

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**В. В. Чаевский**

# **ФИЗИКА**

**В 5-ти частях**

## **Часть 2. Молекулярная физика и термодинамика**

**Тексты лекций  
для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»,  
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»**

Минск 2019

УДК 536.7(075.8)  
ББК 22.3я73  
Ч-14

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

**Рецензенты:**

доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики и методики преподавания физики  
УО «Белорусский государственный педагогический университет  
имени Максима Танка» *В. Р. Соболев*;  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры физики твердого тела  
Белорусского государственного университета *В. Г. Шепелевич*

**Чаевский, В. В.**

Ч-14 Физика. В 5 ч. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика :  
тексты лекций для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая  
технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04  
«Технология электрохимических производств» /  
В. В. Чаевский. – Минск : БГТУ, 2019. – 98 с.

В издании изложен материал лекций по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» курса физики для студентов химико-технологических специальностей очной формы обучения. Рассмотрены основные вопросы термодинамики, элементы кинетической теории газов, явления переноса, свойства реальных газов, основные характеристики твердых тел и реальных жидкостей.

УДК 536.7(075.8)  
ББК 22.3я73

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2019  
© Чаевский В. В., 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	4
Лекция № 1. Введение в термодинамику и молекулярную физику. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа .....	5
Лекция № 2. Первое начало термодинамики и его применение к исследованию равновесных процессов .....	21
Лекция № 3. Основы термодинамики. Термодинамические циклы. Второе и третье начала термодинамики ....	30
Лекция № 4. Статистические распределения в молекулярной физике .....	40
Лекция № 5. Явления переноса .....	50
Лекция № 6. Реальные газы.....	59
Лекция № 7. Свойства реальных газов .....	72
Лекция № 8. Конденсированное состояние вещества .....	79
Лекция № 9. Жидкое состояние вещества .....	91

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель электронных текстов лекций – оптимизация процесса обучения студентов, он предназначен для организации самостоятельной работы студентов химико-технологических специальностей, а также для подготовки к практическим и лабораторным занятиям при изучении раздела «Молекулярная физика и термодинамика» по дисциплине «Физика» в учреждениях высшего образования. Материал текстов лекций соответствует типовой программе «Физика», утвержденной Министерством образования Республики Беларусь для студентов технических УВО химико-технологических специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» и 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств».

Если раздел физики «Механика» занимается рассмотрением движений тел в целом, не учитывая их внутреннего строения, то «Молекулярно-кинетическая теория» и «Физика тепловых явлений» делают шаг «в глубь тел», они работают на «уровне» атомов и молекул – составных частей тела. Здесь изучают поведение и взаимодействие этих частиц, часто пренебрегая их конкретной структурой.

Главное внимание материалов текстов лекций сосредоточено на раскрытии физического смысла важнейших вопросов курса и на детальном рассмотрении некоторых вопросов, которые часто вызывают затруднения у студентов в процессе обучения. Электронное издание состоит из 9 лекций, в которых изложены практически в полном объеме основные понятия и законы второго раздела дисциплины «Физика» по восьми основным темам: «Молекулярно-кинетическая теория идеального газа», «Статистические распределения в молекулярной физике», «Первое начало термодинамики и ее применение к исследованию равновесных процессов», «Второе и третье начала термодинамики», «Явления переноса», «Реальные газы. Свойства реальных газов», «Конденсированное состояние вещества» и «Жидкое состояние вещества».

Автор благодарен коллективу кафедры физики БГТУ, работа в котором позволила ему реализовать данные тексты лекций.

# ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ФИЗИКУ. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1. Предмет и задачи молекулярной физики. Термодинамические параметры системы.
2. Уравнение состояния идеального газа. Законы идеального газа.
3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.
4. Скорости теплового движения молекул. Опыты Штерна.
5. Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы.
6. Средняя длина свободного пробега. Эффективный диаметр молекул газа.

## 1. Предмет и задачи молекулярной физики.

### Термодинамические параметры системы

*Молекулярная физика и термодинамика* – разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Для исследования физических свойств *макроскопических* (без конкретных предположений относительно их микроскопического устройства) систем, связанных с очень большим числом содержащихся в них атомов и молекул, применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: *статистический* (или *молекулярно-кинетический*) и *термодинамический*.

Статистический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий статистическими закономерностями и средними (усредненными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Этот метод лежит в основе молекулярной физики – раздела физики, изучающего строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из атомов, молекул или ионов, находящихся в непрерывном хаотическом движении и взаимодействующих друг с другом силами, имеющими электрическую природу.

Термодинамический метод – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими систему в целом (например, *давление, объем, температура*) при различных превращениях энергии, происходящих в системе, не учитывая при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

Этот метод лежит в основе термодинамики – раздела физики, изучающего общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

Термодинамика имеет дело с *термодинамической системой* – совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой).

Термодинамические системы, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются замкнутыми.

Основа термодинамического метода – определение состояния термодинамической системы. Состояние системы задается *термодинамическими параметрами (параметрами состояния)* – совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и объем.

## **2. Уравнение состояния идеального газа.**

### **Законы идеального газа**

Простейшей моделью молекулярно-кинетической теории является модель идеального газа.

*Идеальным газом* называется газ, молекулы которого являются материальными точками и взаимодействуют между собой и со стенками сосуда только во время упругих механических столкновений.

При этом считается, что молекулы идеального газа гораздо чаще сталкиваются между собой, чем со стенками сосуда.

Очевидно, что сформулированные выше требования выполняются для достаточно (но не очень сильно) разреженных газов,

молекулы которых не вступают в химические взаимодействия между собой.

Далее будем предполагать, что рассматриваемый газ находится в состоянии термодинамического равновесия со стенками сосуда, и взаимодействие его молекул со стенками описывается моделью упругих соударений с зеркальным отражением.

Таким образом, взаимодействие между молекулами идеального газа пренебрежимо мало, и все столкновения происходят по законам упругого удара, т. е. подчиняются законам механики Ньютона.

В молекулярно-кинетической теории используется понятие *количество вещества*, которое выражается в *молях*.

Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода  $^{12}\text{C}$  (молекула углерода состоит из одного атома).

Таким образом, в одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется *постоянной Авогадро*  $N_A$ :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Постоянная Авогадро – одна из важнейших постоянных в молекулярно-кинетической теории.

Количество вещества  $\nu$  определяется как отношение числа  $N$  частиц (молекул) вещества к постоянной Авогадро  $N_A$ :

$$\nu = N / N_A. \quad (1.1)$$

Масса одного моля вещества называется *молярной массой*  $M$  ( $\mu$ ).

Молярная масса равна произведению массы  $m_0$  одной молекулы данного вещества на постоянную Авогадро:

$$M = N_A m_0 \quad (1.2)$$

или

$$\mu = m / \nu. \quad (1.3)$$

Это масса одного моля вещества. Молярная масса выражается в килограммах на моль (кг/моль).

*Уравнением состояния термодинамической системы* называется уравнение, которое связывает термодинамические параметры (давление  $p$ , объем  $V$ , абсолютную температуру  $T$  и др.) термодинамической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, где каждая из переменных является функцией двух других:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.4)$$

Конкретный вид этой формулы зависит от физических свойств рассматриваемой термодинамической системы.

Если для данной системы внешние условия не изменяются и состояние системы с течением времени не меняется, то эта система находится в *термодинамическом равновесии*.

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*.

Обобщение многочисленных экспериментальных данных показывает, что большинство газов при комнатной температуре и давлении порядка одной атмосферы (при нормальных условиях) с достаточно высокой точностью могут быть описаны уравнением состояния, называемым *уравнением Клапейрона – Менделеева*:

$$pV = \nu RT, \quad (1.5)$$

где  $p$  – давление газа;  $V$  – занимаемый им объем;  $\nu$  – количество молей газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Подстановка выражения для количества вещества  $\nu$  (формула (1.3)) в уравнение Клапейрона – Менделеева (1.5) приводит его к окончательному виду:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (1.6)$$

Уравнение Клапейрона – Менделеева описывает равновесные состояния идеального газа. При наложении на систему дополнительных условий можно получить уравнения термодинамических процессов, и соответствующие им законы, которые имеют ограниченное применение и являются частными случаями допускаемых уравнением (1.5) термодинамических процессов.

Согласно *закону Бойля – Мариотта*, для неизменной массы газа при постоянной температуре давление газа меняется обратно пропорционально объему, занимаемому газом. Процесс, описываемый этим законом, называется *изотермическим* ( $T = \text{const}$ ), и его уравнение имеет вид

$$pV = \text{const}. \quad (1.7)$$

Кривая, изображающая зависимость между  $p$  и  $V$ , характеризующая свойства вещества при постоянной температуре, называется *изотермой* (рис. 1.1, а).



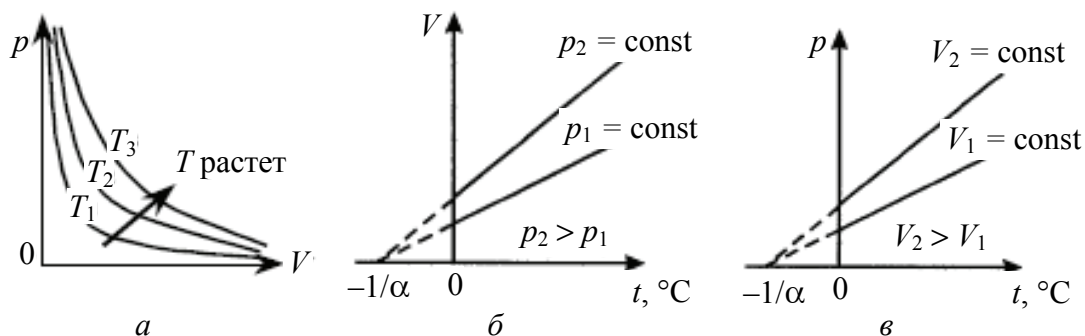


Рис. 1.1

Ж. Л. Гей-Люссак провел серию опытов для различных газов и установил, что при постоянном давлении и одинаковом количестве вещества расширение газов происходит одинаково при повышении температуры на одну и ту же величину:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (1.8)$$

где  $V_0$  – объем газа при  $t = 0^\circ\text{C}$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент расширения газа, который для идеального газа должен быть равен  $1/273,15$ .

Установленный закон описывает *изобарический* ( $p = \text{const}$ ) процесс:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (1.9)$$

Если оставлять неизменным объем газа, то происходящий при этом процесс называется *изохорическим* ( $V = \text{const}$ ) и описывается уравнением

$$\frac{p}{T} = \text{const}. \quad (1.10)$$

Этот опытный закон называется *законом Шарля*:

$$p = p_0(1 + \alpha t). \quad (1.11)$$

Процессы в идеальном газе, происходящие при постоянстве одного из параметров состояния (температуры, давления или объема), называются *изопроцессами*.

*Закон Авогадро*: моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объемы.

При нормальных условиях ( $T = T_0$ ,  $p = p_0$ ) этот объем  $V_\mu$  (*молярный объем*) равен:

$$V_\mu = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

### 3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Основные положения *молекулярно-кинетической теории* (МКТ) идеального газа заключаются в том, что:

- 1) атомы и молекулы рассматриваются как материальные точки, находящиеся в непрерывном хаотическом движении;
- 2) атомы и молекулы взаимодействуют между собой и со стенками сосуда только во время упругих столкновений;
- 3) все атомы и молекулы являются различимыми;
- 4) движение каждой частицы газа описывается законами классической механики.

Вещество состоит из мельчайших частиц – молекул. Все молекулы находятся в постоянном беспорядочном тепловом движении, при котором они обмениваются импульсами и энергией.

Покажем, что молекулярно-кинетическая теория позволяет получить для идеального газа закон Бойля – Мариотта и сделать вывод о связи кинетической энергии его молекул с температурой газа.

Рассмотрим сосуд в виде куба с ребром длиной  $L$ , а оси координат  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$  направим параллельно трем ребрам куба (рис. 1.2).

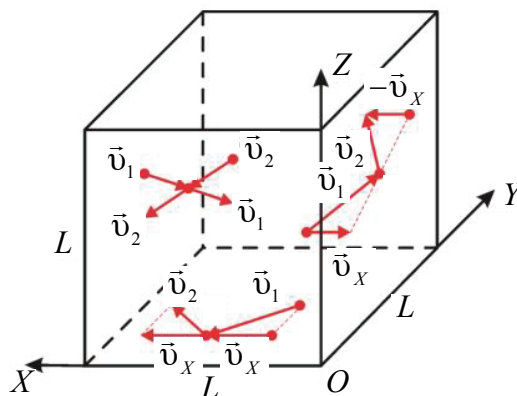


Рис. 1.2

Если молекула массой  $m_i$ , имеющая составляющую скорости  $v_{xi}$  (на рис. 1.2 индекс  $i$  при скоростях опущен) вдоль оси  $OX$ , сталкивается со стенкой сосуда, расположенной в плоскости  $YOZ$ , то этой стенке будем передан импульс:

$$p_{xi} = 2m_i v_{xi}. \quad (1.12)$$

Считая, что молекула, летящая вдоль оси  $OX$ , не испытывает соударений с другими молекулами газа, оценим промежуток времени  $\tau_{xi}$

между очередными соударениями этой молекулы со стенкой сосуда после ее отражения от противоположной его стенки:

$$\tau_{xi} = 2L / v_{xi}. \quad (1.13)$$

Полученное выражение применимо и для более общего случая, так как при упругом соударении рассматриваемой молекулы с другими стенками сосуда, например со стенкой, расположенной в плоскости  $XOZ$ , составляющая ее скорости вдоль оси  $OX$  не изменяется, а при упругом соударении двух одинаковых молекул происходит обмен их скоростями (см. рис. 1.2).

Тогда силу  $F_{xi}$  и давление  $p_{xi}$ , действующие со стороны рассматриваемой молекулы на стенку сосуда, расположенную в плоскости  $YOZ$ , можно рассчитать по следующим формулам:

$$F_{xi} = p_{xi} / \tau_{xi} = m_i v_{xi}^2 / L; \quad (1.14)$$

$$p_{xi} = F_{xi} / L^2 = m_i v_{xi}^2 / V, \quad (1.15)$$

где  $V = L^3$  – объем, занимаемый газом внутри сосуда.

Рассуждая аналогичным образом, величины давлений, действующих со стороны молекулы на стенки, лежащие в плоскостях  $XOZ$  и  $XOY$ , можно определить с помощью формул:

$$p_{yi} = m_i v_{yi}^2 / V; \quad (1.16)$$

$$p_{zi} = m_i v_{zi}^2 / V. \quad (1.17)$$

Предполагая газ изотропным, можно считать, что значения величин давлений на различные стенки сосуда в среднем одинаковы:

$$p_{xi} = p_{yi} = p_{zi} = p_i. \quad (1.18)$$

Тогда имеем:

$$3p_i = \frac{m_i(v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2)}{V} = \frac{m_i v_i^2}{V}, \quad (1.19)$$

где  $v_i^2$  – значение квадрата скорости  $i$ -й молекулы.

Выражение (1.19) позволяет получить зависимость между давлением и кинетической энергией  $E_{Ki}$  для  $i$ -й молекулы:

$$p_i V = \frac{m_i v_i^2}{3} = \frac{2}{3} E_{Ki}. \quad (1.20)$$

Для нахождения уравнения для полного давления  $p$  необходимо просуммировать выражение (1.20) по всем молекулам газа:

$$pV = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{3} = \frac{2}{3} E_{\Sigma}, \quad (1.21)$$

где  $N$  – полное число молекул;  $E_{\Sigma}$  – суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Если суммарная кинетическая энергия идеального газа постоянна:  $E_{\Sigma} = \text{const}$ , то на основании выражения (1.21) можно записать уравнение, полностью совпадающее с выражением (1.7), описывающим закон Бойля – Мариотта:

$$pV = \text{const}.$$

Сравнение выражения (1.21) с уравнением Клапейрона – Менделеева (1.5) позволяет сделать вывод, что для идеального газа *кинетическая энергия поступательного движения* его молекул пропорциональна абсолютной температуре этого газа:

$$E_{\Sigma} = \frac{3}{2} \nu RT \quad (1.22)$$

Для одного моля газа имеем:

$$E_{\text{моля}} = \frac{3}{2} RT. \quad (1.23)$$

Полученные выражения позволяют утверждать, что абсолютная температура идеального газа есть мера кинетической энергии поступательного движения его молекул. Поскольку у идеального газа отсутствует потенциальная энергия взаимодействия молекул между собой, то их суммарную кинетическую энергию можно считать равной внутренней энергии идеального газа.

Поэтому температура также является мерой внутренней энергии идеального газа в состоянии термодинамического равновесия.

Среднюю кинетическую энергию поступательного движения одной молекулы газа  $E_K = \langle E_{K_i} \rangle$  можно найти как отношение суммарной кинетической энергии молекул  $E_{\text{моля}}$ , содержащихся в одном моле газа, к постоянной Авогадро  $N_A$ , численно равной количеству этих молекул:

$$E_K = \frac{E_{\text{моля}}}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}. \quad (1.24)$$

Или, если ввести новую постоянную:

$$k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}, \quad (1.25)$$

которая называется *постоянной Больцмана*, получаем следующее выражение:

$$E_K = \frac{3}{2} kT. \quad (1.26)$$

Таким образом, физический смысл постоянной Больцмана  $k$  – коэффициент пропорциональности между средней энергией поступательного движения молекулы и абсолютной температурой.

С помощью формулы (1.25) уравнение Клапейрона – Менделеева (1.5) может быть преобразовано к виду

$$pV = NkT, \quad (1.27)$$

где суммарное число молекул газа равно

$$N = \nu N_A. \quad (1.28)$$

Деление выражения (1.27) на объем газа  $V$  позволяет получить уравнение для давления, часто называемое *основным уравнением молекулярно-кинетической теории*:

$$p = nkT, \quad (1.29)$$

или с использованием формулы (1.26):

$$p = \frac{2}{3} nE_K, \quad (1.30)$$

где  $n$  – концентрация молекул газа.

Уравнение (1.30) позволяет определить давление смеси газов. Из него следует, что давление, создаваемое идеальным газом, не зависит от физико-химических свойств молекул, образующих газ.

Считая газы находящимися в равновесном состоянии, концентрацию молекул в смеси  $n_\Sigma$  можно представить как сумму концентраций молекул всех газов  $n_j$ , входящих в смесь:

$$n_\Sigma = \sum_{j=1}^K n_j, \quad (1.31)$$

где  $K$  – число газов в смеси.

Использование выражения (1.31) позволяет для суммарного давления смеси газов записать:

$$p_{\Sigma} = \sum_{j=1}^K p_j \quad (1.32)$$

где  $p_j$  – давление  $j$ -го газа смеси.

Формула (1.32) описывает *закон Дальтона*, который заключается в равенстве давления, создаваемого смесью газов, сумме давлений всех газов, составляющих эту смесь.

Из этого закона следует, что в равновесном состоянии на характер взаимодействия одного газа из смеси со стенками сосуда не оказывает влияние присутствие других газов.

#### 4. Скорости теплового движения молекул. Опыт Штерна

Считая все молекулы газа одинаковыми и имеющими массу  $m$ , определим с помощью формулы (1.26) *средний квадрат скорости молекул газа*:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2E_K}{m} = \frac{3kT}{m}, \quad (1.33)$$

и их *среднюю квадратичную скорость*:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (1.34)$$

В соответствие с формулами постоянной Больцмана можно представить в виде

$$k = \frac{m}{\mu} R. \quad (1.35)$$

Тогда выражение (1.34) для средней квадратичной скорости можно записать следующим образом:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (1.36)$$

Наиболее известными экспериментами, подтверждающими молекулярно-кинетическую теорию, являются опыты Дюнуайе и Отто Штерна, выполненные соответственно в 1911 и 1920 гг. В этих опытах молекулярные пучки создавались путем испарения различных металлов, и поэтому молекулы исследуемых газов представляли собой атомы этих металлов. Одними из самых знаменитых опытов с молекулярными пучками были *эксперименты Штерна*, в которых впервые

удалось осуществить прямые измерения молекулярных скоростей. Наиболее известная схема опыта Штерна показана на рис. 1.3.

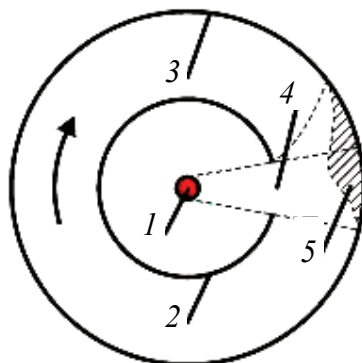


Рис. 1.3

Платиновая нить *1*, на которую была нанесена капля серебра, находилась на оси двух коаксиальных цилиндров *2* и *3*, причем в цилиндре *2* имелась щель, параллельная его оси. Цилиндры могли вращаться вокруг своей оси. В опытах Штерна угловая скорость их вращения составляла 2000–3000 об/мин.

