = nkT.$$

Если концентрация газовых компонент в различных точках пространства будет неодинакова, то вследствие теплового движения молекул будет происходить процесс выравнивания концентраций. Экспериментально установлено, что масса вещества dM , переносимая при диффузии за время dt через малую площадку dS , расположенную перпендикулярно направлению (ось x) переноса, прямо пропорциональна градиенту плотности dp/dx или градиенту концентрации разных сортов частиц, площадке dS и времени dt переноса

$$dM_i = -D_i \frac{d\rho_i}{dx} dS dt, \quad (6.1)$$

где D_i – коэффициент диффузии для частиц смеси или коэффициент самодиффузии в однокомпонентном веществе; ρ_i – плотность частиц сорта i .

Равенство (6.1) представляет собой закон Фика. Знак (–) означает, что направление переноса вещества обратно градиенту концентрации. В системе СИ коэффициент диффузии измеряется в $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Получим уравнение диффузии, основываясь на молекулярно-кинетических представлениях. Будем рассматривать двухкомпонентную систему с градиентом обеих концентраций вдоль направления x (рис. 23). Для упрощения расчетов будет считать, что молекулы обеих компонент мало отличаются по массе ($m_1 \approx m_2 \approx m$) и имеют практически одинаковые сечения ($\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$). В этом случае молекулы обеих компонент будут иметь одинаковую среднюю скорость теплового движения \bar{v} , а средняя длина свободного пробега тоже одинакова и равна

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\sigma n}.$$

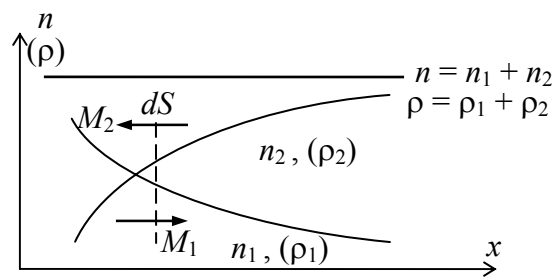


Рис. 23

Каждая из молекул, пролетающих через площадку S , переносит присущую ей массу m . Обозначим количество молекул, пролетающих за секунду через dS в направлении x , через N' , а в противоположном направлении – через N'' . Тогда масса, переносимая за секунду в направлении x , равна

$$dM = (N' - N'')m. \quad (6.2)$$

Пересекающие площадку dS молекулы прилетают из сечений, отстоящих на среднюю длину свободного пробега. Тогда количество молекул, пролетающих в направлении оси x , будет определяться значением числа молекул в единице объема n' , отвечающим сечению с координатой $x - \lambda$, а число молекул, летящих в противоположном направлении, – значением n'' , отвечающим сечению с координатой $x + \lambda$.

Таким образом, числа N' и N'' определяются выражением

$$N = \frac{1}{6} n \bar{v} dS,$$

где для N' должно быть взято $n' = n(x - \lambda)$, а для N'' – число $n'' = n(x + \lambda)$.

Подставляя значения N' и N'' в (6.2), получим

$$dM = -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{d\rho}{dx} dS, \quad (6.3)$$

где $\frac{d\rho}{dx} = m \frac{dn}{dx} = \frac{d(mn)}{dx}$.

Таким образом, газокинетическое выражение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda,$$

где \bar{v} – средняя скорость теплового движения молекул.

6.2. Теплопроводность в газах. Закон Фурье

Пусть в некотором объеме газа температура T убывает в направлении Ox (рис. 24).

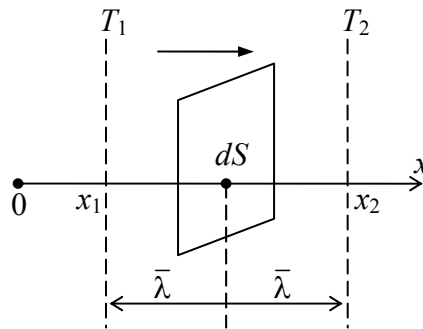


Рис. 24

В этом случае в одной области среды кинетическая энергия молекул больше, чем в другой. Если $T_1 > T_2$, то с течением времени вследствие хаотического движения и столкновения молекул имеет место процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул и через выделенную элементарную площадку dS , расположенную перпендикулярно оси Ox , происходит перенос теплоты δQ . Опыт показывает, что количество теплоты dQ , передаваемое посредством теплопроводности через площадку dS , пропорционально площадке dS , времени dt и градиенту температуры dT/dx в точке расположения площадки dS

$$dQ = -\alpha \frac{dT}{dx} dS dt. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.4) представляет собой закон Фурье. В равенстве (6.4) α – коэффициент теплопроводности среды, измеряемый в единицах $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Знак минус в равенстве (6.4) указывает, что направление потока теплоты противоположно градиенту температуры. Это означает, что тепловая энергия переносится в направлении убывания температуры.

