

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Д. В. Кленицкий**

# **ФИЗИКА**

**В 5-ти частях**

**Часть 2**

## **ТЕРМОДИНАМИКА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

**Тексты лекций для студентов  
инженерно-технических специальностей**

Минск 2012

УДК 53+536+539.19](042.4)(07.034.44)

ББК 22.317я73+22.36я73

К48

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой технической физики БНТУ

*И. А. Хорунжий;*

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры теоретической физики и астрофизики БГУ

*Г. С. Шуляковский*

**Кленицкий, Д. В.**

К48 Физика. В 5 ч. Ч. 2. Термодинамика. Молекулярная физика :  
тексты лекций для студентов инженерно-технических специальностей / Д. В. Кленицкий. – Минск : БГТУ, 2012. – 86 с.

Предлагаемое издание составлено на основе действующей учебной программы по физике для студентов инженерно-технических специальностей. В пособии рассмотрены основные законы термодинамики (первое, второе и третье начала), распределение Максвелла по скоростям молекул, распределение Больцмана, явления переноса, реальные газы, жидкости, твердые тела.

УДК 53+536+539.19](042.4)(07.034.44)

ББК 22.317я73+22.36я73

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2012

© Кленицкий Д. В., 2012

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава 1. Первое начало термодинамики .....</b>	<b>5</b>
§ 1.1. Методы исследования макросистем .....	5
§ 1.2. Состояние системы. Процессы.....	6
§ 1.3. Массы и размеры молекул. Количество вещества .....	7
§ 1.4. Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы .....	10
§ 1.5. Первое начало термодинамики .....	13
§ 1.6. Теплоемкость.....	16
§ 1.7. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа.....	19
§ 1.8. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа.....	21
§ 1.9. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа.....	25
§ 1.10. Сравнение теории теплоемкости идеального газа с экспериментом.....	28
§ 1.11. Адиабатический процесс .....	30
§ 1.12. Политропические процессы .....	32
<b>Глава 2. Статистические распределения. Явления переноса .....</b>	<b>36</b>
§ 2.1. Распределение Максвелла по модулю скорости .....	36
§ 2.2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла .....	40
§ 2.3. Распределение Больцмана. Барометрическая формула .....	42
§ 2.4. Кинематические характеристики молекулярного движения ...	45
§ 2.5. Явления переноса.....	46
<b>Глава 3. Второе и третье начала термодинамики .....</b>	<b>50</b>
§ 3.1. Циклические процессы. Цикл Карно .....	50
§ 3.2. Второе начало термодинамики.....	54
§ 3.3. Энтропия.....	56
§ 3.4. Изменение энтропии в процессах идеального газа .....	60
§ 3.5. Третье начало термодинамики (теорема Нернста).....	61

## **Глава 4. Реальные газы, жидкости, твердые тела..... 63**

§ 4.1. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса .....	63
§ 4.2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.....	64
§ 4.3. Параметры критического состояния.....	67
§ 4.4. Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа .....	69
§ 4.5. Эффект Джоуля – Томсона.....	69
§ 4.6. Свойства жидкостей .....	74
§ 4.7. Твердые тела.....	79
§ 4.8. Фазовые переходы .....	82

# Глава 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1.1. Методы исследования макросистем

Предметом рассмотрения в этом пособии являются системы, состоящие из очень большого числа частиц (молекул, атомов, электронов и др.). Примерами таких систем являются газ, жидкость, твердые тела, плазма. Эти системы принято называть *макросистемами*.

Колоссальное число частиц в системе привело к разработке двух радикально отличающихся друг от друга методов изучения макросистем – молекулярной (статистической) физики и термодинамики.

*Молекулярная (статистическая) физика* исходит из представлений о молекулярном строении вещества. Основное положение молекулярно-кинетической теории строения вещества, вытекающее из опытных фактов, заключается в том, что молекулы, из которых состоят все макроскопические тела, находятся в состоянии непрерывного хаотического, не имеющего какого-либо преимущественного направления, движения. Интенсивность этого движения зависит от температуры, поэтому его называют *тепловым движением*.

Наиболее убедительным опытным фактом, наглядно подтверждающим хаотический характер теплового движения и зависимость его от температуры, является броуновское движение. *Броуновским движением* называют непрерывное хаотическое движение очень малых частиц (не молекул, а больших – относительно размеров молекул – частиц, наблюдаемых в микроскоп), взвешенных в жидкости или газе. Впервые это явление наблюдал английский ботаник Роберт Броун в 1827 г., рассматривая в микроскоп взвешенные в воде крошечные частички – споры плауна. Причиной броуновского движения являются беспорядочные удары (толчки) молекул вещества со всех сторон о взвешенные частицы.