При пропускании через платиновую нить электрического тока она разогревалась до максимальной температуры  $\approx 1200^\circ\text{C}$ . В результате этого серебро начинало испаряться, его атомы пролетали через щель *4* цилиндра *2* и оседали на поверхности цилиндра *3*, оставляя на нем след *5*. Для невращающихся цилиндров атомы серебра, двигаясь прямолинейно, более-менее равномерно оседали на поверхности внешнего цилиндра внутри сектора, соответствующего прямолинейному их распространению. Вращение цилиндров приводило к искривлению траектории молекул в системе отсчета, связанной с цилиндрами и, как следствие, к изменению положения атомов серебра, осевших на внешний цилиндр.

Анализируя плотность осевших молекул, можно было оценить характеристики распределения молекул по скоростям, в частности максимальную и минимальную скорости, соответствующие краям следа, а также найти наиболее вероятную скорость, соответствующую максимуму плотности осевших молекул.

При температуре нити  $1200^\circ\text{C}$  среднее значение скорости атомов серебра, полученное после обработки результатов опытов Штерна, оказалось близким к 600 м/с, что вполне соответствует значению средней квадратичной скорости, вычисленному по формуле (1.34).

## 5. Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы

До сих пор мы рассматривали модель идеального газа, молекулы которого считались материальными точками, т. е. одноатомный газ. Для таких молекул *число их степеней свободы*, в соответствии с классической механикой, равняется количеству координат, необходимому для задания их положения в пространстве. Очевидно, что число координат в трехмерном пространстве, а следовательно, и число степеней свободы одноатомного газа равно трем.

Однако молекула газа не обязательно должна состоять из одного атома, который считается материальной точкой. Газ может быть двухатомным, трехатомным и т. д. Для молекул таких газов характерно наличие внутренней структуры и, соответственно, дополнительных степеней свободы. Если атомы в молекуле жестко связаны между собой, в качестве дополнительных степеней свободы выступают вращательные степени, характеризующие угловое положение молекулы в пространстве. В этом случае двухатомные молекулы имеют дополнительно две вращательные степени свободы, так как учет вращения вокруг оси, соединяющей атомы, считающиеся материальными точками, не имеет смысла. Следовательно, для такой молекулы общее число ее степеней свободы равно пяти. Для молекул, состоящих из трех и более жестко связанных атомов, число дополнительных вращательных степеней свободы равно трем, а суммарное число степеней свободы – шести. Если атомы в молекуле связаны не жесткой, а упругой связью, то, кроме вращательных, появляются еще и колебательные степени свободы, наличие которых необходимо учитывать при описании свойств многоатомного газа, состоящего из таких молекул.

В одноатомном газе молекула имеет три степени свободы, соответствующие трем пространственным координатам. Вследствие равноправности этих координат можно на основании выражения (1.26) сделать предположение, что на каждую степень свободы молекулы одноатомного газа приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $kT/2$ .

В случае многоатомного газа распределение энергии по степеням свободы его молекул подчиняется *закону равномерного распределения энергии по степеням свободы*, который гласит: средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на одну степень свободы молекулы, равна  $kT/2$ .



Таким образом, в самом общем случае для определения суммарной кинетической энергии всех молекул газа  $E_{\Sigma}$  (внутренней энергии идеального газа) необходимо вместо выражения (1.22) использовать формулы:

$$E_{\Sigma} = \frac{i}{2} \nu RT \quad (1.37)$$

или

$$E_{\Sigma} = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (1.38)$$

Для нахождения кинетической энергии одной молекулы соответственно вместо формулы (1.22) надо применять следующее выражение:

$$E_{\text{к}} = \frac{i}{2} kT, \quad (1.39)$$

где  $i$  – число степеней свобода молекулы газа.

Для одноатомного газа  $i = 3$ , а для газа, молекулы которого состоят из двух жестко связанных атомов,  $i = 5$ . Соответственно для газов из жестких, многоатомных молекул  $i = 6$ .

## **6. Средняя длина свободного пробега. Эффективный диаметр молекул газа**

Проведем теперь оценки *длины свободного пробега* молекул газа. Эта величина численно равна среднему расстоянию, которое пролетает молекула между очередными ее столкновениями с другими молекулами газа.

Условие, что молекулы идеального газа должны гораздо чаще претерпевать взаимные столкновения по сравнению с соударениями со стенками, соответствует случаю, когда размеры сосуда существенно превышают длину свободного пробега молекул.

Для оценки длины свободного пробега молекул идеального газа воспользуемся следующей простейшей молекулярно-кинетической моделью. Будем считать, что молекулы идеального газа представляют собой твердые шары диаметром  $d$ , которые взаимодействуют друг с другом только путем упругих соударений при непосредственном соприкосновении. Рассмотрим взаимодействие двух молекул, причем систему отсчета свяжем с центром молекулы  $1$ , расположенной слева (рис. 1.4). Молекулы на рис. 1.4 изображены жирными сферами.

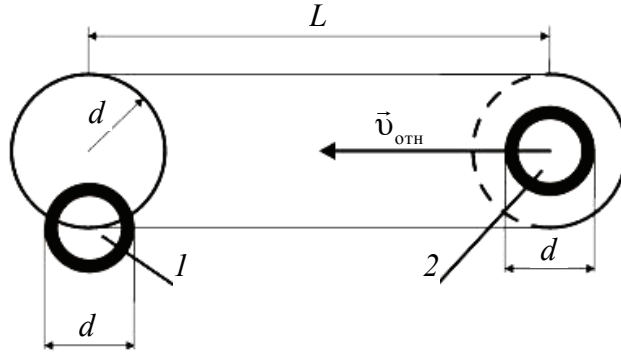


Рис. 1.4

Пусть молекула 2 движется со скоростью  $\bar{v}_{\text{отн}}$  в этой системе отсчета и проходит расстояние  $L$  с момента предыдущего столкновения до столкновения с молекулой 1. Для того чтобы молекула 2 без столкновений прошла путь  $L$ , внутри цилиндра с основанием площадью  $\pi d^2$  и длиной  $L$  не должно быть ни одной другой молекулы газа, кроме молекулы 1. Это условие требует уточнения. Поскольку мы аппроксимируем форму молекулы как шаровую с диаметром  $d$ , то молекула 2 не испытает ни одного столкновения с другими молекулами, если внутри рассматриваемого цилиндра не будет ни одного их центра. Из этого следует, что на одну молекулу газа в среднем приходится объем величиной

$$V_0 = \pi d^2 L. \quad (1.40)$$

Концентрацию молекул газа  $n$  можно представить в виде

$$n = \frac{1}{V_0} = \frac{1}{\pi d^2 L}. \quad (1.41)$$

Отсюда следует выражение для среднего значения величины  $L$ :

$$L = \frac{1}{\pi d^2 n}. \quad (1.42)$$

Если в лабораторной системе отсчета средняя скорость молекул равна  $\langle v \rangle$ , то длина свободного пробега  $\lambda$  и величина  $L$  будут связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\langle v_{\text{отн}} \rangle} L, \quad (1.43)$$

где  $\langle v_{\text{отн}} \rangle$  – среднее значение относительной скорости молекулы 2 в системе отсчета, связанной с молекулой 1.

По правилу сложения векторов (рис. 1.5) величину относительной скорости молекул можно определить по формуле

$$v_{\text{отн}}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \varphi, \quad (1.44)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости 1-й и 2-й молекул;  $\varphi$  – угол между направлениями векторов этих скоростей.

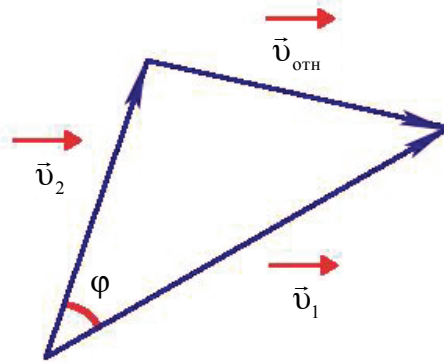


Рис. 1.5

Так как скорости молекул могут иметь любые произвольные направления, а средние значения их величин в равновесном газе одинаковые, то усреднение соотношения (1.44) по всем возможным углам дает выражение

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle. \quad (1.45)$$

Соотношение (1.45) позволяет, считая, что средние квадраты скоростей молекул пропорциональны квадратам средних значений этих скоростей, записать следующее соотношение:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle. \quad (1.46)$$

Тогда выражение для длины свободного пробега принимает форму

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (1.47)$$

Из этой формулы следует обратная пропорциональная зависимость длины свободного пробега молекулы идеального газа  $\lambda$  от его концентрации  $n$ .

Часто вместо величины  $d$ , характеризующей размер молекулы, используется величина, которая называется *эффективным сечением взаимодействия молекулы*:

$$\sigma = \pi d^2. \quad (1.48)$$

Тогда формула (1.47) принимает вид

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}. \quad (1.49)$$

Определим также *среднюю частоту соударений молекулы газа с другими молекулами*. Эта величина равна отношению средней скорости молекулы к длине ее свободного пробега:

$$f = \frac{\langle v \rangle}{\lambda}, \quad (1.50)$$

или с учетом выражения (1.48):

$$f = \sqrt{2}\sigma n \langle v \rangle. \quad (1.51)$$

## ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Основные понятия термодинамики. Внутренняя энергия термодинамической системы. Работа. Теплота. Теплоемкость, виды теплоемкостей (удельные ( $c_p, c_v$ ) и молярные ( $C_p, C_v$ )).
2. Первое начало термодинамики и ее применение к исследованию равновесных процессов. Вывод формулы Майера.
3. Адиабатический процесс. Вывод уравнения для адиабатического процесса.
4. Политропные процессы.

### **1. Основные понятия термодинамики. Внутренняя энергия термодинамической системы. Работа. Теплота. Теплоемкость, виды теплоемкостей (удельные ( $c_p, c_v$ ) и молярные ( $C_p, C_v$ )).**

*Внутренняя энергия термодинамической системы  $U$*  – это энергия хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

К внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях. Внутренняя энергия – однозначная функция термодинамического состояния системы, в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией. Поэтому внутренняя энергия не зависит от того, каким образом система пришла в данное состояние.

При переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

Изменить внутреннюю энергию системы можно двумя способами:

- совершая над системой работу (например, сжимая газ в цилиндре с помощью поршня);
- сообщая системе теплоту (например, нагревая газ в герметичном сосуде).

Если находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде газ (рис. 2.1), расширяясь, передвигает поршень на расстояние  $dl$ , то он производит над ним *работу*:

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV, \quad (2.1)$$

где  $S$  – площадь поршня.

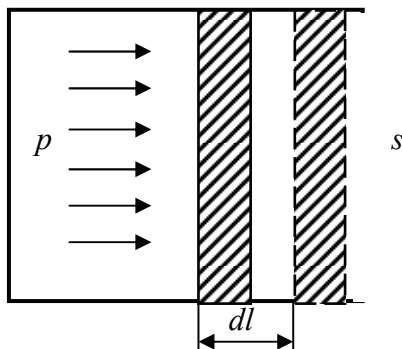


Рис. 2.1

Полная работа  $A$ , совершаемая газом при изменении его объема от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (2.2)$$

*Равновесные процессы* – это процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний, протекающие так, что изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало.

Все реальные процессы неравновесны, но в ряде случаев (достаточно медленные процессы) неравновесностью реальных процессов можно пренебречь.

Работа  $\delta A = pdV$  как равновесный процесс графически определяется площадью заштрихованной полоски на диаграмме  $p - V$  (рис. 2.2), а полная работа – площадью под кривой между  $V_1$  и  $V_2$ . При неравновесных процессах их графическое изображение невозможно.

Внутренняя энергия тела может изменяться не только в результате совершаемой работы, но и вследствие *теплообмена* – теплового потока от одного тела к другому, возникающего при тепловом контакте тел и приводящего к изменению внутренней энергии тел.

*Количеством теплоты*  $Q$ , полученной телом, называют изменение внутренней энергии тела в результате теплообмена.

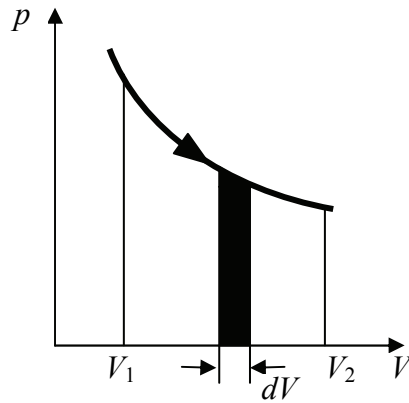


Рис. 2.2

Передача энергии от одного тела другому в форме тепла может происходить только при наличии разности температур между ними. Тепловой поток всегда направлен от горячего тела к холодному.

Количество теплоты  $Q$  является энергетической величиной и измеряется в единицах механической работы – джоулях (Дж, в СИ).

Если в результате теплообмена телу передается некоторое количество теплоты, то внутренняя энергия тела и его температура изменяются.

*Удельная теплоемкость вещества  $c$*  – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К. Единица удельной теплоемкости – Дж/(кг · К).

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (2.3)$$

*Молярная теплоемкость  $C_\mu$*  – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К. Единица молярной теплоемкости – Дж/(моль · К).

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (2.4)$$

Связь между удельной и молярной теплоемкостями:

$$C_\mu = c\mu. \quad (2.5)$$

В отличие от жидкостей и твердых тел, газ в процессе теплопередачи может сильно изменять свой объем и совершать работу. Поэтому теплоемкость газообразного вещества зависит от характера термодинамического процесса. Обычно рассматриваются два значения тепло-

емкости газов:  $C_V$  – молярная теплоемкость в изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) и  $C_p$  – молярная теплоемкость в изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ).

## 2. Первое начало термодинамики и ее применение к исследованию равновесных процессов. Вывод формулы Майера

Первый закон термодинамики является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы. Он формулируется следующим образом: изменение  $\Delta U$  внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами:

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.6)$$

Или: количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.7)$$

В дифференциальной форме первый закон термодинамики выглядит так:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2.8)$$

Первый закон термодинамики является обобщением опытных фактов. Согласно этому закону, энергия не может быть создана или уничтожена; она передается от одной системы к другой и превращается из одной формы в другую.

Так как внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния системы (см. начало лекции), то при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она вновь возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю:  $\int dU = 0$ . Ни работа, ни теплота не являются функциями состояния системы.

Все величины, входящие в первое начало термодинамики, могут быть как положительными, так и отрицательными. Если к системе подводится теплота, то  $\delta Q > 0$ ; если от системы отводится теплота, то  $\delta Q < 0$ . Если система совершает работу над внешними телами, то  $\delta A > 0$ , если же над системой внешние силы совершают работу, то  $\delta A < 0$ .

Важным следствием первого закона термодинамики является утверждение о невозможности создания машины, способной совер-



шать полезную работу без потребления энергии извне и без каких-либо изменений внутри самой машины. Такая гипотетическая машина получила название *вечного двигателя (perpetuum mobile) первого рода*. Многочисленные попытки создать такую машину неизменно заканчивались провалом. Любая машина может совершать положительную работу  $A$  над внешними телами только за счет получения некоторого количества теплоты  $Q$  от окружающих тел или уменьшения  $\Delta U$  своей внутренней энергии. Так как система периодически возвращается в первоначальное состояние и, следовательно,  $\Delta U = 0$ , то  $A = Q$ , т. е. вечный двигатель первого рода – периодически действующий двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем сообщенная ему извне энергия, – невозможен.

Применим первый закон термодинамики к изопротессам в газах.

В изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) газ работы не совершает,  $A = 0$ :

$$Q = \Delta U. \quad (2.9)$$

В изобарном процессе ( $p = \text{const}$ )  $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$  и

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (2.10)$$

В изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ )  $\Delta U = 0$  и

$$Q = A. \quad (2.11)$$

Из первого начала термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$ , с учетом формул (2.1) и (2.4) для 1 моля газа получим:

$$C_\mu dT = dU_\mu + pdV_\mu. \quad (2.12)$$

При  $V = \text{const}$  работа внешних сил  $\delta A = 0$  и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$C_V = dU_\mu / dT. \quad (2.13)$$

$C_V$  равна изменению внутренней энергии 1 моля газа при повышении его температуры на 1 К.

Установлено, что

$$dU_\mu = (i / 2)RdT. \quad (2.14)$$

Тогда

$$C_V = (i / 2)R. \quad (2.15)$$

Если газ нагревается при  $p = \text{const}$ , следовательно

$$C_p = \frac{\delta Q}{vdT} = \frac{dU + pdV}{vdT} = \frac{dU_\mu}{dT} + \frac{pdV_\mu}{dT}, \quad (2.16)$$

$dU_{\mu} / dT$  не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от  $p$ , ни от  $V$ , а определяется только  $T$ ) и всегда равна  $C_V$ .

Дифференцируя уравнение Клапейрона – Менделеева  $pV_{\mu} = RT$  по  $T$  при  $p = \text{const}$ , получим уравнение Майера:

$$C_p = C_V + R. \quad (2.17)$$

$C_p$  всегда больше  $C_V$  на величину универсальной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

С учетом формулы (2.15) величина молярной теплоемкости  $C_p$  выражается, используя уравнение Майера, следующим образом:

$$C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R. \quad (2.18)$$

### 3. Адиабатический процесс. Вывод уравнения для адиабатического процесса

Наряду с изохорным, изобарным и изотермическим процессами в термодинамике часто рассматриваются процессы, протекающие в отсутствие теплообмена с окружающими телами – *адиабатическими*. Сосуды с теплонепроницаемыми стенками называются адиабатическими оболочками, а процессы расширения или сжатия газа в таких сосудах называются адиабатическими.

К адиабатическим процессам можно отнести все быстропротекающие процессы (теплообмен не успевает совершиться), например распространение звука в среде, циклы расширения и сжатия в двигателях внутреннего сгорания, в холодильных установках и т. д.

В адиабатическом процессе  $Q = 0$ , поэтому первый закон термодинамики принимает вид

$$A = - \Delta U, \quad (2.19)$$

или

$$\delta A = - dU, \quad (2.20)$$

т. е. газ совершает работу за счет убыли его внутренней энергии.

На плоскости  $(p, V)$  процесс адиабатического расширения (или сжатия) газа изображается кривой, которая называется *адиабатой*. При адиабатическом расширении газ совершает положительную рабо-

ту ( $A > 0$ ); поэтому его внутренняя энергия уменьшается ( $\Delta U < 0$ ). Это приводит к понижению температуры газа. Вследствие этого давление газа при адиабатическом расширении убывает быстрее, чем при изотермическом расширении (рис. 2.3). Поэтому адиабата более крута, чем изотерма. Диаграмма адиабатического процесса в координатах ( $p, V$ ) изображается гиперболой.

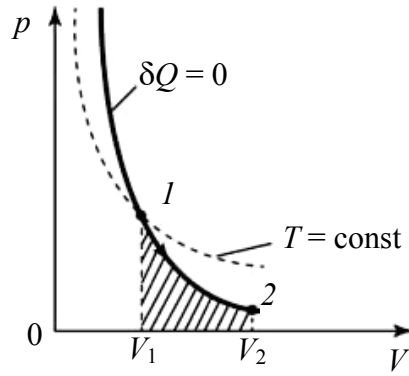


Рис. 2.3

Адиабатический процесс (так же как и другие изопроцессы) является процессом квазистатическим. Любая точка на адиабате описывает равновесное состояние.

Так как  $\delta A = -dU$ , то, используя  $\delta A = pdV$  и  $dU = (m/\mu)C_V dT$ , получим

$$pdV = -(m/\mu)C_V dT. \quad (2.21)$$

С другой стороны, из  $pV = (m/\mu)RT$  следует

$$pdV + Vdp = (m/\mu)RdT. \quad (2.22)$$

Разделив выражение (2.22) на (2.21), получим:

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V},$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad (2.23)$$

где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона или показатель адиабаты:

$$\gamma = C_p / C_V. \quad (2.24)$$

Интегрирование уравнения (2.24) дает

$$\ln V^\gamma + \ln p = \ln \text{const},$$

откуда следует уравнение Пуассона:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad T^{\gamma-1}p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (2.25)$$

Для одноатомного газа  $\gamma = 5/3 = 1,67$ , для двухатомного  $\gamma = 7/5 = 1,4$ , для многоатомного  $\gamma = 1,33$ .

Работа расширения идеального газа в адиабатическом процессе выражается через температуры  $T_1$  и  $T_2$  начального и конечного состояний:

$$A = \frac{m}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2), \quad (2.26)$$

или используя уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (2.27)$$

Не всякий процесс, проведенный в адиабатической оболочке, т. е. без теплообмена с окружающими телами, удовлетворяет условию (2.26).

Примером неквазистатического процесса, в котором промежуточные состояния неравновесны, может служить *расширение газа в пустоту*.