Газокинетическое выражение для коэффициента теплопроводности имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \rho c_V, \quad (6.5)$$

где $\bar{\lambda}$ – длина свободного пробега молекул газа; \bar{v} – средняя скорость теплового движения молекул; ρ – плотность газа; c_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Поскольку $\bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}$, а $\rho \sim p$, то произведение $\bar{\lambda} \rho$ не зависит от давления. Поэтому коэффициент теплопроводности α не зависит от давления газа. Опыт подтверждает этот вывод.

6.3. Внутреннее трение в газах. Закон Ньютона

Пусть в ламинарном потоке скорость газа убывает в направлении $0x$ (рис. 25).

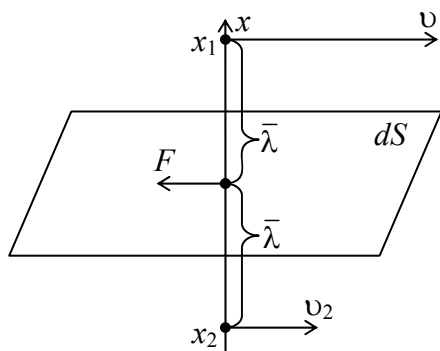


Рис. 25

Выделим плоскую площадку dS , по которой соприкасаются два слоя газа, имеющие скорости v_1 и v_2 упорядоченного движения на расстоянии $\bar{\lambda}$ от этой плоскости. На хаотическое движение молекул накладывается скорость потока v , ввиду чего молекулы верхнего слоя

обладают бóльшим импульсом, чем молекулы нижнего слоя: $m v_1 > m v_2$, где m – масса молекулы газа. В процессе хаотического движения молекулы верхнего слоя будут переносить свой импульс в нижний слой, увеличивая тем самым его скорость; в свою очередь, молекулы нижнего слоя будут переносить свой импульс в верхний слой, уменьшая тем самым его скорость. В результате между слоями возникнет внутреннее трение, сила которого будет действовать вдоль площадки dS параллельно скорости потока.

Сила внутреннего трения между слоями текущей среды пропорциональна градиенту скорости dv/dx упорядоченного движения среды и площади поверхности соприкасающихся слоев

$$dF_{\tau} = \eta \frac{dv}{dx} dS, \quad (6.6)$$

где η – коэффициент динамической вязкости.

Соотношение (6.6) представляет собой закон Ньютона для вязкости.

Газокинетическое выражение для коэффициента внутреннего трения имеет вид

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \rho, \quad (6.7)$$

где $\bar{\lambda}$ – длина свободного пробега молекулы газа; \bar{v} – средняя скорость теплового движения молекул; ρ – плотность газа.

СОДЕРЖАНИЕ

1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА	3
1.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.....	3
1.2. Закон равномерного распределения энергии молекулы по степеням свободы движения. Внутренняя энергия идеального газа.....	6
1.3. Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа.....	8
1.4. Теплоемкость вещества. Классическая теория теплоемкости идеального газа и ее трудности.....	9
2. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС	15
2.1. Уравнение Пуассона.....	15
2.2. Политропические процессы.....	16
2.3. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах.....	17
2.4. Обратимые и необратимые термодинамические процессы. Круговой процесс, его КПД. Цикл Карно, теорема Карно.....	19
3. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ	24
3.1. Приведенное количество теплоты. Энтропия. Примеры расчета изменения энтропии. Статистическое истолкование второго начала термодинамики.....	24
3.2. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста.....	31
4. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА	33
4.1. Распределение Максвелла по скоростям для молекул идеального газа. Опыт Штерна по экспериментальной проверке закона распределения молекул по скоростям.....	33
4.2. Барометрическая формула. Распределение Больцмана.....	36
4.3. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега.....	39
5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ	41
5.1. Сила и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	41
5.2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Изотермы реальных газов. Фазы вещества. Фазовые диаграммы состояния вещества. Тройная точка.....	44
5.3. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля – Томпсона.....	49
6. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ	54
6.1. Диффузия в газах. Закон Фика.....	54
6.2. Теплопроводность в газах. Закон Фурье.....	56
6.3. Внутреннее трение в газах. Закон Ньютона.....	57

Учебное электронное издание

Рудик Константин Иванович

ФИЗИКА

В 5 частях

Часть 2

Молекулярная физика и термодинамика

Редактор *О. А. Готовчик*

Корректор *О. А. Готовчик*

Компьютерная верстка *О. А. Готовчик*

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006. Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.