На рис. 2.4 изображена жесткая адиабатическая оболочка, состоящая из двух сообщающихся сосудов, разделенных вентиляем  $K$ .

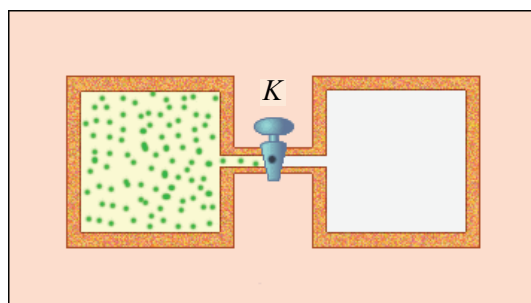


Рис. 2.4

В первоначальном состоянии газ заполняет один из сосудов, а в другом сосуде – вакуум. После открытия вентиля газ расширяется, заполняет оба сосуда, и устанавливается новое равновесное состояние. В этом процессе  $Q = 0$ , так как нет теплообмена с окружающими телами, и  $A = 0$ , так как оболочка не деформируема. Из первого закона термодинамики следует:  $\Delta U = 0$ , т. е. внутренняя энергия газа оста-

лась неизменной. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, температуры газа в начальном и конечном состояниях одинаковы – точки на плоскости  $(p, V)$ , изображающие эти состояния, лежат на одной изотерме. Все промежуточные состояния газа неравновесны и их нельзя изобразить на диаграмме. Расширение газа в пустоту – пример *необратимого процесса*. Его нельзя провести в противоположном направлении.

#### 4. Политропные процессы

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной ( $C = \text{const}$ ), называется *политропным*.

Рассмотренные выше изохорный, изотермический, изобарный и адиабатический процессы – это частные случаи политропного процесса.

*Уравнение политропы:*

$$pV^n = \text{const}, \quad (2.28)$$

где коэффициент  $n$  называется *показателем политропы*:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (2.29)$$

Значения теплоемкости и показателя политропы для разных процессов приведены в таблице.

Процесс	$C$	$n$
Адиабатический	$C = 0$	$n = \gamma$
Изотермический	$C = \infty$	$n = 1$
Изобарический	$C = C_p$	$n = 0$
Изохорный	$C = C_V$	$n = \pm\infty$

Теплоемкость при изотермическом процессе бесконечно велика, поскольку  $dT = 0$ , в то время как  $\delta Q \neq 0$ . Теплоемкость при адиабатическом процессе равна нулю, поскольку  $\delta Q = 0$ , в то время как  $dT \neq 0$ .

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Обратимые и необратимые термодинамические процессы.
2. Круговые процессы (термодинамические циклы). Тепловые двигатели и холодильные машины. Коэффициент полезного действия теплового двигателя.
3. Обратимый цикл Карно. Идеальный тепловой двигатель.
4. Второе начало термодинамики для обратимых процессов.
5. Энтропия. Энтропия идеального газа. Закон возрастания энтропии.
6. Статистический смысл второго начала термодинамики.
7. Третье начало термодинамики.

### 1. Обратимые и необратимые термодинамические процессы

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 в молекулярной физике могут служить расширение газа в пустоту (см. лекцию № 2, п. 3, рис. 2.4) и переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Если с помощью каких-то механизмов 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.

## 2. Круговые процессы (термодинамические циклы).

### Тепловые двигатели и холодильные машины.

#### Коэффициент полезного действия теплового двигателя

*Циклом*, или *круговым процессом*, называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное.

На термодинамической диаграмме  $pV$  равновесный цикл изображается замкнутой кривой (рис. 3.1). Цикл, совершаемый системой, можно разбить с помощью точек 1 и 2 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. 3.1, а), то он называется *прямым*. Если за цикл выполняется отрицательная работа  $A = \oint pdV < 0$  и цикл протекает против хода часовой стрелки (рис. 3.1, б), то он называется *обратным*.

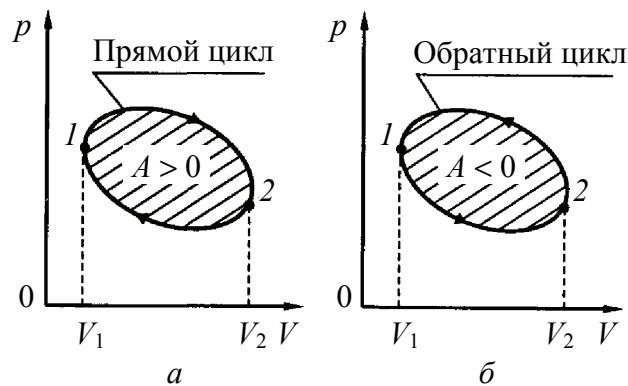


Рис. 3.1

Прямой цикл реализуется в *тепловом двигателе* – периодически действующем устройстве, которое совершает работу за счет полученной от нагревателя теплоты  $Q_1$  (рис. 3.2, а). 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 (рис. 3.2, б).

Рассмотрим принцип действия теплового двигателя. В тепловом двигателе от нагревателя с температурой  $T_1$  за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а холодильнику с более низкой температурой 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 преж-

ней), то на основании первого начала термодинамики получим значение работы теплового двигателя за цикл:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (3.1)$$

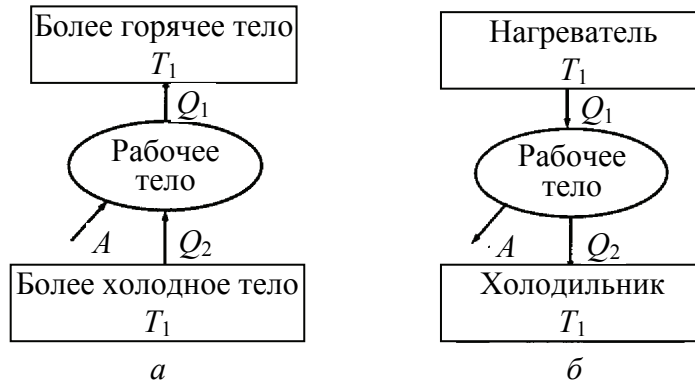


Рис. 3.2

*Термический коэффициент полезного действия* (КПД) определяется отношением

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3.2)$$

Рассмотрим принцип действия холодильной установки. В холодильной установке за счет совершения внешними силами работы  $A$  от более холодного тела с температурой  $T_2$  за цикл отнимается количество теплоты  $Q_2$  и отдается во внешнюю среду с температурой  $T_1 > T_2$  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*:

$$k = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}. \quad (3.3)$$

### 3. Обратимый цикл Карно.

#### Идеальный тепловой двигатель

*Циклом Карно* называют обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических равновесных процессов.

На рис. 3.3 изображен *прямой цикл Карно*, состоящий из четырех последовательных процессов:  $1-2$  – изотермическое расширение при



температуре  $T_1$ ; 2–3 – адиабатическое расширение ( $\delta Q_{23} = 0$ ); 3–4 – изотермическое сжатие при температуре  $T_2$ ; 4–1 – адиабатическое сжатие ( $\delta Q_{41} = 0$ ).

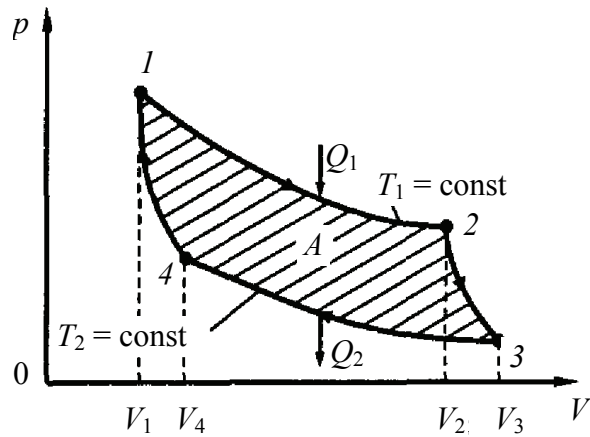


Рис. 3.3

Рассчитаем работу  $A$ , совершаемую идеальным газом в прямом равновесном цикле Карно. При изотермическом расширении на участке 1–2 внутренняя энергия  $U(T) = \text{const}$ , поэтому количество теплоты  $Q_1$ , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения, совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$Q_1 = Q_{12} = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.4)$$

При адиабатическом расширении 2–3 теплообмен с окружающей средой отсутствует, и работа расширения  $A_{23}$  совершается за счет изменения внутренней энергии газа:

$$A_{23} = -\Delta U_{23} = \nu C_V (T_1 - T_2). \quad (3.5)$$

При изотермическом сжатии на участке 3–4 теплота, отданная газом холодильнику, отрицательна и равна

$$Q_2 = Q_{34} = A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (3.6)$$

При адиабатическом сжатии на участке 4–1 работа  $A_{41}$  равна

$$A_{41} = -\Delta U_{41} = \nu C_V (T_2 - T_1) = -\nu C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}. \quad (3.7)$$

Суммарная работа равна

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|. \quad (3.8)$$

Термический КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \ln(V_2 / V_1) - T_2 \ln(V_3 / V_4)}{T_1 \ln(V_2 / V_1)}. \quad (3.9)$$

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

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \text{ и } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (3.10)$$

Разделим одно выражение на второе и получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.11)$$

С учетом соотношения (3.1) выражение (3.9) для КПД цикла можно упростить:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.12)$$

Таким образом, для цикла Карно КПД определяется только температурами нагревателя и холодильника.

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 идеальной тепловой машины с теми же температурами  $T_1$  нагревателя и  $T_2$  холодильника.

Принимая во внимание формулы (3.2) и (3.12), можно записать:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}. \quad (3.13)$$

Более общий анализ показывает, что формула (3.12) справедлива, если цикл Карно совершает любое рабочее тело, а не только идеальный газ. В этом случае формула (3.12) выражает *теорему Карно*: КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и от технических способов осуществления цикла.

Единственные параметры, определяющие КПД этого цикла, – это температуры нагревателя и холодильника.

*Другая формулировка теоремы Карно*: коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т. е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника),

одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника.

*Обратный цикл Карно* служит основой работы *идеальной холодильной установки*. Для *холодильного коэффициента*  $k$  выполняется выражение

$$k = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.14)$$

Из этого выражения видно, что чем меньше разность между температурами окружающей среды  $T_1$  и холодильной камеры  $T_2$ , тем больше холодильный коэффициент  $k$  и тем эффективнее работа холодильной установки. Заметим также, что  $k = T_2 / (T_1 - T_2)$  может быть больше единицы, и это не противоречит тому, что КПД теплового двигателя всегда меньше единицы.

#### **4. Второе начало термодинамики для обратимых процессов**

Анализ различных термодинамических процессов свидетельствует о том, что первый закон термодинамики не устанавливает направления протекания термодинамического процесса.

*Второе начало термодинамики*, являясь обобщением огромного экспериментального материала, указывает на направленность самопроизвольного термодинамического процесса в замкнутой системе. Существует ряд эквивалентных формулировок второго начала термодинамики:

- 1) невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от менее нагретого тела 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 энергии) в работу возможен лишь при условии, что он сопровождается каким-либо дополнительным процессом.

## 5. Энтропия. Энтропия идеального газа.

### Закон возрастания энтропии

Кроме внутренней энергии  $U$ , которая является однозначной функцией параметров состояния системы  $U = U(T, V)$ , в термодинамике широко используются и другие функции состояния (свободная энергия, энтальпия, энтропия и т. д.).

*Энтропия* (от греч. *entropia* – поворот, превращение) как функция состояния выделяется среди других термодинамических функций тем, что имеет статистическую, т. е. вероятностную, природу.

В термодинамике понятие энтропия вводится с помощью *приведенного количества теплоты*  $Q^*$ . В изотермическом процессе

$$Q^* = Q / T. \quad (3.15)$$

Если температура не постоянна ( $T \neq \text{const}$ ), то произвольный процесс нужно разбить на бесконечно малые участки, где температуру можно считать постоянной, и ввести *элементарное приведенное количество теплоты*:

$$\delta Q^* = \delta Q / T. \quad (3.16)$$

Приведенная теплота на конечном участке 1–2 этого процесса будет определяться интегралом:

$$Q_{12}^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.17)$$

В качестве примера рассчитаем приведенную теплоту для идеального цикла Карно:

$$Q^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (3.18)$$

Здесь учтено, что на изотермических участках 1–2 и 3–4 (рис. 3.3) температура  $T$  постоянна и равна  $T_1$  и  $T_2$  соответственно, а в адиабатических процессах 2–3 и 4–1 величина  $\delta Q = 0$ . Поскольку

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ и } |Q_2| = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}, \text{ то } \frac{|Q_2|}{T_2} = \nu R \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.19)$$

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

$$Q^* = 0 \Rightarrow \oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = 0. \quad (3.20)$$

Отсюда следует, что подынтегральное выражение  $(\delta Q / T)_{\text{обр}}$  является полным дифференциалом некоторой функции  $S$ , которую называют *энтропией*.

Таким образом, для обратимого процесса изменение энтропии определяется выражениями

$$dS = \delta Q / T \Rightarrow \Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.21)$$

Энтропия как функция состояния системы обладает уникальным свойством: энтропия замкнутой системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать. Она остается постоянной в обратимых процессах и возрастает в необратимых. Следовательно, имеет место *закон возрастания энтропии*:

$$\Delta S \geq 0. \quad (3.22)$$

Соотношение (3.22) выражает *статистическую формулировку второго начала термодинамики*: энтропия изолированной системы не убывает.

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.

Найдем изменение энтропии идеального газа при любом произвольном процессе:

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \\ &= \nu C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

## 6. Статистический смысл второго начала термодинамики

В 1878 г. Л. Больцман дал *вероятностную трактовку понятия энтропии*. Он предложил рассматривать энтропию как *меру статистического беспорядка* в замкнутой термодинамической системе: все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближаю-

щие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния.

Всякое состояние макроскопической системы, содержащей большое число частиц, может быть реализовано многими способами.

*Термодинамическая вероятность  $W$  состояния системы* – это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число *микросостояний*, осуществляющих данное *макросостояние*. По определению термодинамическая вероятность  $W \gg 1$ .

Например, если в сосуде находится 1 моль газа, то возможно огромное число  $N$  способов размещения молекулы по двум половинкам сосуда:  $N = 2^{N_A}$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Каждый из них является микросостоянием. Только одно из микросостояний соответствует случаю, когда все молекулы соберутся в одной половинке (например, правой) сосуда. Вероятность такого события практически равна нулю. Наибольшее число микросостояний соответствует равновесному состоянию, при котором молекулы равномерно распределены по всему объему. Поэтому равновесное состояние является наиболее вероятным.

Равновесное состояние с другой стороны является состоянием наибольшего беспорядка в термодинамической системе и состоянием с максимальной энтропией.

Согласно Больцману, энтропия  $S$  системы и термодинамическая вероятность  $W$  связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W, \quad (3.24)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как *мера вероятности состояния термодинамической системы*.

Вероятностная трактовка второго закона термодинамики допускает самопроизвольное отклонение системы от состояния термодинамического равновесия – *флуктуации*. В системах, содержащих большое число частиц, значительные отклонения от состояния равновесия имеют чрезвычайно малую вероятность.

## 7. Третье начало термодинамики

*Третье начало термодинамики (или теорема Нернста)* было открыто в 1906 г. В. Нернстом в процессе термодинамического исследования изменения энтропии химических реакций. Оно тесно связано с поведением теплоемкости при абсолютном нуле температур.

*Теорема Нернста* утверждает, что при приближении к абсолютному нулю энтропия системы также стремится к нулю независимо от того, какие значения принимают все остальные параметры состояния системы:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0. \quad (3.25)$$

Поскольку энтропия равна

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T C_V \frac{dT}{T}, \quad (3.26)$$

а температура  $T$  стремится к нулю, то теплоемкость вещества также должна стремиться к нулю, причем быстрее, чем  $T$ . Отсюда следует недостижимость абсолютного нуля температуры при конечной последовательности термодинамических процессов, т. е. конечном числе операций – циклов работы холодильной машины.

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ

1. Понятие статистического распределения, функция распределения, понятие вероятности, статистического веса.
2. Распределение Максвелла молекул газа по скоростям. Тепловые скорости молекул среды.
3. Функция распределения Больцмана для частиц во внешнем потенциальном поле.
4. Барометрическая формула.
5. Функция распределения Максвелла – Больцмана.

### **1. Понятие статистического распределения, функция распределения, понятие вероятности, статистического веса**

В макроскопическом теле (динамической системе) устанавливается некое стационарное распределение частиц по энергиям, скоростям, координатам и т. д. Можно предположить, что с течением времени количество частиц, имеющих заданные параметры, не изменяется, хотя частицы при этом могут поменяться ролями, но так как все частицы предполагаются одинаковыми, то в целом картина остается неизменной. *Физическая статистика* назначена изучать эти стационарные состояния и описывать их аналитически с помощью формул.

Один из основоположников статистической механики Джозайя Уиллард Гиббс в работе 1902 г. «Основные принципы статистической механики, изложенные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики» определил *задачу статистической механики* – установить распределение числа систем между различными возможными конфигурациями и скоростями (число частиц по координатам и скоростям), или более конкретно: получить уравнения, дающие скорость изменения числа систем, заключенных внутри малых границ конфигураций и скоростей.

Прежде чем обратиться к конкретным видам распределений физических величин, остановимся на определении понятий *вероятности* и *плотности вероятности*.



Классическое определение вероятности: *вероятностью появления события  $A$*  называют отношение числа благоприятствующих этому событию исходов к общему числу всех единственно возможных и равновероятных элементарных исходов испытания.

*Единственно возможные* (они же несовместные) – реализуется из нескольких событий одно.

*Элементарное* – каждое событие, которое может наступить в испытании.

$$P(A_i) = m_i / (m_1 + m_2 + \dots) = m_i / \sum m_j, \quad (4.1)$$

где  $A_i$  – событие (данное,  $i$ -е);  $m_i$  – число благоприятствующих этому событию исходов;  $m_j$  – все исходы, включая  $i$ -е;  $P(A_i)$  – вероятность события  $A$ .

*Комбинаторное определение вероятности*: событие может приводить к  $N$  равновероятным исходам. Если в  $n$  случаях обнаруживается признак  $A$ , то вероятность (*расчет числа комбинаций*):

$$A = n / N. \quad (4.2)$$

*Интерпретация вероятности*, применяющаяся в физике (разновидность *частотного определения*):

$$P = \lim_{(t \rightarrow \infty)} (t_i / t). \quad (4.3)$$

Вероятностью для некоторой системы находиться в течение времени  $t_i$  в некотором определенном состоянии называется предел отношения этого промежутка времени  $t_i$  ко всему времени наблюдения за системой.

Свойства вероятности:

1) вероятность реализации всех возможных состояний системы равна 1;

2) вероятность нереализуемого состояния равна 0;

3) вероятность случайного состояния заключена между 0 и 1;

4) вероятность реализации двух или нескольких состояний (событий) обязательно не совместных в одном эксперименте, равна сумме вероятностей этих состояний (событий) (например, вероятность появления либо 1, либо 6 в одном броске игральной кости равна  $1/6 + 1/6 = 1/3$ );

5) вероятность произведения (пересечения) или совместной реализации двух или нескольких состояний (событий) равна произведению вероятности одного из них на условные вероятности остальных, вычисленных в предположении, что все предыдущие уже имели место (например, игрок кинул игральную кость – выпало 6.

При повторном броске он опять хочет получить 6. Эта вероятность равна:  $1/6 \cdot 1/6 = 1/36$ ).

*Статистическим весом* называется число способов, которым может быть реализовано данное состояние.

Пусть имеем  $N$  штук однотипных измерений некоторой величины  $a$ . При измерении в  $n_1$  случаях она оказалась равной  $a_1$ , ..., в  $n_i$  случаях –  $a_i$ . Тогда *среднее значение с весом величины  $a$* :

$$\langle a \rangle = (n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots) / N = v_1 a_1 + v_2 a_2 + \dots, \quad (4.4)$$

где  $v_i = n_i / N$  – *частота появления* (или *весовые части*) значения  $a_i$  измеряемой величины  $a$ ;  $n_1 + n_2 + \dots = N$  – *полное число измерений*, или (см. формулы (4.2), (4.3)) отношение (4.4) – это вероятности  $P = n_i / N$  или

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} n_i / N. \quad (4.5)$$

## 2. Распределение Максвелла молекул газа по скоростям.

### Тепловые скорости молекул среды

В соответствии с молекулярно-кинетической теорией молекулы газа совершают хаотическое движение. Это позволяет предположить, что в состоянии термодинамического равновесия все направления скоростей молекул в пространстве равновероятны, хотя значения этих скоростей не являются равновероятными (опыт Штерна).

Разобьем общее число молекул  $N$  на небольшие группы из  $dN_v$  молекул, значение скорости которых лежат в пределах от  $v$  до  $v + dv$ . Тогда  $dp = dN_v / N$  – это вероятность того, что молекула газа имеет скорость в заданном интервале от  $v$  до  $v + dv$  (или доля частиц от общего числа, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ ).

Согласно теории вероятности, плотность вероятности (а в статистической физике ее называют функцией распределения) будет иметь

$$f(v) = \frac{dp}{dv}. \quad (4.6)$$

В каждую такую группу при заданной температуре  $T$  попадает число молекул

$$dN_v = N f(v) dv. \quad (4.7)$$

Функция  $f(v)$ , зависящая от модуля скорости  $v$ , называется *функцией распределения молекул по скоростям*. В 1859 г. Джеймс

Максвелл получил в явном виде эту функцию. Функция распределения молекул газа по скоростям (*функция распределение Максвелла*) имеет вид

$$f(v) = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2. \quad (4.8)$$

Число молекул, скорости которых имеют значения, заключенные в пределах от  $v$  до  $v + dv$ , равно

$$dN_v = Nf(v)dv = N \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv. \quad (4.9)$$

Вероятность того, что молекула газа имеет скорость в заданном интервале от  $v$  до  $v + dv$  (или доля частиц от общего числа, скорости которых лежат в заданном интервале от  $v$  до  $v + dv$ ) определяется выражением

$$dp_v = \frac{dN_v}{N} = f(v)dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv. \quad (4.10)$$

График функции распределения молекул газа по скоростям представлен на рис. 4.1.

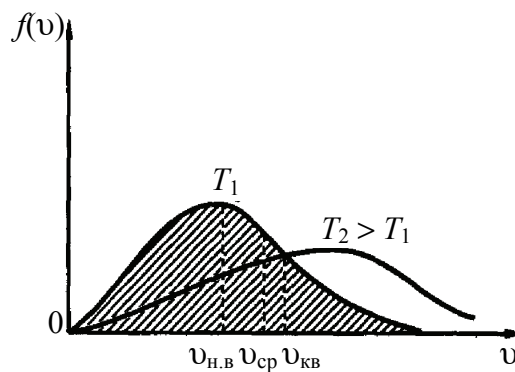


Рис. 4.1

Скорость, отвечающая максимуму функции распределения молекул газа по скоростям, называют *наиболее вероятной скоростью*. Этой скоростью обладает наибольшее количество частиц при заданной температуре  $T$ . Найдем наиболее вероятную скорость. Для этого возьмем производную по  $v$  от выражения (4.8) и приравняем к нулю:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \left( 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2 \right) &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \left( 2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) v &= 0 \Rightarrow 2 - \frac{m_0 v^2}{kT} = 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2kTN_A}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (4.12)$$

Найдем *среднюю арифметическую скорость* молекул газа:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^3 dv. \quad (4.13)$$

Интегрирование данного выражения по частям приводит к тому, что

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (4.14)$$

Найдем *среднее значение квадрата скорости* молекул газа:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^4 dv = \frac{3kT}{m_0}. \quad (4.15)$$

Корень квадратный из среднего значения квадрата скорости  $\langle v^2 \rangle$  называется *средней квадратичной скоростью*, и она равна

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (4.16)$$

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

$$\Delta p = \frac{\Delta N_v}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (4.17)$$

С точки зрения математики величина  $\Delta p$  – это площадь под криволинейной трапецией, ограниченной интервалом от  $v_1$  до  $v_2$  (рис. 4.2).

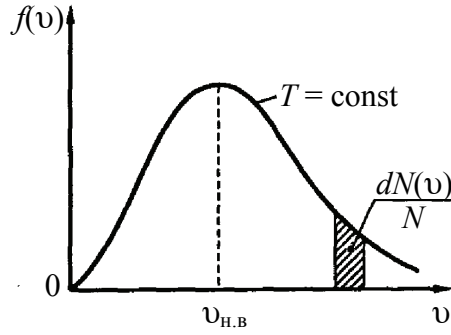


Рис. 4.2

Вероятность того, что скорость молекулы газа лежит в интервале от 0 до  $\infty$ , равна

$$\Delta p = \frac{\Delta N_v}{N} = \int_0^{\infty} f(v) dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^2 dv = 1. \quad (4.18)$$

Условие (4.18) является условием нормировки для функции распределения Максвелла.

Так как в конечных пределах вычисление интеграла (4.15) затруднено, то используют приближенные методы расчета. Для расчетов часто используют *распределения Максвелла по относительным скоростям*. *Относительной скоростью молекулы* называют величину  $u = v/v_B$ . Чтобы получить распределения Максвелла по относительным скоростям, перейдем от переменной  $v$  к переменной  $u$ . Произведя подстановку

$v = uv_B = u \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$  и  $dv = du v_B = du \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$  в выражении (4.10), получим

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) u^2 du. \quad (4.19)$$

Исходя из распределения Максвелла по скоростям, можно найти *распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения*. Для этого перейдем от переменной  $v$  к переменной

$\epsilon = \frac{m_0 v^2}{2}$ . Произведя подстановку  $v = \left( \frac{2\epsilon}{m_0} \right)^{1/2}$  и  $dv = (2m_0\epsilon)^{-1/2} d\epsilon$  в

выражении (4.10), получим

$$\frac{dN_\epsilon}{N} = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{\epsilon}{kT} \right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (4.20)$$

где  $dN_\epsilon/N$  – доля молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых имеет значения, заключенные в пределах от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ , или вероятность того, что кинетическая энергия поступательного движения молекулы имеет значение, заключенное в пределах от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ .

Выражение (4.20) называют *распределением молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения*.

С помощью этой функции можно вычислить среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекулы:

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{3kT}{2}. \quad (4.21)$$

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

### 3. Функция распределения Больцмана для частиц во внешнем потенциальном поле

Существует выражение для полной энергии в *каноническом распределении Гиббса*. Распределение Гиббса описывает распределение вероятностей (например, иметь ту или иную энергию) различных состояний подсистемы, составляющей малую, квазинезависимую часть произвольной системы (термостата), находящейся в состоянии статистического равновесия:

$$\rho(E) = A e^{-E/kT}, \quad (4.22)$$

где  $\rho(E)$  – плотность вероятности иметь ту или иную энергию такую, что

$$\rho(E) = dP/dE, \quad \int \rho(E) dE = 1; \quad (4.23)$$

$A$  – const.

Рассмотрим вторую составляющую полной энергии в каноническом распределении Гиббса, содержащую потенциальную энергию. Для нее

$$dP_q = b \exp[-W_{\text{п}}(q)/kT], \quad (4.24),$$

где  $W_{\text{п}}(q)$  – энергия частиц, находящихся во внешнем поле;  $q$  – обобщенная координата.

Рассмотрим газ, находящийся во внешнем (гравитационном) поле. Потенциальная энергия такого идеального или близкого к идеальному газа есть функция только координат. Заменим обобщенную координату на декартовы координаты  $dq = dx dy dz = dv$ .

Согласно частотному определению вероятности  $dP = dN/N$ , что хорошо выполняется при больших  $N$ . Тогда

$$dN = Nb \exp(-W_{\text{п}}[(x,y,z)/kT]) dv. \quad (4.25)$$

Пусть  $dN/dv = n$  – концентрация молекул,  $Nb = n_0$  – некая исходная концентрация молекул,  $W_{\text{п}} \equiv U$ . Тогда

$$n = n_0 e^{-U(x,y,z)/kT}. \quad (4.26)$$

Для молекулы в поле тяжести Земли  $U = mgz$ , где  $z$  – высота над поверхностью Земли. Тогда формула (4.26) принимает вид

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}. \quad (4.27)$$

Л. Больцман доказал, что распределение (4.26) справедливо не только в случае поля тяготения Земли, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. В соответствии с этим выражение (4.26) получило название *распределение Больцмана для частиц во внешнем потенциальном поле*.

#### 4. Барометрическая формула

Найдем закон изменения давления газа с высотой за счет влияния силы тяжести. Считаем поле тяготения однородным, температуру постоянной, а массы молекул одинаковыми. Разность давлений на высотах  $h$  и  $h + dh$  равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой  $dh$  и основанием с площадью  $1 \text{ м}^2$  (рис. 4.3).

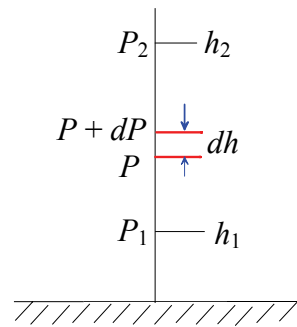


Рис. 4.3

Следовательно,

$$p - (p + dp) = \frac{dmg}{S} \Rightarrow -dp = \frac{\rho S dh g}{S} \Rightarrow dp = -\rho g dh, \quad (4.28)$$

где  $\rho$  – плотность газа на высоте  $h$ .

В условиях, близких к нормальным, воздух мало чем отличается по своему поведению от идеального газа. Поэтому, применив уравнение Менделеева – Клапейрона для произвольной массы газа, выразим его плотность:

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \frac{pM}{RT} = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}. \quad (4.29)$$

Подставив выражение (4.29) в (4.28), получим

$$dp = -\frac{pMg}{RT}dh, \text{ или } \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dh. \quad (4.30)$$

Предположим, что температура воздуха не зависит от высоты (изотермическая атмосфера) и на высоте  $h = 0$  давление равно  $p_0$ . Тогда проинтегрировав выражение (4.30), получим

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{Mg}{RT}dh \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}. \quad (4.31)$$

Потенцируя выражение (4.31), получим выражение

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad (4.32)$$

которое получило название *барометрическая формула*.

Полученная барометрическая формула дает зависимость давления от высоты над поверхностью Земли для воображаемой изотермической атмосферы. Из нее следует, что чем тяжелее газ (больше молярная масса газа  $M$ ) и ниже температура  $T$ , тем быстрее давление газа падает с высотой.

Если учесть, что

$$M/R = (m_0N_A)/(kN_A) = m_0/k, \quad (4.33)$$

где  $m_0$  – масса одной молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана, тогда

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{m_0gh}{kT}\right). \quad (4.34)$$

При  $h = 0$   $p = p_0$ , следовательно  $n = n_0$ .

## 5. Функция распределения Максвелла – Больцмана

В поле внешних сил молекулы газа одновременно подчиняются распределению Максвелла (по скоростям) и распределению Больцмана (по положениям). В обеих формулах распределений присутствует экс-



показательный множитель, в показателе которого имеет место отношение соответственно кинетической и потенциальной энергии одной молекулы к величине  $kT$ , которая определяет среднюю энергию теплового движения молекулы.

Поэтому оба распределения можно объединить в общее распределение молекул идеального газа во внешнем поле по их значениям проекций скоростей и координат  $x, y, z$  – функцию распределения Максвелла – Больцмана, которая имеет вид

$$f(\varepsilon) = B \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (4.35)$$

где  $B$  – нормировочная постоянная;  $\varepsilon = \frac{m_0 v_x^2}{2} + \frac{m_0 v_y^2}{2} + \frac{m_0 v_z^2}{2} + \Pi(x, y, z) = \frac{m_0 v^2}{2} + \Pi(x, y, z)$  – полная энергия молекулы.

По распределению Максвелла – Больцмана число молекул определяется выражением

$$dn_{E_{\Pi}, v} = n_0 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\Pi} + \frac{mv^2}{2}}{kT}} v^2 dv e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv, \quad (4.36)$$

где  $n_0$  – плотность частиц, соответствующая точке (началу координат), в которой потенциальная энергия  $E_{\Pi}$  равна нулю.

Интегрирование этого выражения приводит к распределению Больцмана.

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

1. Предмет физической кинетики, термодинамические потоки.
2. Феноменологическое и молекулярно-кинетическое описание явлений переноса.
3. Диффузия в газах. Закон Фика.
4. Теплопроводность газов. Закон Фурье.
5. Вязкость газов. Закон Ньютона.

### **1. Предмет физической кинетики, термодинамические потоки**

Раздел молекулярной физики, в котором изучаются процессы, возникающие при нарушении равновесия, носит название *физической кинетики*. В телах могут возникать флуктуации температуры, концентрации, скорости перемещения какой-либо части системы относительно других ее частей. Такие флуктуации приводят к нарушению равновесия. Однако известно, что система, по закону возрастания энтропии, стремится восстановить свое равновесное состояние. При восстановлении равновесия происходит образование потоков частиц движением молекул, атомов, ионов и электронов.

Для количественного описания происходящих при этом процессов возможно применение двух основных методов описания: *гидродинамического* и *кинетического*.

При использовании первого метода в результате расчета определяется количество переносимого вещества, энергии или импульса через заданную поверхность за единицу времени. Интенсивность переноса зависит от степени неравновесности состояния и величины коэффициентов переноса (кинетических коэффициентов), характеризующих свойства среды.

Второй метод основан на нахождении зависимости от времени статистических характеристик параметров, описывающих движение исследуемых частиц, или использовании функции распределения, зависимость которой от времени находят, решая соответствующие кинетические уравнения.

Выбор применения того или иного метода описания зависит от характера исследуемой термодинамической системы и необходимой точности расчетов. Например, при описании необратимых процессов в газах применение кинетического метода может позволить получить более точные результаты, но требует решения гораздо более сложных математических уравнений.

В лекции будут рассмотрены только наиболее простые примеры описания явлений переноса в средах, находящихся в состояниях, близких к равновесному.

*Термодинамические потоки*, связанные с переносом вещества, энергии или импульса из одной части среды в другую, возникают в случае, если значения тех или иных физических параметров различны в различных точках среды.

При наличии в среде различной концентрации какой-либо примеси возникают диффузионные потоки. Это явление *диффузии* – процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ в смесях. Она наблюдается в различных средах, но ее скорость сильно зависит от агрегатного состояния вещества. В случае разной температуры возникают тепловые потоки – это явление *теплопроводности*, приводящее к выравниванию температуры в различных точках среды. Интенсивность тепловых потоков при теплопроводности в твердых телах сильно зависит от свойств тела. При различной скорости течения появляются потоки импульса – явление *вязкости*, приводящее к возникновению силы сопротивления при движении тела в жидкости или газе и к затуханию звуковых волн при прохождении их через различные среды.

Для количественного описания термодинамического потока вводят величину  $J$ , численно равную количеству физической величины, переносимой за одну секунду через выбранную поверхность. В случае диффузии поток  $J_N$  определяет *интенсивность переноса частиц примеси*; при теплопроводности величина  $J_Q$  численно равна количеству теплоты, переносимой за единицу времени; для явления вязкости величина  $J_p$  характеризует перенос импульса.

В общем случае поток  $J$  определяется следующим образом:

$$J = \int_S \vec{j} d\vec{S}, \quad (5.1)$$

где  $\vec{j}$  – плотность термодинамического потока;  $d\vec{S}$  – вектор, численно равный величине элементарной поверхности  $dS$  и направленный по нормали к этой поверхности.

Если термодинамический поток однороден и вектор  $\vec{j}$  во всех точках среды одинаков и перпендикулярен поверхности, то величина потока  $J$ , проходящего через плоскую площадку  $S$ , определяется по формуле

$$J = jS. \quad (5.2)$$

Если рассматриваемая термодинамическая система находится в состоянии, близком к равновесию, то плотность термодинамического потока  $\vec{j}_\Omega$  пропорциональна градиенту соответствующей физической величины  $\Omega$  в той же точке:

$$\vec{j}_\Omega = -\beta_\Omega \text{grad}\Omega, \quad (5.3)$$

где  $\beta_\Omega$  – коэффициенты переноса или кинетические коэффициенты.

Из выражения (5.3) следует, что плотность термодинамического потока  $\vec{j}_\Omega$  имеет тем большую величину, чем сильнее изменяется физическая величина  $\Omega$  от точки к точке пространства. Кроме этого, знак минус в этом выражении указывает на то, что поток  $\vec{j}_\Omega$  направлен в сторону уменьшения величины  $\Omega$ .

Величина  $\Omega$  зависит от описываемого процесса. При описании диффузии в качестве параметра  $\Omega$  выступает относительная концентрация примеси, а коэффициент переноса  $\beta_\Omega$  представляет собой коэффициент диффузии  $D$ . Для случая теплопроводности вместо  $\Omega$  необходимо использовать энергию теплового движения молекулы, а коэффициент  $\beta_\Omega$  является коэффициентом теплопроводности  $\kappa$ . Параметром  $\Omega$  при описании вязкости будет импульс упорядоченного движения молекулы, а величина  $\beta_\Omega$  – это коэффициент вязкости  $\eta$ .

## **2. Феноменологическое и молекулярно-кинетическое описание явлений переноса**

С точки зрения молекулярно-кинетической теории основной причиной переноса в средах является тепловое хаотическое движение их микрочастиц. Находясь в постоянном хаотическом движении, молекулы газа, соударяясь между собой, передают друг другу свою кинетическую энергию. Это приводит к выравниванию температуры в различных частях газа. Аналогично при тепловом движении происходит выравнивание концентраций веществ в смеси и передача импульса между движущимися друг относительно друга слоями жидкости.

При хаотическом тепловом движении молекул газа вероятность движения молекулы в любом направлении одинакова. Так как таких возможных направлений движения, соответствующих движению в

положительном и отрицательном направлении вдоль осей  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$ , всего шесть, то плотность потока частиц  $j$  в любом из этих направлений может быть определена по формуле

$$j = (1/6)\langle v \rangle n, \quad (5.4)$$

где  $\langle v \rangle$  – средняя скорость теплового движения молекул;  $n$  – концентрация молекул газа.

На рис. 5.1 схематически изображен процесс переноса некоторой физической величины  $\Omega$  через площадку  $S$ . Будем считать, что величина  $\Omega$  изменяется в зависимости от координаты  $x$ . В качестве переносимой величины может выступать масса, энергия, импульс и т. д. При этом считаем, что переносимую величину можно отнести к одной молекуле. Если речь идет, например, о переносе энергии, то отнесенной к одной молекуле величиной будет полная энергия молекулы.

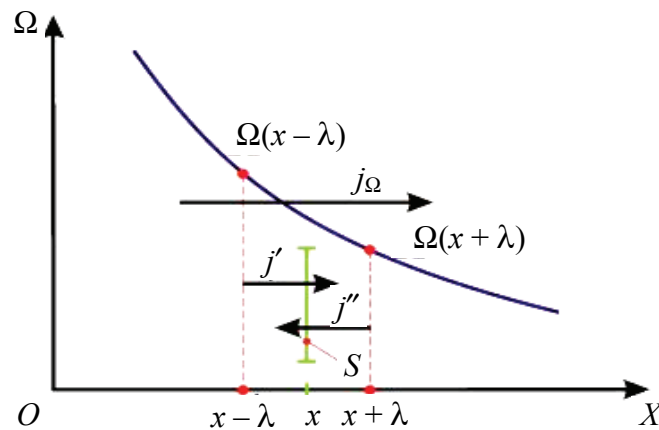


Рис. 5.1

Через площадку  $S$  в направлении оси  $OX$  будет проходить поток молекул  $J' = j'S$ , а в противоположном направлении соответственно поток  $J'' = j''S$ . В случае выполнения *принципа равновесия* плотности потоков молекул в двух противоположных направлениях должны быть одинаковыми:  $j' = j'' = j$  или  $J' = J'' = jS$ . Переносимый в направлении оси  $OX$  поток величины  $\Omega$  отличается от потока этой величины, переносимого в обратном направлении. Это связано с тем, что в рассматриваемом газе через площадку  $S$  в направлении оси  $OX$  будут проходить молекулы, характеризуемые величиной  $\Omega(x - \lambda)$ , а в противоположном – соответственно величиной  $\Omega(x + \lambda)$ , где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул газа, численно равная перемещению, которое молекула газа проходит без соударения с другими молекулами.

Тогда плотность потока величины  $\Omega$  с учетом выражения (5.4) можно вычислить по формуле

$$j_{\Omega} = j' \Omega(x - \lambda) - j'' \Omega(x + \lambda) = \frac{1}{6} \langle v \rangle n (\Omega(x - \lambda) - \Omega(x + \lambda)). \quad (5.5)$$

Считая длину свободного пробега  $\lambda$  малой величиной, функцию  $\Omega(x + \lambda)$  (и соответственно функцию  $\Omega(x - \lambda)$ ) можно разложить в ряд с сохранением только слагаемого первого порядка малости:

$$\Omega(x \pm \lambda) = \Omega(x) \pm \frac{d\Omega}{dx} \lambda. \quad (5.6)$$

Тогда разность значений  $\Omega$  в формуле (5.5) принимает вид

$$\Omega(x - \lambda) - \Omega(x + \lambda) = -2\lambda \frac{d\Omega}{dx}. \quad (5.7)$$

Окончательно получаем уравнение переноса для плотности потока физической величины  $\Omega$ :

$$j_{\Omega} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \lambda \frac{d\Omega}{dx}. \quad (5.8)$$

Соответственно для потока  $J_{\Omega}$  имеем

$$J_{\Omega} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \lambda S \frac{d\Omega}{dx}. \quad (5.9)$$

Стоящие в полученных выражениях (5.8) и (5.9) величины средней скорости  $\langle v \rangle$ , концентрации молекул  $n$  и переносимой физической величины  $\Omega$  зависят только от координаты  $x$  и принимают значения, соответствующие точке с координатой  $x$ .

Полученное уравнение переноса применимо для описания явлений диффузии, теплопроводности и вязкости в газах при отсутствии в них макроскопического перемешивания.

Дальнейшее феноменологическое (математическое) и молекулярно-кинетическое описание процессов будет приведено ниже.

### 3. Диффузия в газах. Закон Фика

Проведем описание диффузии примеси одного газа в другом. Для простоты будем считать, что оба газа имеют практически одинаковые молекулы и их суммарная концентрация постоянна и равна величине  $n$ :  $n_1 + n_2 = n$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации газов.

Пусть концентрация диффундирующего газа  $n_1$  зависит только от одной координаты  $x$ :  $n_1 = n_1(x)$ . Тогда физической величиной, перенос которой в данном случае осуществляется вследствие диффузии, является *относительная концентрация газа*, которая также зависит только от переменной  $x$ :

$$\Omega(x) = \frac{n_1(x)}{n}. \quad (5.10)$$

Подстановка этого выражения в формулу (5.8) дает *уравнение диффузии* в виде

$$j_{n_1} = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \frac{dn_1}{dx}. \quad (5.11)$$

Соответственно выражение для потока частиц  $J_{n_1}$  принимает форму

$$J_{n_1} = -DS \frac{dn_1}{dx}, \quad (5.12)$$

где введенный коэффициент  $D$  называется *коэффициентом диффузии*:

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda. \quad (5.13)$$

Выражения, аналогичные формулам (5.11) и (5.12), могут быть записаны и для второго газа, имеющего концентрацию  $n_2$ .

Уравнение (5.13) позволяет также записать формулу, описывающую *поток массы*. Считая, что молекула газа имеет массу  $m$ , умножим на эту величину уравнение (5.13) и учтем связь величины потока массы  $J_{\rho_1}$  и потока концентрации частиц  $J_{n_1}$ :  $J_{\rho_1} = mJ_{n_1}$ .

Тогда имеем *закон Фика*:

$$J_{\rho_1} = -DS \frac{d\rho_1}{dx}, \quad (5.14)$$

где  $\rho_1 = mn_1$  – плотность диффундирующего газа;  $d\rho/dx$  – *градиент плотности*, равный скорости изменения плотности на единицу длины  $x$  в направлении нормали к площадке.

С учетом формулы для длины свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}, \quad (5.15)$$

где  $\sigma$  – эффективное сечение молекулы газа:  $\sigma = \pi d^2$ , и выражения для средней скорости  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  выражение для коэффициента диффузии приобретает вид

$$D = \frac{1}{3\sigma n} \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}}. \quad (5.16)$$

Как следует из этой формулы, коэффициент диффузии растет с повышением температуры:  $D \sim \sqrt{T}$ , и уменьшается при увеличении концентрации:  $D \sim 1/n$ . Уменьшение коэффициента диффузии при увеличении концентрации молекул связано с уменьшением длины свободного пробега  $\lambda$ , что приводит к более частым соударениям диффундирующих частиц с молекулами газа.

#### 4. Теплопроводность газов. Закон Фурье

При описании теплопроводности в качестве переносимой величины  $\Omega$  выступает энергия теплового движения молекулы газа:

$$\Omega(x) = \frac{i}{2} kT(x), \quad (5.17)$$

где  $i$  – число степеней свободы молекулы, а температура считается зависящей только от координаты  $x$ :  $T = T(x)$ .

Тогда подстановка формулы (5.17) в выражение (5.8) дает уравнение теплопроводности:

$$j_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n_0 \lambda \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx}. \quad (5.18)$$

Если учесть соотношение

$$\frac{i}{2} kn = c_V \rho, \quad (5.19)$$

где  $c_V$  – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме;  $\rho = mn$  – плотность газа, то уравнение (5.18) приобретет форму

$$j_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda c_V \rho \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx}, \quad (5.20)$$

а выражение для потока теплоты  $J_Q$  через площадку площадью  $S$ , перпендикулярную оси  $Ox$ , соответственно запишется в виде формулы (5.21) – закона Фурье:



$$j_Q = -\kappa S \frac{dT}{dx}, \quad (5.21)$$

где  $dT/dx$  – *градиент температуры* – скорость изменения температуры на единицу длины  $x$  в направлении нормали к площадке.

В формуле (5.21) введен *коэффициент теплопроводности*, который равен

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda c_V \rho. \quad (5.22)$$

При подстановке в эту формулу выражений для длины свободного пробега (5.15) и средней скорости имеем

$$\kappa = \frac{c_V}{3\sigma} \sqrt{\frac{4mkT}{\pi}}. \quad (5.23)$$

Из этой формулы следует, что с повышением температуры коэффициент теплопроводности тоже увеличивается:  $\kappa \sim \sqrt{T}$ . Но в отличие от коэффициента диффузии этот коэффициент не зависит от концентрации молекул газа. Данная особенность связана с тем, что в более плотном газе в теплопроводности участвует большее количество молекул. Но при этом, вследствие меньшей длины свободного пробега  $\lambda$ , энергия передается на меньшие расстояния. Для более разреженного газа ситуация обратная: в переносе энергии участвует меньшее число молекул, но этот перенос осуществляется на большие расстояния.

## 5. Вязкость газов. Закон Ньютона

Явление вязкости газа может быть описано с помощью уравнения (5.8) при подстановке в него *в качестве переносимой величины*  $\Omega$  импульса молекулы при упорядоченном движении газа в направлении, перпендикулярном оси  $Ox$ :

$$\Omega(x) = tu(x), \quad (5.24)$$

где  $u(x)$  – скорость течения газа в направлении, перпендикулярном оси  $Ox$ , в точке с координатой  $x$ :  $u = u(x)$ .

С учетом формулы (5.24) получим *уравнение вязкости* в виде

$$j_p = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{du}{dx}. \quad (5.25)$$

Тогда формула для расчета потока импульса  $J_p$  является *законом Ньютона*:

$$J_p = -\eta S \frac{du}{dx}, \quad (5.26)$$

где величина  $J_p$  имеет смысл силы, с которой слои газа, двигающиеся в направлении, перпендикулярном оси  $Ox$ , действуют друг на друга;  $du/dx$  – градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении  $x$ , перпендикулярном направлению движения слоев газа.

Коэффициент вязкости  $\eta$  определяется с помощью следующего выражения:

$$\mu = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho. \quad (5.27)$$

После подстановке в формулу (5.27) выражений для  $\langle v \rangle$  и  $\lambda$  имеем

$$\eta = \frac{1}{3\sigma} \sqrt{\frac{4mkT}{\pi}}. \quad (5.28)$$

Температурная зависимость коэффициента вязкости аналогична зависимости для коэффициента теплопроводности:  $\eta \sim \sqrt{T}$ , и этот коэффициент, также как и теплопроводность, не зависит от концентрации молекул газа (плотности газа). Независимость коэффициента вязкости от плотности газа имеет то же объяснение, что и для теплопроводности: с повышением плотности увеличивается число молекул, переносящих импульс, но уменьшаются расстояния, на которые этот перенос осуществляется.

Между всеми полученными коэффициентами переноса существует общее соотношение, имеющее следующий вид:

$$\kappa = c_V \eta = c_V \rho D, \quad (5.29)$$

которое позволяет по результатам измерений одного из коэффициентов переноса вычислять все остальные.

Кроме этого, полученные соотношения дают возможность по экспериментально измеренным коэффициентам диффузии, теплопроводности или вязкости определять длину свободного пробега молекулы газа и ее эффективное сечение. Это, в свою очередь, позволяет найти диаметр молекулы.

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

1. Сила и потенциальная энергия молекулярного взаимодействия. Межмолекулярный потенциал Леннард-Джонса.
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.
3. Внутренняя энергия идеального и реального газов.
4. Эффект Джоуля – Томпсона. Кривая инверсии.
5. Сжижение газов.

### **1. Сила и потенциальная энергия молекулярного взаимодействия.**

#### **Межмолекулярный потенциал Леннард-Джонса**

*Межмолекулярные взаимодействия* – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей.

Межмолекулярное взаимодействие определяет отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов.

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу. Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. При больших  $R$  (расстояниях между молекулами), значительно превосходящих линейные размеры  $l$  самих молекул, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются, силы межмолекулярного взаимодействия можно достаточно обоснованно подразделить на три вида сил притяжения: *электростатические (ориентационные)*, *поляризационные (индукционные)* и *дисперсионные*. При малых расстояниях между молекулами ( $R \sim l$ ) выделяют силы, связанные с перекрыванием электронных оболочек, – *обменное взаимодействие* или силы отталкивания.

*Ориентационные* силы действуют между полярными молекулами, т. е. обладающими дипольными электрическими моментами. Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии (рис. 6.1). Эта сила возникает благодаря тому, что расстояния

между разноименными зарядами немного меньше, чем между одноименными. В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание.

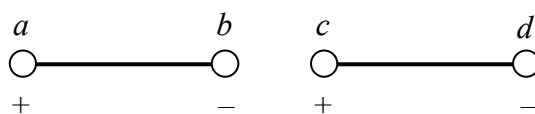


Рис. 6.1

Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются *ориентационными*.

*Потенциальная энергия ориентационного межмолекулярного взаимодействия:*

$$U_{\text{ор}}(r) \sim p_1 p_2 / r^6, \quad F_{\text{ор}} \sim r^{-7}, \quad (6.1)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – дипольные моменты взаимодействующих молекул.

Сила  $F_{\text{ор}}$  убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных тел ( $F_{\text{кул}} \sim r^{-2}$ ).

*Индукционные* (или *поляризационные*) силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределенными по объему. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные – против. В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент.

*Энергия индукционного межмолекулярного взаимодействия* пропорциональна дипольному моменту  $p_1$  полярной молекулы и поляризуемости  $a_2$ , характеризующей способность другой молекулы поляризоваться:

$$U_{\text{инд}}(r) \sim p_1 a_2 / r^6, \quad F_{\text{инд}} \sim r^{-7}. \quad (6.2)$$

Эта энергия называется индукционной, так как она появляется благодаря поляризации молекул, вызванной электростатической индукцией.

Между неполярными молекулами действует *дисперсионное межмолекулярное взаимодействие*. Природа этого взаимодействия была выяснена полностью только после создания квантовой механики. В атомах и молекулах электроны сложным образом движутся вокруг ядер. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул оказываются равными нулю. Но в каждый момент электроны занима-

ют какое-то положение. Поэтому мгновенное значение дипольного момента отлично от нуля. Мгновенный диполь создает электрическое поле, поляризующее соседние молекулы. В результате возникает взаимодействие мгновенных диполей. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции.

*Потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия:*

$$U_{\text{дисп}}(r) \sim a_1 a_2 / r^6, \quad F_{\text{дисп}} \sim r^{-7}, \quad (6.3)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – поляризуемости взаимодействующих молекул.

Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у молекул (атомов) постоянные дипольные моменты или нет. Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные.

Очень существенно, что все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаковым образом убывают с расстоянием:

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} \sim r^{-6}. \quad (6.4)$$

*Силы отталкивания* действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. Существующий в квантовой механике принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальности молекул.

*Потенциальная энергия сил отталкивания*  $U_{\text{от}}$  возрастает с уменьшением расстояния по следующему закону:

$$U_{\text{от}}(r) \sim r^{-12}, \quad F_{\text{от}} \sim r^{-13}. \quad (6.5)$$

Какой-либо универсальной формулы для  $U(r)$ , пригодной для всех молекул, не существует. Обычно *потенциал межмолекулярного взаимодействия* берется в виде

$$U(r) = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m}. \quad (6.6)$$

Постоянные  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $n$ ,  $m$  подбираются из требований наилучшей аппроксимации реального потенциала. Для неполярных молекул достаточно хорошим приближением является  $n = 6$ ,  $m = 12$ , при этом зна-

чения  $a_1$  и  $a_2$  уточняются для конкретных молекул. Полученное выражение для потенциальной энергии принято называть *потенциалом Леннард-Джонса*:

$$U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}. \quad (6.7)$$

Первый член в уравнениях (6.6) и (6.7) соответствует силам отталкивания, второй – силам притяжения;

$$F = \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{a_1}{r^{13}} - \frac{a_2}{r^7}; \quad (6.8)$$

$$a_1 = 4\epsilon\sigma^{12}, \quad a_2 = 4\epsilon\sigma^6. \quad (6.9)$$

*Потенциал Леннард-Джонса (потенциал 6-12)* – простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Потенциал Леннард-Джонса записывается также в следующем виде:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6.10)$$

где  $\epsilon$  – глубина потенциальной ямы (энергия связи молекул);  $\sigma$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю;  $r$  – расстояние между центрами частиц.

Параметры  $\epsilon$  и  $\sigma$  являются характеристиками вещества. Характерный вид потенциала показан на рис. 6.2, его минимум лежит в точке  $r_{\min} = \sigma\sqrt[6]{2}$  и отвечает расстоянию между молекулами  $r_{\min}$ , при котором силы притяжения компенсируются силами отталкивания.

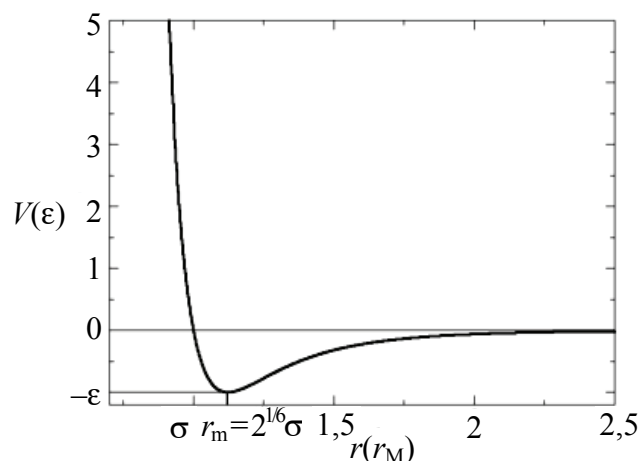


Рис. 6.2

При больших  $r$  молекулы притягиваются, что соответствует члену  $-(\sigma / r)^6$  в формуле (6.10). На малых же расстояниях молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться), чему соответствует член  $(\sigma / r)^{12}$ .

Данный конкретный вид потенциала отталкивания, в отличие от вида потенциала притяжения, не имеет под собой теоретического обоснования. Более того, более обоснованной является экспоненциальная зависимость. Однако потенциал отталкивания Леннарда-Джонса более удобен в вычислениях, так как  $r^{12} = (r^6)^2$ , что и оправдывает его применение.

## 2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Потенциальная энергия, отвечающая модели Ван-дер-Ваальса, является еще более грубой аппроксимацией. На рис. 6.3 она изображена пунктирной кривой, для которой круто поднимающийся вверх левый участок сплошной кривой (*потенциал Леннарда-Джонса*) заменяется вертикальной прямой. При этом расстояние данной прямой от начала координат  $d$  определяет минимальное расстояние, на которое могут сблизиться молекулы, т. е. играет роль диаметра молекулы. Таким образом, в модели Ван-дер-Ваальса молекулы считаются твердыми шарами, между которыми действуют силы притяжения.

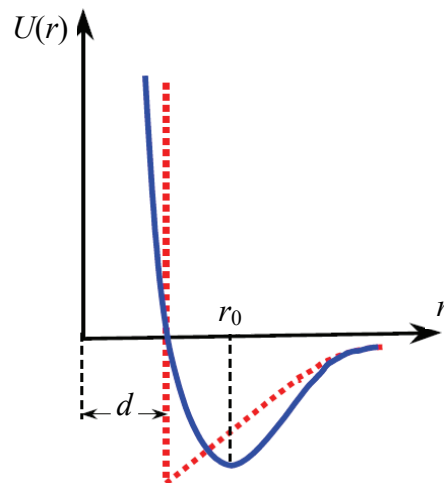


Рис. 6.3

В уравнение состояния идеального газа  $pV_{\mu} = RT$  были внесены поправки, учитывающие собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

Фактический объем реального газа (свободный объем)  $V^*$  равен

$$V^* = V - \nu b, \quad (6.11)$$

где  $b$  – объем, занимаемый самими молекулами (*поправочный коэффициент – постоянная Ван-дер-Ваальса* для одного моля газа).

Две молекулы радиуса  $r$  не могут сблизиться на расстояние меньше  $2r$ , следовательно, для центров двух молекул недоступен сферический объем радиуса  $2r$  (рис. 6.4).

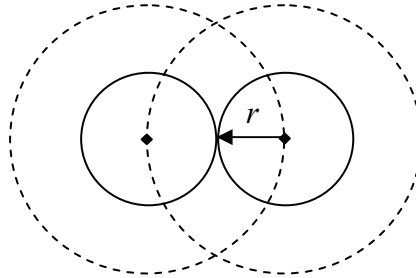


Рис. 6.4

Этот объем  $b$  в восемь раз больше объема одной молекулы и в расчете на одну молекулу равен учетверенному объему молекулы:

$$b = 4V_0 = (4/6) \pi d^3. \quad (6.12)$$

Учет сил межмолекулярного притяжения осуществляется введением дополнительного давления  $p_i$  на газ, называемого *внутренним давлением*:

$$p_i = a / V\mu^2, \quad (6.13)$$

где  $a$  – второй *поправочный коэффициент – постоянная Ван-дер-Ваальса*.

В результате внешнее давление  $p$ , которое необходимо приложить к реальному газу для удержания его в заданном объеме  $V$ , уменьшается по сравнению с давлением  $p^*$  в случае идеального газа. Это значит, что

$$p = p^* - p_i = p^* - \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (6.14)$$

Свободный объем  $V^*$  и давление  $p^*$  связаны уравнением Клапейрона – Менделеева:

$$p^* V^* = \nu RT. \quad (6.15)$$

Подставляя в формулу (6.15) выражения (6.11) и (6.14), получаем приближенное уравнение состояния для реального газа – *уравнение Ван-дер-Ваальса*:



$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT. \quad (6.16)$$

Следует отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса лучше согласуется с опытными данными, чем уравнение Клапейрона – Менделеева, особенно при больших давлениях, а также качественно правильно описывает особенности фазового перехода между газом и жидкостью.

### 3. Внутренняя энергия идеального и реального газов

У идеального газа внутренняя энергия  $U$  равна средней энергии поступательного и вращательного колебательного движений его молекул и определяется соотношением  $U_{\text{ид}} = \frac{i}{2}vRT$ .

В *реальных* молекулах нет жесткой связи между атомами в молекуле, поэтому необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения атомов внутри молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}. \quad (6.17)$$

Энергия колебательных степеней свободы вдвое больше, поскольку колебательная система обладает равными по величине средними значениями как кинетической, так и потенциальной энергии.

В случае реальных газов внутренняя энергия равна сумме средней энергии поступательного, вращательного и колебательного движений его молекул и потенциальной энергии их взаимодействия. Тогда с учетом соотношения (6.17) с достаточной степенью точности можно считать, что кинетическая энергия теплового движения молекул реального газа определяется выражением

$$K_{\text{реал}} = K_{\text{ид}} = U_{\text{ид}} = \frac{i}{2}vRT. \quad (6.18)$$

Учтем потенциальную энергию отталкивания и притяжения всех молекул. Вклад сил отталкивания в потенциальную энергию определяется поправкой  $b$ , которая считается не зависящей от  $T$  и  $V$ . Поэтому данный вклад во внутреннюю энергию можно не учитывать. Среднее значение энергии притяжения равно работе, которую нужно затратить, чтобы разнести все молекулы на бесконечно большие расстояния. Внутреннее давление в уравнении Ван-дер-Ваальса как раз и учитывает действие сил притяжения, поэтому потенциальная энергия взаимодействия равна

$$\Pi_{\text{реал}} = -A = -\int_V^{\infty} p^i dV = \int_{\infty}^V v^2 \frac{a}{V^2} dV = -v^2 \frac{a}{V}. \quad (6.19)$$

Полная внутренняя энергия реального газа:

$$U_{\text{реал}} = K + \Pi = v \left( \frac{i}{2} v R T - v \frac{a}{V} \right) = v \left( C_V^M R T - \frac{va}{V} \right). \quad (6.20)$$

Из формулы (6.20) видно, что внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема. Поэтому для адиабатического процесса ( $\delta Q = 0$ ), когда  $dU = -pdV$ , с учетом выражения (6.20) получим

$$v \left( C_V^M R dT + \frac{va}{V^2} dV \right) = -pdV. \quad (6.21)$$

Отсюда следует, что изменение температуры  $dT$  реального газа определяется не только работой сил давления газа при расширении (сжатии), но и изменением потенциальной энергии взаимодействия молекул газа. Этот тепловой эффект проявляется при расширении газа в пустоту, а также в опыте Джоуля – Томсона по дросселированию газа через пористую перегородку.

#### 4. Эффект Джоуля – Томпсона. Кривая инверсии

*Эффект Джоуля – Томпсона* – изменение температуры газа в результате медленного протекания его под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель – местное 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 (адиабатически).

Английскими учеными Дж. Джоулем и У. Томсоном в 1852–1862 гг. измерялась температура в двух последовательных сечениях непрерывного и стационарного потока газа (до дросселя и за ним, рис. 6.5). Значительное трение газа в дросселе (мелкопористой пробке из ваты) делало скорость газового потока ничтожно малой, так что при дросселировании кинетическая энергия потока была очень мала и практически не менялась. Благодаря низкой теплопроводности стенок трубы и дросселя теплообмен между газом и внешней средой отсутствовал. Левый поршень перемещался так, чтобы давления  $P_1$  и  $P_2$  оставались неизменными. В опыте измерялись температуры частей 1 и 2.



Рис. 6.5

Применим к этому адиабатическому процессу первое начало термодинамики:

$$Q = \Delta U + A = 0 \Rightarrow U_2 - U_1 = -A. \quad (6.22)$$

Суммарная работа перехода системы из состояния 1 в состояние 2 состоит из работы  $A_1 = p_1 \Delta V_1 = p_1(0 - V_1) = -p_1 V_1$ , связанной с изменением объема от  $V_1$  до нуля при постоянном давлении  $p_1$ , и работы  $A_2 = p_2 \Delta V_2 = p_2(V_2 - 0) = p_2 V_2$ , связанной с изменением объема от нуля до  $V_2$  при постоянном давлении  $p_2$ .

Суммарная работа перехода равна

$$A = A_1 + A_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1. \quad (6.23)$$

Подставим выражение (6.23) в формулу (6.22):

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (6.24)$$

Как следствия, вытекающие из условия (6.24), рассмотрим два предельных случая.

1. Предположим, что газ находится в таком состоянии, когда вкладом от сил притяжения можно пренебречь по сравнению со вкладом от сил отталкивания (параметр  $a = 0$ , а параметр  $b \neq 0$ ). Тогда уравнение Ван-дер-Ваальса упростится, причем внутренняя энергия будет содержать только кинетическую энергию:

$$p(V - vb) = \nu RT, \quad U = \nu C_V T. \quad (6.25)$$

Подстановка выражений (6.25) в формулу (6.24) приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} \nu C_V (T_2 - T_1) &= \nu (R(T_2 - T_1) + b(p_1 - p_2)) \Rightarrow \\ \Rightarrow T_2 - T_1 &= \frac{b(p_1 - p_2)}{C_V + R} \Rightarrow \Delta T = \frac{b(p_1 - p_2)}{C_p}. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Поскольку  $p_1 > p_2$ , то газ нагревается в процессе прохождения через пористую перегородку ( $\Delta T > 0$  – отрицательный эффект Джоуля – Томсона).

2. Рассмотрим другую ситуацию, когда  $a \neq 0$ , а поправка  $b = 0$ . В этом случае

$$\left. \begin{aligned} \left( p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) V = vRT &\Rightarrow pV = v \left( RT - \frac{va}{V} \right); \\ U = v \left( C_V^M RT - \frac{va}{V} \right). \end{aligned} \right\} \quad (6.27)$$

Следовательно, из соотношения (6.24) получим

$$\begin{aligned} vC_V(T_2 - T_1) - v^2 \left( \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} \right) &= vR(T_1 - T_2) - v^2 \left( \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta T &= \frac{2av(V_1 - V_2)}{V_2 V_1 (C_V + R)} \Rightarrow \Delta T = \frac{2av(V_1 - V_2)}{V_2 V_1 C_p}. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Поскольку при дросселировании  $V_2 > V_1$ , то  $\Delta T < 0$  (газ охлаждается – положительный эффект Джоуля – Томсона).

В случае, когда нельзя пренебречь ни той, ни другой поправкой, аналогичные преобразования приводят к следующей формуле:

$$\Delta T \approx \frac{v}{C_p} \left( RT_1 \frac{b}{V_1 - vb} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (6.29)$$

При выводе формулы (6.29) предполагалось, что объем  $V_2$  после дросселирования намного больше, чем  $V_1$ , и поэтому поправками во втором состоянии можно пренебречь. Выражение в правой части (6.29), определяющее знак величины  $\Delta T$ , можно приравнять к нулю и получить уравнение

$$T_1 = \frac{2a}{bR} \frac{V_1 - vb}{V_1}. \quad (6.30)$$

Кривая (рис. 6.6), построенная по уравнению (6.30), разделяет плоскость первоначальных состояний  $V_1, T_1$  на две области ( $\Delta T > 0$  и  $\Delta T < 0$ ), в пределах которых наблюдается при дросселировании либо положительный, либо отрицательный эффект Джоуля – Томсона. Совокупность параметров  $T_1$  и  $V_1$ , при которых имеет место изменение знака эффекта Джоуля – Томсона, образует кривую инверсии.

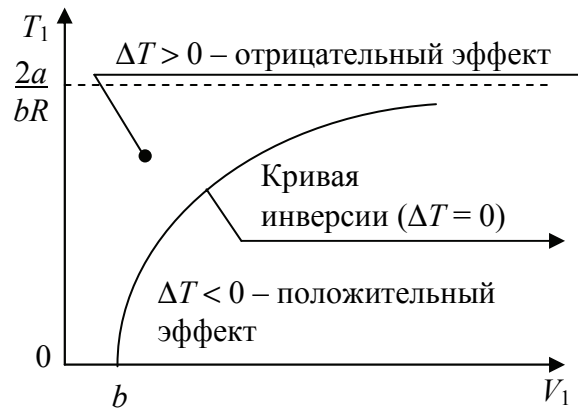


Рис. 6.6

## 5. Сжижение газов

*Сжижение газов* – переход вещества из газообразного состояния в жидкое. Сжижение газов достигается охлаждением их ниже *критической температуры* ( $T_{кр}$  – температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящимися в равновесии) и последующей конденсацией в результате отвода теплоты парообразования. Охлаждение газа ниже  $T_{кр}$  необходимо для достижения области температур, при которых газ может сконденсироваться в жидкость (при  $T > T_{кр}$  жидкость существовать не может). Впервые газ (аммиак) был сжижен в 1792 г. голландским физиком М. ван Марумом, водород – в 1898 г. шотландским ученым Дж. Дьюаром.

Идеальный процесс сжижения газов изображен на рис. 6.7 (диаграмма  $T-S$  (температура – энтропия)).

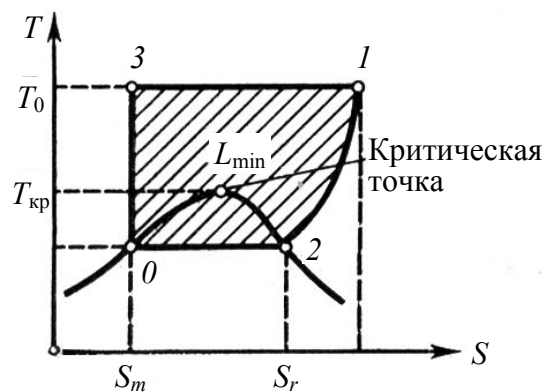


Рис. 6.7

Изобара  $1-2$  соответствует охлаждению газа до начала конденсации, изотерма  $2-0$  – конденсации газа. Площадь ниже  $1-2-0$  эквивалентна количеству теплоты, которое необходимо отвести от газа при его сжиже-

нии, а площадь внутри контура 1–2–0–3 (1–3 – изотермическое сжатие газа, 3–0 – адиабатическое его расширение) характеризует термодинамически минимальную работу  $L_{\min}$ , необходимую для сжижения газов:

$$L_{\min} = T_0(S_{\Gamma} - S_{\text{Ж}}) - (H_{\Gamma} - H_{\text{Ж}}), \quad (6.31),$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды;  $S_{\Gamma}$ ,  $S_{\text{Ж}}$  – энтропии газа и жидкости;  $H_{\Gamma}$ ,  $H_{\text{Ж}}$  – теплосодержания (энтальпии) газа и жидкости.

Сжижение газов с  $T_{\text{кр}}$ , которая значительно ниже температуры окружающей среды ( $0^{\circ}\text{C}$ ), производится методами глубокого охлаждения. *Глубокое охлаждение* – охлаждение веществ с целью получения и практического использования температур, лежащих ниже 170 К. Глубокое охлаждение обеспечивается рабочими веществами, критическая температура которых лежит ниже 273,15 К, – воздухом, азотом, гелием и др.

Глубокое охлаждение осуществляют следующими основными способами: охлаждение газа при его дросселировании (см. эффект Джоуля – Томсона); расширение газа или пара с совершением внешней работы.

Наиболее часто для сжижения газов с низким  $T_{\text{кр}}$  применяются холодильные циклы, основанные на дросселировании сжатого газа (использование эффекта Джоуля – Томсона), на расширении сжатого газа с производством внешней работы в детандере, на расширении газа из постоянного объема без совершения внешней работы (метод теплового насоса).

Для сжижения газов в промышленных масштабах чаще всего применяются циклы с детандерами (рис. 6.8), так как расширение газов с производством внешней работы – наиболее эффективный метод охлаждения.

После сжатия в компрессоре (1–2) и предварительного охлаждения в теплообменнике (2–3) поток сжатого газа делится на 2 части: часть  $M$  отводится в детандер, где, расширяясь, производит внешнюю работу и охлаждается (3–7) (рис. 6.8, а). Охлажденный газ подается в теплообменник, где понижает температуру оставшейся части сжатого газа (1 –  $M$ ) (рис. 6.8, б), которая затем дросселируется и сжижается. Теоретически расширение в детандере должно осуществляться по линии 3–6, но из-за потерь оно проходит по линии 3–7 (рис. 6.8, б).

*Детандер* (от франц. *détendre* – ослаблять) – машина для охлаждения газа путем его расширения с отдачей внешней работы. Расширение газа в детандере – самый эффективный способ его охлаждения. Наиболее распространены поршневые детандеры (рис. 6.9: 1 – поршень; 2 – цилиндр; 3 – впускной клапан; 4 – выпускной клапан; 5 – кривошипно-шатунный механизм) и турбодетандеры.

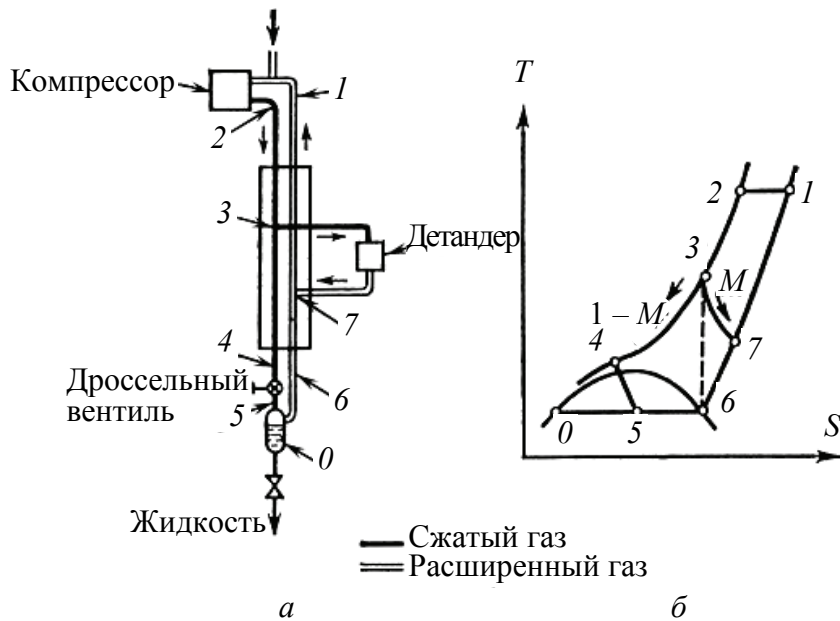


Рис. 6.8

Поршневые детандеры – машины объемного периодического действия, в которых потенциальная энергия сжатого газа преобразуется во внешнюю работу при расширении отдельных порций газа, перемещающих поршень. Торможение поршневых детандеров осуществляется электрогенератором и реже компрессором.

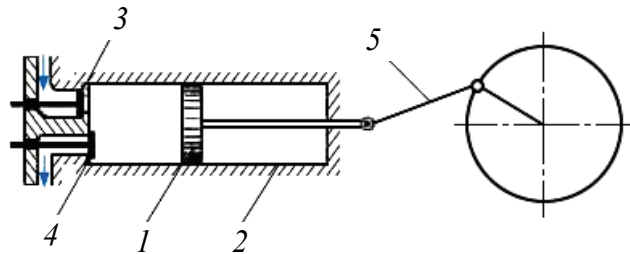


Рис. 6.9

Циклы с тепловыми насосами обычно используются (наряду с детандерными и дроссельными циклами) при сжижении газов с помощью холодильно-газовых машин, которые позволяют получать температуры до 12 К, что достаточно для сжижения всех газов, кроме гелия.

Подвергаемые сжижению газы должны очищаться от паров воды, масла и других примесей (например, воздух – от углекислоты, водород – от воздуха), которые при охлаждении могут затвердеть и закупорить теплообменную аппаратуру. Поэтому узел очистки газа от сторонних примесей – необходимая часть установок сжижения газов.

## СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

1. Экспериментальные изотермы реальных газов.
2. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Правило Максвелла.
3. Вывод соотношений между критическими параметрами и параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса.

### 1. Экспериментальные изотермы реальных газов

Все реальные газы (кислород, азот, водород и т. д.) при определенных условиях способны превращаться в жидкость. Однако превращение газа в жидкость может происходить только при температурах ниже *критической температуры*  $T_{кр}$ . Например, для воды критическая температура равна 647,3 К, для азота 126 К, для кислорода 154,3 К. При комнатной температуре ( $\approx 300$  К) вода может находиться и в жидком, и в газообразном состояниях, а азот и кислород существуют только в виде газов.

В закрытом сосуде жидкость и ее пар могут находиться в состоянии динамического равновесия, когда число молекул, вылетающих из жидкости, равно числу молекул, возвращающихся в жидкость из пара, т. е. когда скорости процессов испарения и конденсации одинаковы. Такую систему называют *двухфазной*. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называют *насыщенным*.

Число молекул, вылетающих с единицы площади поверхности жидкости за одну секунду, зависит от температуры жидкости. Число молекул, возвращающихся из пара в жидкость, зависит от концентрации молекул пара и от средней скорости их теплового движения, которая определяется температурой пара. Для данного вещества концентрация молекул пара при равновесии жидкости и ее пара определяется их равновесной температурой. Установление динамического равновесия между процессами испарения и конденсации при повышении температуры происходит при более высоких концентрациях молекул пара. Так как давление газа (пара) определяется его концентрацией и температурой, то можно сделать вывод: давление насыщенного пара  $p_0$  данного вещества зависит только от его температуры и не зависит от объема.



Поэтому *изотермы* реальных газов на плоскости  $(p, V)$  – зависимости давления от объема газа при постоянной температуре – содержат горизонтальные участки, соответствующие двухфазной системе (рис. 7.1).

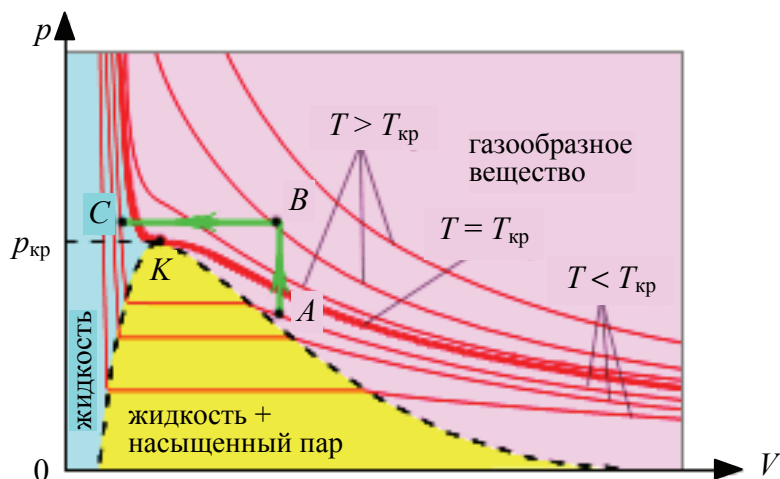


Рис. 7.1

При повышении температуры давление насыщенного пара и его плотность возрастают, а плотность жидкости уменьшается из-за теплового расширения. При температуре, равной критической температуре  $T_{кр}$  для данного вещества, плотности пара и жидкости становятся одинаковыми. При  $T > T_{кр}$  исчезают физические различия между жидкостью и ее насыщенным паром. Итак, *критической* называется такая температура, выше которой газ нельзя превратить в жидкость никаким давлением, а ниже которой газ можно превратить в жидкость при некотором давлении, тем меньшем, чем ниже температура.

Если изотермически сжимать ненасыщенный пар при  $T < T_{кр}$ , то его давление будет возрастать, пока не станет равным давлению насыщенного пара. При дальнейшем уменьшении объема на дне сосуда образуется жидкость и устанавливается динамическое равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром. С уменьшением объема все большая часть пара конденсируется, а его давление остается неизменным (горизонтальный участок на изотерме). Когда весь пар превращается в жидкость, давление резко возрастает при дальнейшем уменьшении объема вследствие малой сжимаемости жидкости.

Из газообразного состояния в жидкое можно перейти, минуя двухфазную область. Для этого нужно совершить процесс в обход критической точки  $K$ . Один из возможных процессов такого рода показан на рис. 7.1 ломаной линией  $ABC$ .

Ненасыщенный пар можно теоретически описывать с помощью уравнения состояния идеального газа при обычных для реальных газов ограничениях: давление пара должно быть не слишком велико (практически  $p \leq 10^6 - 10^7$  Па), а его температура – выше некоторого определенного для каждого вещества значения (к насыщенному пару также можно приближенно применять законы идеального газа при условии, что для каждой температуры  $T$  давление  $p_0$  насыщенного пара определяется по кривой равновесия  $p_0(T)$  для данного вещества).

Давление  $p_0$  насыщенного пара очень быстро возрастает с ростом температуры  $T$ . Зависимость  $p_0(T)$  нельзя получить из законов идеального газа. Давление газа при постоянной концентрации молекул растет прямо пропорционально температуре. В насыщенном паре при повышении температуры возрастает не только средняя кинетическая энергия движения молекул, но и их концентрация. Поэтому давление насыщенного пара при повышении температуры возрастает быстрее, чем давление идеального газа при постоянной концентрации молекул.

Испарение может происходить не только с поверхности, но и в объеме жидкости. В жидкости всегда имеются мельчайшие пузырьки газа. Если давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению (т. е. давлению газа в пузырьках) или превышает его, жидкость будет испаряться внутрь пузырьков. Пузырьки, наполненные паром, расширяются и всплывают на поверхность. Этот процесс называется *кипением*. Таким образом, кипение жидкости начинается при такой температуре, при которой давление ее насыщенных паров становится равным внешнему давлению.

В герметически закрытом сосуде жидкость кипеть не может, так как при каждом значении температуры устанавливается равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром.

Изображенная на рис. 7.1 картина изотерм реального газа описывает процессы *испарения* и *конденсации*, т. е. фазовый переход между газообразной и жидкой фазами вещества. На самом деле эта картина является неполной, так как из газообразного и жидкого состояний любое вещество может перейти в твердое состояние.

## 2. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Правило Максвелла

На рис. 7.2 приведены в координатах  $p - V$  изотермы, рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса, являющемуся кубическим относительно объема  $V$ . Возможны три случая решения уравнения Ван-дер-Ваальса: 1) все три корня действительные и равны между собой; этот случай соответствует критическому состоянию (изотерма  $T_{кр}$ );

2) все три корня действительные и различные – так называемое докритическое состояние (изотермы при  $T < T_{кр}$ ); 3) два корня мнимые, не имеющие физического смысла, один корень действительный; этот случай соответствует сверхкритическому состоянию (изотермы при  $T > T_{кр}$ ). Изотермы при  $T \geq T_{кр}$  качественно описывают поведение реальных газов. При докритических температурах  $T < T_{кр}$  поведение газа описывается изотермой-изобарой насыщенного пара – прямой на диаграмме  $p - V$ , например прямой  $ac$  ( $p_{н.п} = \text{const}$ ), а не  $S$ -образной кривой  $adec$ , соответствующей уравнению Ван-дер-Ваальса

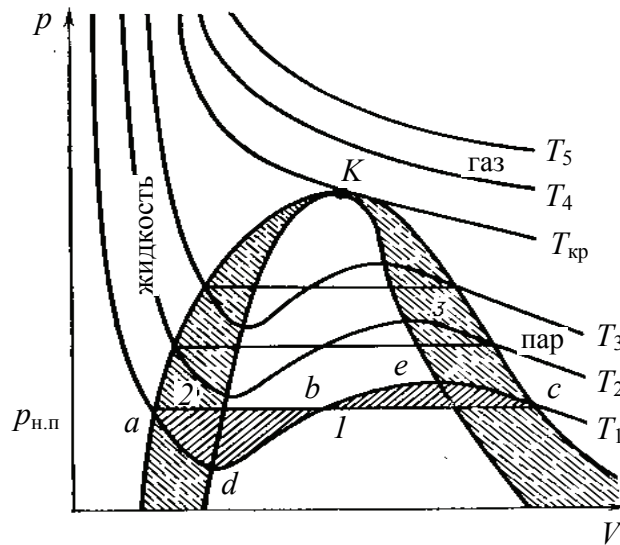


Рис. 7.2

Геометрическое место начальных и конечных точек «равновесия»  $a$  и  $c$  стабильной и метастабильной фаз (определяемое из условия равенства заштрихованных площадей) называется *бинодалью* (кривая  $aKc$ ). Кривая, соединяющая экстремальные точки типа  $d$  и  $e$ , называется *спинодалью* (кривая  $dKe$ ). Область, заключенная между бинодалью и спинодалью, – область неустойчивого, метастабильного состояния системы. Таким образом, участки изотерм типа  $ad$  и  $ec$  относятся к метастабильному равновесию соответственно *перегретой жидкости* и системы «жидкость + газ», а также системы «жидкость + газ» и *переохлажденного газа*. Участок  $dbe$  не имеет физического смысла, так как на этом участке при росте давления  $p$  увеличивается и объем  $V$ , что невозможно.

Ветви  $ad$  и  $ec$  должны соединяться горизонтальным участком. Положение этого участка определяется *правилом Максвелла*: если провести линию  $ac$ , соединяющую обе ветви, то на основании 2-го за-

кона термодинамики можно показать, что прямая  $ac$  пересекает участки изотермы  $adbec$  так, что площади  $abda$  и  $bescb$  равны друг другу.

При достаточно низких температурах участок  $adb$  опускается ниже изобары  $p = 0$ . В этом случае имеющий физический смысл участок  $ad$  попадет в область отрицательных давлений, что соответствует неустойчивому состоянию *растянутой жидкости*.

Из сравнения экспериментальных и теоретических изотерм следует, что они имеют одинаковый вид с той лишь разницей, что превращению газа в жидкость соответствуют: на экспериментальных изотермах – участки плато, а на изотермах Ван-дер-Ваальса – волнообразные участки.

Это различие объясняется следующим образом. Гребень волны ( $abc$ ) на изотерме Ван-дер-Ваальса (рис. 7.3) соответствует *пересыщенному пару*, давление которого больше давления насыщенного пара при данной температуре. Впадина волны ( $cdf$ ) соответствует *перегретой жидкости*, давление над которой меньше давления насыщенного пара при данной температуре. Оба эти состояния неустойчивы.

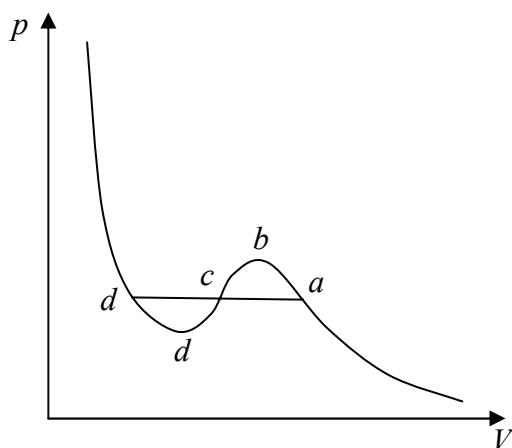


Рис. 7.3

Однако при тщательном проведении опыта (газ очищен от посторонних частиц – пылинок, установка не подвергается сотрясениям и колебаниям температуры, жидкость свободна от пузырьков газа и т. д.) удастся получить участки  $ab$  пересыщенного пара и  $fd$  перегретой жидкости. При несоблюдении упомянутых предосторожностей пересыщенный пар и перегретая жидкость переходят в насыщенный пар и жидкость, а волна изотермы превращается в плато. Участки  $bc$  и  $cd$  соответствуют столь неустойчивому состоянию вещества, что их не удастся получить на опыте. Таким образом, уравнение Ван-дер-

Ваальса хорошо отражает действительность и его можно рассматривать как уравнение состояния реального газа, описывающее также состояние жидкости и процесс перехода газа в жидкость.

### 3. Вывод соотношений между критическими параметрами и параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса

Изотерма реального газа, соответствующая критической температуре, точка перегиба  $K$  и соответствующее ей состояние вещества, объем и давление, соответствующие критическому состоянию (координаты точки  $K$ ), называются *критическими*. Параметры критического состояния вещества были определены для многих газов и газовых смесей.

С помощью уравнения Ван-дер-Ваальса можно выразить критические параметры  $p_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и  $T_{кр}$  через постоянные Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$ . В точке  $K$  изотермы Ван-дер-Ваальса имеют как максимум, так и точку перегиба.

Уравнение Ван-дер-Ваальса при критическом состоянии имеет вид

$$\left(p_{кр} + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT_{кр}. \quad (7.1)$$

Приведем его к кубическому уравнению относительно  $V$ :

$$\begin{aligned} & (V^2 p_{кр} + v^2 a)(V - vb) = vRT_{кр} V^2 \Rightarrow \\ & \Rightarrow V^3 p_{кр} + v^2 a V - V^2 p_{кр} vb - v^3 ab = vRT_{кр} V^2 \Rightarrow \\ & \Rightarrow p_{кр} V^3 - (p_{кр} vb + vRT_{кр}) V^2 + v^2 a V - v^3 ab = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow V^3 - \left(vb + \frac{vRT_{кр}}{p_{кр}}\right) V^2 + \frac{v^2 a}{p_{кр}} V - \frac{v^3 ab}{p_{кр}} = 0. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Так как при критическом режиме есть только один вещественный корень  $V_{кр}$ , то данное кубическое уравнение можно привести к виду

$$(V - V_{кр})^3 = 0 \Rightarrow V_{кр}^3 - 3V_{кр}^2 V + 3V_{кр} V - V_{кр}^3 = 0. \quad (7.3)$$

Сравним выражения (7.2) и (7.3):

$$vb + \frac{vRT_{кр}}{p_{кр}} = 3V_{кр}; \quad \frac{v^2 a}{p_{кр}} = 3V_{кр}^2; \quad V_{кр}^3 = \frac{v^3 ab}{p_{кр}}. \quad (7.4)$$

Разделив третье выражение на второе в соотношении (7.4), получим

$$V_{\text{кр}} = v3b. \quad (7.5)$$

Подставив формулу (7.5) во второе выражение соотношения (7.4), получим

$$p_{\text{кр}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (7.6)$$

Подставив (7.6) и (7.5) в первое выражение соотношения (7.4), имеем

$$T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}. \quad (7.7)$$

Существуют *приведенные параметры*, которые определяются как отношения:

$$\tau = T / T_{\text{кр}}, \quad \varphi = V / V_{\text{кр}}, \quad \pi = p / p_{\text{кр}}. \quad (7.8)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса, в которое введены приведенные параметры, называется *приведенным уравнением состояния*:

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left( \varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau. \quad (7.9)$$

Стоит отметить, что если вещества обладают двумя одинаковыми приведенными параметрами из трех, то и третьи приведенные параметры у них совпадают. Приведенное уравнение состояния имеет более широкое применение, чем уравнение Ван-дер-Ваальса.

## КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Агрегатные состояния и фазы вещества. Фазовые диаграммы. Тройная точка. Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.
3. Уравнения равновесия фаз. Формула Клапейрона – Клаузиуса.
4. Строение твердых тел. Дальний и ближний порядок. Аморфное состояние. Типы кристаллических решеток.
5. Дефекты кристаллических решеток. Механические свойства твердых тел.

### 1. Агрегатные состояния и фазы вещества. Фазовые диаграммы. Тройная точка. Правило фаз Гиббса

*Фазой* называется термодинамически равновесное состояние вещества, обладающее одинаковым химическим составом и отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Если система является *однокомпонентной*, т. е. состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния. Любое вещество при определенных условиях может находиться в различных агрегатных состояниях – *твердом, жидком и газообразном*.

Переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход* – всегда связан с качественными изменениями свойств веществ. *Испарение* и *конденсация* являются примерами фазовых переходов.

Для наглядного изображения фазовых превращений используется диаграмма состояния, на которой в координатах ( $p$ ,  $T$ ) задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз (рис. 8.1).

Кривые на диаграмме называются *кривыми фазового равновесия*, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуще-

ствующих фаз. Точка К на диаграмме – критическая точка, которая характеризует критическое состояние.

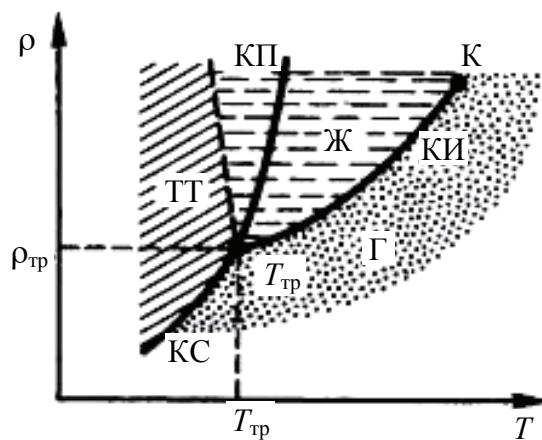


Рис. 8.1

*Тройная точка* – точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая определяет условия (температуру  $T_{тр}$  и давление  $p_{тр}$ ) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества (см. рис. 8.1). Тройная точка воды соответствует температуре 273,16 К (или 0,01°C по шкале Цельсия) и является основной *реперной точкой* для построения термодинамической температурной шкалы. Вблизи тройной точки существуют *метастабильные состояния*, т. е. такие состояния, при которых одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы.

*Правило фаз* (или *правило фаз Гиббса*) – соотношение, связывающее число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы в равновесной термодинамической системе. Роль правила фаз особенно велика при рассмотрении гетерогенных равновесий в многофазных многокомпонентных системах. *Гетерогенная система* – неоднородная система, состоящая из однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела.

*Число степеней свободы* (число интенсивных переменных, которым можно одновременно задать произвольные значения)  $i$  открытой многокомпонентной гетерогенной системы в состоянии равновесия находят посредством соотношения, которое представляет собой математическую формулировку правила фаз Гиббса:

$$i = 2 + k - f \quad (i = 0, 1, 2, \dots), \quad (8.1)$$

где 2 – число степеней свободы, соответствующих давлению и температуре;  $k$  – число компонентов системы;  $f$  – число фаз в системе.



Данному правилу подчиняются все открытые равновесные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа компонентов (присутствие каждого компонента в любой из фаз не предполагается). Если один из параметров – давление либо температура – фиксирован, то говорят об *условном числе степеней свободы (условной вариантности)*, вычисляемой по формуле

$$i = 1 + k - f (i = 0, 1, 2, \dots). \quad (8.2)$$

Непосредственно из правила фаз следует ограничение на число сосуществующих в системе фаз:

$$f \leq 2 + k. \quad (8.3)$$

При использовании уравнения для систем, у которых какое-то количество параметров зафиксировано, число степеней свободы уменьшается на число фиксированных параметров. Так, для конденсированных систем (например, сплавов металлов), когда давление либо постоянно, либо его влиянием на состояние равновесия можно пренебречь, вариантность системы на единицу меньше даваемого уравнением Гиббса для вариантности открытых систем.

Для однокомпонентной системы

$$i = 3 - f (i \geq 0). \quad (8.4)$$

Отсюда следует, что максимальное число фаз в однокомпонентной системе, достигаемое при минимальной (нулевой) ее вариантности, равно трем; ни давление, ни температуру для трехфазной однокомпонентной системы задать произвольно нельзя. На фазовой диаграмме сосуществованию трех фаз соответствует тройная точка с фиксированными значениями давления и температуры (см. рис. 8.1). При всякой другой температуре или другом давлении равновесие трех фаз невозможно: в системе будут происходить изменения, в результате которых одна или две фазы исчезнут.

## 2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода

В качестве многофазной системы может выступать система, состоящая из фаз одного и того же вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях. Примером может служить система, состоящая из воды, в которой плавает кусочек льда. В состоянии равновесия количество воды и льда в системе неизменно. Но если к такой системе подвести теплоту, то начнется процесс таяния льда, который приведет к изменению границы раздела различных агрегатных состояний, т. е. к

движению границ раздела фаз. При этом будет происходить процесс превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое, т. е. *фазовое превращение*. Или переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход*, который всегда связан с качественными изменениями свойств веществ.

*Фазовый переход первого рода* – это переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты (например, плавление, кристаллизация). Он характеризуется постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.

Если первые производные *химических потенциалов*  $\phi$  для различных фаз не равны между собой:

$$\left(\frac{\partial\phi_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial\phi_2}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial\phi_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial\phi_2}{\partial P}\right)_T, \quad (8.5)$$

то такое фазовое превращение называется *фазовым переходом первого рода*.

*Химический потенциал*  $\phi$  – термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц. Определяет изменение *термодинамических потенциалов* (внутренней энергии, *энтальпии* и т. д.) при изменении числа частиц в системе. Представляет собой энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы. Применяется для описания материального взаимодействия. Определение химического потенциала можно записать в виде

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (8.6)$$

где  $E$  – энергия системы;  $S$  – энтропия системы;  $N$  – количество частиц в системе.

*Плавлением* называется переход вещества из кристаллического (твердого) состояния в жидкое. Плавление происходит при определенной, возрастающей с увеличением внешнего давления температуре плавления  $T_{пл}$ . В процессе плавления теплота  $Q$ , сообщаемая веществу, идет на совершение работы по разрушению кристаллической решетки, и поэтому  $T_{пл} = \text{const}$  (рис. 8.2, *а*) до расплавления всего кристалла.

Количество теплоты  $L$ , необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется *удельной теплотой плавления*.

Если жидкость охлаждать, то процесс пойдет в обратном направлении (рис. 8.2, *б*,  $Q'$  – количество теплоты, отдаваемое телом при кристаллизации): сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной  $T_{пл}$ , начинается кристаллизация. Для кристаллизации вещества необходимо наличие *центров кристаллизации* –

кристаллических зародышей, которыми могут быть как кристаллики образующегося вещества, так и любые инородные включения.

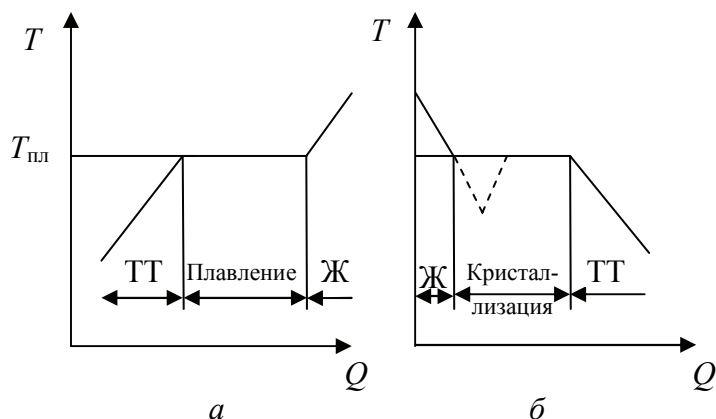


Рис. 8.2

*Фазовый переход второго рода* – переход, не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объема. Он характеризуется постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Если при фазовом превращении первые производные химических потенциалов для различных фаз одинаковы, а вторые производные различны, то такие превращения называются *фазовыми переходами второго рода*:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P}, \quad (8.7)$$

Примеры фазовых переходов второго рода: переход ферромагнитных веществ при определенных давлениях и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние; превращение обыкновенного жидкого гелия в сверхтекучий.

Многие вещества могут существовать в нескольких кристаллических модификациях (фазах), отличающихся физическими свойствами. Это явление называется *полиморфизмом*. Переход из одной модификации в другую называется *полиморфным переходом*, который в большинстве случаев является фазовым переходом первого рода и сопровождается поглощением или выделением теплоты. Интересным и важным примером полиморфного перехода является превращение графита в алмаз. Этот переход при производстве искусственных алмазов осуществляется при давлениях 60 000–100 000 атмосфер и температурах 1500–2000 К.

### 3. Уравнения равновесия фаз.

#### Формула Клапейрона – Клаузиуса

Для *равновесия фаз* необходимо, чтобы между ними наблюдалось *тепловое и механическое равновесие*.

Первое из этих условий означает равенство температур  $T_1$  и  $T_2$  с разных сторон границы раздела фаз:

$$T_1 = T_2 = T. \quad (8.8)$$

Второе условие – условие механического равновесия:

$$P_2 = P_1 + \Delta P_{12}, \quad (8.9)$$

где  $\Delta P_{12}$  – дополнительное давление на первую фазу, создаваемое границей ее раздела со второй в случае, если ее форма не представляет собой плоскости.

Если считать границы раздела фаз плоскими, то условие (8.9) станет эквивалентным предположению о равенстве давлений по обе стороны границы раздела фаз:

$$P_1 = P_2 = P. \quad (8.10)$$

Для устойчивого равновесия по отношению к тепловым и механическим воздействиям системы, состоящей из находящихся в различных агрегатных состояниях фаз одного и того же вещества, необходимо потребовать отсутствия макроскопического переноса молекул этого вещества из одной фазы в другую. Возникновение потоков вещества через границу раздела фаз возможно при наличии различных значений химического потенциала  $\mu(P, T)$  с разных сторон относительно этой границы:

$$\mu(P, T) = \frac{G(P, T)}{N}, \quad (8.11)$$

где функция  $G(P, T)$  называется *термодинамическим потенциалом Гиббса (энергией Гиббса)*:

$$G(P, T) = U - TS + PV, \quad (8.12)$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы;  $S$  – энтропия системы;  $N$  – количество частиц в системе.

Таким образом, в дополнение к указанным выше условиям равенства в соприкасающихся фазах температуры  $T$  и давления  $P$  для обеспечения устойчивого равновесия двух фаз необходимо потребовать равенства их химических потенциалов:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T). \quad (8.13)$$

Так как две любые фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определенном давлении, величина которого зависит от температуры, то общий вид этой зависимости можно получить, воспользовавшись методом цикла Карно. Возьмем две близко расположенные изотермы реального газа при температурах  $T$  и  $T' = T - dT$ . Построим на этих изотермах цикл Карно. По теореме Карно имеем

$$\frac{A}{Q} = \frac{T - T'}{T}. \quad (8.14)$$

В случае элементарного цикла Карно

$$A = (V_2 - V_1) dP, \quad T - T' = dT. \quad (8.15)$$

Подставляя это в уравнение (8.14), получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (8.16)$$

Представим входящие в (8.16) величины следующим образом:

$$Q = \nu r, \quad V_1 = \nu V_{\text{ж}}, \quad V_2 = \nu V_{\text{г}}, \quad (8.17)$$

где  $r$  – теплота испарения 1 моля жидкости;  $V_{\text{ж}}$  – объем 1 моля жидкости;  $V_{\text{г}}$  – объем 1 моля газа.

Тогда уравнение (8.16) примет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}})}. \quad (8.18)$$

Это уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазового превращения «жидкость – газ» ( $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Г}$ ).

Так как фазовая диаграмма – это график, выражающий кривую  $P = P(T)$ , то уравнение Клапейрона – Клаузиуса (8.18) определяет характер этой кривой.

Поскольку  $(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}) > 0$ , то  $\frac{dP}{dT} > 0$ , т. е. повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазового превращения «твердое тело – жидкость» ( $\text{Т} \leftrightarrow \text{Ж}$ ) имеет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}, \quad (8.19)$$

где  $l$  – теплота плавления 1 моля твердого тела;  $V_{\text{ж}}$  – объем 1 моля жидкости;  $V_{\text{т}}$  – объем 1 моля твердого тела.

Обычно  $V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$ , и поэтому  $\frac{dP}{dT} > 0$ , но для некоторых веществ (например, вода, чугун)  $V_{\text{ж}} < V_{\text{т}}$ , и тогда  $\frac{dP}{dT} < 0$ .

#### 4. Строение твердых тел. Дальний и ближний порядок. Аморфное состояние. Типы кристаллических решеток

*Твердым телом* называется агрегатное состояние вещества, характеризующееся постоянством формы и объема, причем тепловые движения частиц в них представляют собой хаотические колебания частиц относительно положений равновесия.

Твердые тела подразделяются на *кристаллические* и *аморфные*.

*Кристаллические тела* – это твердые тела, имеющие упорядоченное, пространственно периодически повторяющееся расположение частиц во всем объеме (*дальний порядок*).

Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях, называется *кристаллической решеткой*.

Точки, в которых расположены частицы, а точнее – средние равновесные положения, около которых частицы совершают колебания, называются *узлами кристаллической решетки*. В каждой пространственной решетке можно выделить структурный элемент минимального размера, который называется *элементарной ячейкой (ячейкой Браве)*. Вся кристаллическая решетка может быть построена путем параллельного переноса (*трансляции*) элементарной ячейки по некоторым направлениям.

Характерной особенностью кристаллов является их *анизотропность* – зависимость физических свойств (механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления. Анизотропия кристаллов объясняется тем, что плотность расположения частиц по разным направлениям не одинакова (рис. 8.3).

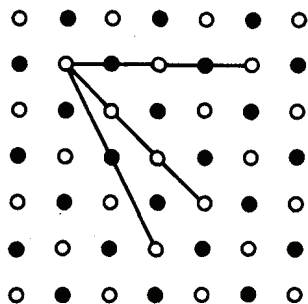


Рис. 8.3

Если кристаллическое тело состоит из единственного кристалла, оно называется *монокристаллом*. Если твердое тело состоит из множества беспорядочно ориентированных сросшихся кристаллических зерен (кристаллитов), оно называется *поликристаллом*. В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных кристаллитов. В целом поликристаллические тела *изотропны*, т. е. их свойства одинаковы во всех направлениях.

Изотропность также является характерной особенностью твердых тел, называемых *аморфными*. Для аморфных тел, как для жидкостей, характерен *ближний порядок* в расположении частиц – образование небольших локальных групп, содержащих несколько частиц. В отличие от жидкостей, подвижность частиц в аморфных телах довольно мала. Примерами аморфных тел могут служить стекло, различные затвердевшие смолы (янтарь), пластики и т. д. Если аморфное тело нагревать, то оно постепенно размягчается, и переход в жидкое состояние занимает значительный интервал температур.

Органические аморфные тела, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых длинных молекулярных цепочек, соединенных химическими связями, называются полимерами (например, каучук, полиэтилен, резина).

Теоретически доказано, что всего может существовать 230 различных пространственных кристаллических структур. Большинство из них (но не все) обнаружены в природе или созданы искусственно. Структуры кристаллических решеток экспериментально изучаются с помощью дифракции рентгеновского излучения на монокристаллах или поликристаллических образцах.

Кристаллы подразделяются на четыре типа: *ионные, атомные, металлические, молекулярные*.

*Ионные кристаллы*. В узлах кристаллической решетки располагаются поочередно ионы противоположного знака. Структуры решеток двух наиболее характерных ионных кристаллов: NaCl – решетка представляет собой две одинаковые *гранецентрированные кубические решетки*, вложенные друг в друга; в узлах одной из этих решеток находятся ионы Na<sup>+</sup>, в узлах другой – ионы Cl<sup>-</sup>; и CsCl – *кубическая объемно-центрированная решетка* – в центре каждой элементарной ячейки находится ион. Связь, обусловленная кулоновскими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется *ионной*.

*Атомные кристаллы*. В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные атомы, удерживающиеся в узлах решетки ковалентными связями квантово-механического происхождения (у сосед-

них атомов обобществляются валентные электроны, наименее связанные с атомом). Пример атомных кристаллов – алмаз и графит. В алмазе (рис. 8.4) каждый атом углерода связан с четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдра.

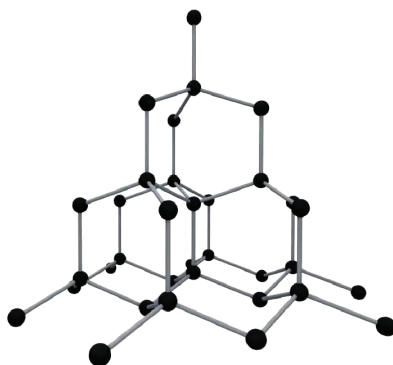


Рис. 8.4

В графите атомы углерода упакованы в плоские слои, связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

*Металлические кристаллы.* В узлах кристаллической решетки располагаются положительные ионы металла. При образовании кристаллической решетки валентные электроны, слабо связанные с атомами, отделяются от атомов и коллективизируются: они уже принадлежат не одному атому, как в случае ионной связи, и не паре соседних атомов, как в случае ковалентной связи, а всему кристаллу в целом – «газ свободных электронов».

*Молекулярные кристаллы.* В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные молекулы вещества, силы взаимодействия между которыми обусловлены незначительным взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Эти силы называются ван-дер-ваальсовыми, так как они имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приводящими к отклонению газов от идеальности. Примеры молекулярных кристаллов – органические соединения (например, парафин), инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) и атмосферные газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) в твердом состоянии, лед.

## **5. Дефекты кристаллических решеток.**

### **Механические свойства твердых тел**

*Дефектами кристаллической решетки* называются отклонения от упорядоченного расположения частиц в узлах решетки.



Дефекты делятся на *макроскопические*, возникающие в процессе образования и роста кристаллов (например, трещины, поры, инородные макроскопические включения), и *микроскопические*, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности.

Микродефекты делятся на *точечные* и *линейные*.

*Точечные дефекты* бывают трех типов (рис. 8.5): а) *вакансия* – отсутствие атома в узле кристаллической решетки; б) *междоузельный атом* – атом, внедрившийся в междоузельное пространство; в) *примесный атом* – атом примеси, либо замещающий атом основного вещества в кристаллической решетке (*примесь замещения*), либо внедрившийся атом в междоузельное пространство (*примесь внедрения*).

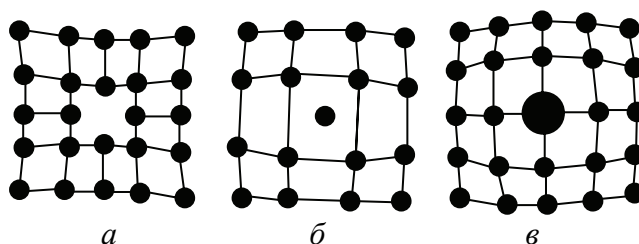


Рис. 8.5

Точечные дефекты нарушают только ближний порядок в кристаллах.

Линейные дефекты нарушают дальний порядок. Особое место среди линейных дефектов занимают *дислокации* – линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей (рис. 8.6). Различают *краевые* (край атомной плоскости, обрывающейся в кристалле (а)) и *винтовые* (атомные плоскости образуют винтовую поверхность (б)) дислокации.

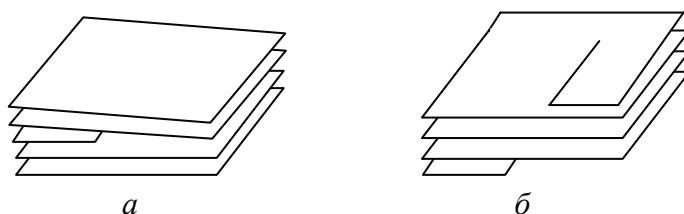


Рис. 8.6

Силы взаимодействия между частицами обуславливают механические свойства твердых тел.

*Деформация* твердого тела является результатом изменения под действием внешних сил взаимного расположения частиц, из которых состоит тело, и расстояний между ними.

Существует несколько видов деформаций твердых тел: *растяжения – сжатия; сдвига; всестороннего сжатия; кручения.*

Вспомним, что отношение модуля внешней силы  $F$  к площади  $S$  сечения тела называется *механическим напряжением*  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (8.20)$$

Зависимость между *относительным удлинением*  $\varepsilon$  и  $\sigma$  является одной из важнейших характеристик механических свойств твердых тел. Графическое изображение этой зависимости называется *диаграммой растяжения*. По оси абсцисс откладывается относительное удлинение  $\varepsilon$ , а по оси ординат – механическое напряжение  $\sigma$ . При малых деформациях (обычно существенно меньших 1%) связь между  $\sigma$  и  $\varepsilon$  оказывается линейной. При этом при снятии напряжения деформация исчезает. Такая деформация называется *упругой*. При этом выполняется *закон Гука*:

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \sigma, \quad (8.21)$$

где  $E$  – *модуль Юнга*.

## ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Жидкое состояние вещества. Свойства реальных жидкостей.
2. Поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ». Понятие свободной энергии.
3. Граница жидкости и твердого тела. Смачивающие и несмачивающие жидкости. Капиллярные явления.

### **1. Жидкое состояние вещества. Свойства реальных жидкостей**

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.

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. В отличие от твердых кристаллических тел, в которых молекулы образуют упорядоченные структуры во всем объеме кристалла и могут совершать тепловые колебания около фиксированных центров, молекулы жидкости обладают большей свободой. Каждая молекула жидкости, также как и в твердом теле, «зажата» со всех сторон соседними молекулами и совершает тепловые колебания около некоторого положения равновесия. Однако время от времени любая молекула может переместиться в соседнее вакантное место. Такие перескоки в жидкостях происходят довольно часто; поэтому молекулы не привязаны к определенным центрам, как в кристаллах, и могут перемещаться по всему объему жидкости. Этим объясняется *текучесть жидкостей*. Из-за сильного взаимодействия между близко расположенными молекулами они могут образовывать локальные (неустойчивые) упорядоченные группы, содержащие несколько молекул – *ближний порядок*.

Вследствие плотной упаковки молекул *сжимаемость жидкостей*, т. е. изменение объема при изменении давления, очень мала; она в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в газах. Например, для изменения объема воды на 1% нужно увеличить давление приблизительно в 200 раз. Такое увеличение давления по сравнению с атмосферным достигается на глубине около 2 км.

Жидкости, как и твердые тела, изменяют свой объем при изменении температуры. Для не очень больших интервалов температур относительное изменение объема  $\Delta V/V_0$  пропорционально изменению температуры  $\Delta T$ :

$$\Delta V/V_0 = \beta \Delta T, \quad (9.1)$$

где  $\beta$  – *температурный коэффициент объемного расширения*.

Температурный коэффициент объемного расширения у жидкостей в десятки раз больше, чем у твердых тел. У воды, например, при температуре 20°C  $\beta_{\text{в}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , у стали  $\beta_{\text{ст}} \approx 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , у кварцевого стекла  $\beta_{\text{кв}} \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

## **2. Поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ». Понятие свободной энергии**

Наиболее интересной особенностью жидкостей является наличие *свободной поверхности*. Жидкость, в отличие от газов, не заполняет весь объем сосуда, в который она налита. Между жидкостью и газом (или паром) образуется граница раздела, которая находится в особых

условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Молекулы в пограничном слое жидкости, в отличие от молекул в ее глубине, окружены другими молекулами той же жидкости не со всех сторон. Силы межмолекулярного взаимодействия, действующие на одну из молекул внутри жидкости со стороны соседних молекул, в среднем взаимно скомпенсированы. Любая молекула в пограничном слое притягивается молекулами, находящимися внутри жидкости (силами, действующими на данную молекулу жидкости со стороны молекул газа (или пара), можно пренебречь). В результате появляется некоторая равнодействующая сила, направленная вглубь жидкости. Поверхностные молекулы силами межмолекулярного притяжения втягиваются внутрь жидкости.

Поэтому силы, действующие на каждую молекулу в пограничном слое, оказываются неуравновешенными: существует некоторая равнодействующая сила, направленная в сторону объема жидкости или в объем пограничной среды (рис. 9.1). Вследствие этого перемещение молекулы из поверхностного слоя вглубь жидкости или вглубь среды, с которой она граничит, сопровождается совершением работы.

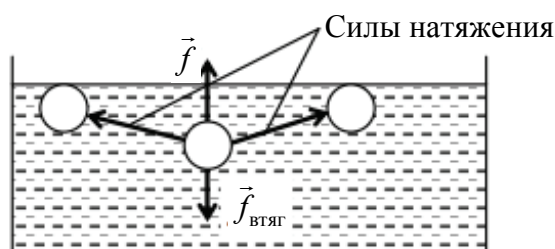


Рис. 9.1

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.

Следует иметь в виду, что вследствие крайне низкой сжимаемости наличие более плотно упакованного поверхностного слоя не приводит к сколь-нибудь заметному изменению объема жидкости. Если молекула переместится с поверхности внутрь жидкости, силы межмолекулярного взаимодействия совершат положительную работу. Наоборот, чтобы вытащить некоторое количество молекул из глубины жидкости на поверхность (т. е. увеличить площадь поверхности жидкости), внешние силы должны совершить положительную работу  $\Delta A_{\text{внеш}}$ , пропорциональную изменению  $\Delta S$  площади поверхности:

$$\Delta A_{\text{внеш}} = \sigma \Delta S. \quad (9.2)$$

Коэффициент  $\sigma$  называется коэффициентом *поверхностного натяжения* ( $\sigma > 0$ ).

Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения равен работе, необходимой для увеличения площади поверхности жидкости при постоянной температуре на единицу.

В системе СИ коэффициент поверхностного натяжения измеряется в джоулях на метр квадратный ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ) или в ньютонах на метр ( $1 \text{ Н}/\text{м} = 1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ ).

Следовательно, молекулы поверхностного слоя жидкости обладают избыточной по сравнению с молекулами внутри жидкости *потенциальной энергией*. Потенциальная энергия  $E_p$  поверхности жидкости пропорциональна ее площади:

$$E_p = A_{\text{внеш}} = \sigma S. \quad (9.3)$$

Из механики известно, что равновесным состояниям системы соответствует минимальное значение ее потенциальной энергии. Отсюда следует, что свободная поверхность жидкости стремится сократить свою площадь. По этой причине свободная капля жидкости принимает шарообразную форму. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются *силами поверхностного натяжения* (рис. 9.1).

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*.

Наличие сил поверхностного натяжения делает поверхность жидкости похожей на упругую растянутую пленку, с той только разницей, что упругие силы в пленке зависят от площади ее поверхности (т. е. от того, как пленка деформирована), а силы поверхностного натяжения не зависят от площади поверхности жидкости.

Некоторые жидкости, как, например, мыльная вода, обладают способностью образовывать тонкие пленки. Всем хорошо известные мыльные пузыри имеют правильную сферическую форму – в этом тоже проявляется действие сил поверхностного натяжения. Если в мыльный раствор опустить проволочную рамку, одна из сторон которой подвижна, то вся она затянется пленкой жидкости (рис. 9.2).

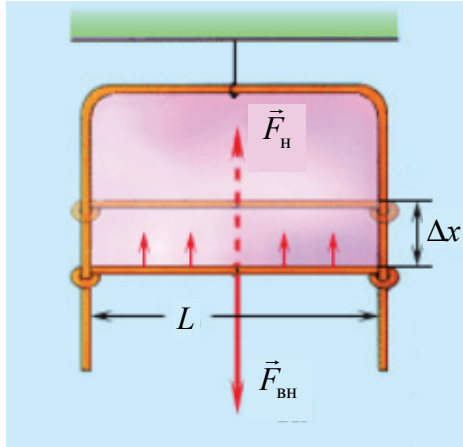


Рис. 9.2

Силы поверхностного натяжения  $\vec{F}_н$  стремятся сократить поверхность пленки. Для равновесия подвижной стороны рамки к ней нужно приложить внешнюю силу  $\vec{F}_вн = -\vec{F}_н$ . Если под действием силы  $F_вн$  перекладина переместится на  $\Delta x$ , то будет произведена работа:

$$\Delta A_{вн} = F_{вн} \Delta x = \Delta E_p = \sigma \Delta S, \quad (9.4)$$

где  $\Delta S = 2L\Delta x$  – приращение площади поверхности обеих сторон мыльной пленки.

Так как модули сил  $F_вн$  и  $F_н$  одинаковы, можно записать:

$$F_н \Delta x = \sigma 2L \Delta x \text{ или } \sigma = \frac{F_н}{2L}. \quad (9.5)$$

Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  может быть определен как модуль силы поверхностного натяжения, действующей на единицу длины линии, ограничивающей поверхность.

### 3. Граница жидкости и твердого тела. Смачивающие и несмачивающие жидкости. Капиллярные явления

Из-за действия сил поверхностного натяжения в каплях жидкости и внутри мыльных пузырей возникает *избыточное давление*  $\Delta p$ . Если мысленно разрезать сферическую каплю радиуса  $R$  на две половинки, то каждая из них должна находиться в равновесии под действием сил поверхностного натяжения, приложенных к границе разреза длиной  $2\pi R$ , и сил избыточного давления, действующих на площадь  $\pi R^2$  сечения (рис. 9.3).

Условие равновесия записывается в виде

$$\sigma 2\pi R = \Delta p \pi R^2. \quad (9.6)$$

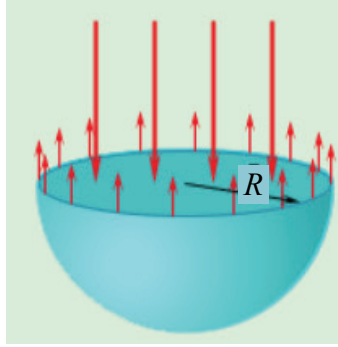


Рис. 9.3

Отсюда избыточное давление внутри капли равно

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}. \quad (9.7)$$

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

$$p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (9.8)$$

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

Опыты показывают, что свободная поверхность жидкости около стенок сосуда искривлена (рис. 9.4). Искривленную свободную поверхность жидкости называют *мениском*.

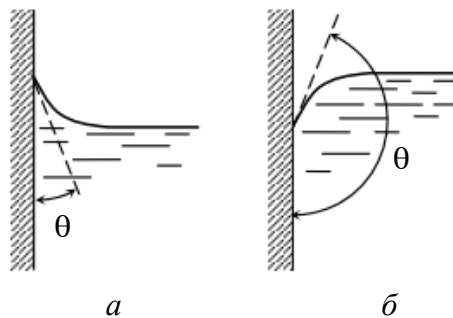


Рис. 9.4

Вблизи границы между жидкостью, твердым телом и газом форма свободной поверхности жидкости зависит от сил взаимодействия молекул жидкости с молекулами твердого тела (взаимодействием с молекулами газа (или пара) можно пренебречь). Если эти силы больше



сил взаимодействия между молекулами самой жидкости, то жидкость *смачивает* поверхность твердого тела. В этом случае жидкость подходит к поверхности твердого тела под некоторым острым углом  $\theta < 90^\circ$ , характерным для данной пары «жидкость – твердое тело» (рис. 9.4, а). Угол  $\theta$  называется *краевым углом*. Если силы взаимодействия между молекулами жидкости превосходят силы их взаимодействия с молекулами твердого тела, то краевой угол оказывается тупым ( $\theta > 90^\circ$ ) (рис. 9.4, б). В этом случае говорят, что жидкость *не смачивает* поверхность твердого тела. При *полном смачивании*  $\theta = 0$ , при *полном несмачивании*  $\theta = 180^\circ$ .

Если размеры сосуда, в котором находится жидкость, или 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 плотности  $\rho$  (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. Верхний конец капилляра открыт.

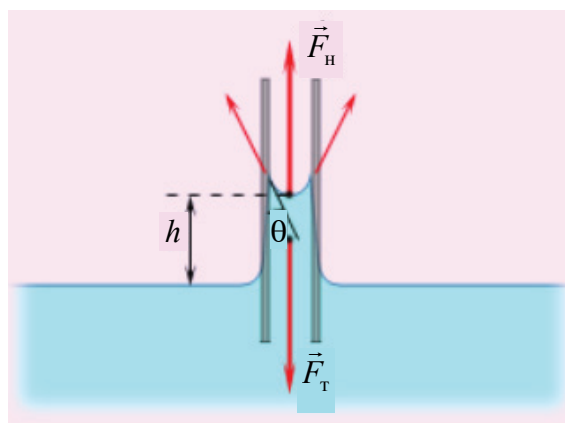


Рис. 9.5

Подъем жидкости в капилляре продолжается до тех пор, пока сила тяжести  $F_t$ , действующая на столб жидкости в капилляре, не станет

равной по модулю результирующей  $F_n$  сил поверхностного натяжения, действующих вдоль границы соприкосновения жидкости с поверхностью капилляра:  $F_T = F_n$ , где  $F_T = mg = \rho h \pi r^2 g$ ,  $F_n = \sigma 2\pi r \cos\theta$ .

Отсюда следует:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}. \quad (9.9)$$

При полном смачивании  $\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$ . В этом случае

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}. \quad (9.10)$$

При полном несмачивании  $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$  и, следовательно,  $h < 0$ . Уровень несмачивающей жидкости в капилляре опускается ниже уровня жидкости в сосуде, в которую опущен капилляр.

Вода практически полностью смачивает чистую поверхность стекла. Наоборот, ртуть полностью не смачивает стеклянную поверхность. Поэтому уровень ртути в стеклянном капилляре опускается ниже уровня в сосуде.

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.

Учебное издание

**Чаевский** Вадим Витальевич

## **ФИЗИКА**

**В 5-ти частях**

**Часть 2. Молекулярная физика  
и термодинамика**

Тексты лекций

Редактор *О. П. Приходько*  
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*  
Корректор *О. П. Приходько*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.