Молекулярно-кинетическая теория ставит перед собой цель истолковать физическую природу величин (давление, температура и т. п.), которые непосредственно наблюдаются на опыте как суммарный результат действия всех молекул. При этом используется *статистический метод*, который рассматривает не действие отдельных молекул, а средние значения величин, характеризующих движение огромной совокупности молекул.

*Термодинамика* (или общая теория теплоты) изучает макросистемы, не интересуясь их внутренней структурой. При таком подходе

используются понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Экспериментальные исследования устанавливают связи между этими величинами, а теория строится на некоторых общих положениях (например, закон сохранения энергии) и с их помощью должна объяснять эти связи. Такой метод изучения систем многих частиц называется *термодинамическим*.

Общие положения или *начала термодинамики*, представляют собой обобщение большой совокупности опытных фактов.

Статистический и термодинамический методы изучения макросистем дополняют друг друга. Термодинамический метод характеризуется общностью и позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов. Статистический метод помогает понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц. Комбинированное применение этих методов способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

## § 1.2. Состояние системы. Процессы

**Состояние системы.** Состояние макросистемы характеризуют величинами, которые называют *термодинамическими параметрами*. К ним относятся давление, объем, температура, плотность, концентрация и др. Если параметры имеют определенные и постоянные значения для любой части макросистемы, то ее состояние называют *равновесным*. Выведенная из состояния равновесия (система становится *неравновесной*), система возвращается в равновесное состояние. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*. Время, затрачиваемое на такой переход, называется *временем релаксации*.

Равновесное состояние можно изобразить точкой в системе координат, по осям которой откладываются значения параметров состояния. Если независимыми являются две переменные (например, давление  $p$  и объем  $V$ ), то равновесное состояние изображается точкой на диаграмме  $p, V$  (см., например, точку  $I$  на рис. 1.1). Неравновесное состояние не может быть изображено таким способом, потому что хотя бы один из параметров не будет иметь определенного значения.

**Процесс.** Любой процесс, т. е. переход системы из одного состояния в другое (происходящий, например, благодаря внешнему воздействию), связан с нарушением равновесия системы. Следовательно, при протекании в системе какого-либо процесса она проходит через после-

довательность неравновесных состояний. Но если такое воздействие осуществляется достаточно медленно, то можно сказать, что система проходит через последовательность равновесных состояний. Такой процесс называют **равновесным** или **квазистатическим**. Он может быть изображен, например, на диаграмме  $p, V$  соответствующей кривой (рис. 1.1). Направление процесса показывают стрелкой.

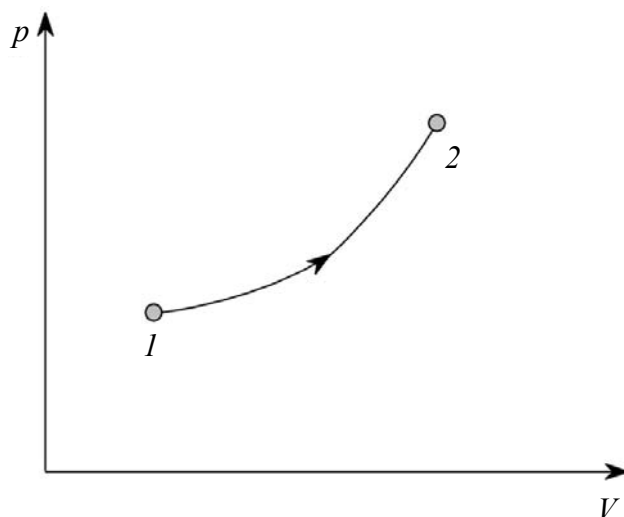


Рис. 1.1

Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении через ту же совокупность равновесных состояний, по той же кривой  $1 \rightarrow 2$  (рис. 1.1), но в обратном направлении  $2 \rightarrow 1$ . По этой причине равновесные процессы называют **обратимыми**. Очевидно, что неравновесный процесс в принципе не может быть обратимым. Он всегда необратим.

### § 1.3. Массы и размеры молекул. Количество вещества

Так как в макроскопических масштабах массы атомов и молекул очень малы, в измерениях и расчетах удобно использовать не абсолютные значения масс (в килограммах), а относительные. По международному соглашению массы всех атомов и молекул принято сравнивать с массой атома углерода, точнее, его изотопа  $^{12}_6\text{C}$ . Углерод выбран потому, что он входит в огромное количество химических соединений.

За атомную единицу массы  $m_{\text{ед}}$  принимается  $1/12$  массы изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ , чтобы в этой шкале массы протона и нейтрона были близки к единице:

$$m_{\text{ед}} = \frac{m_{\text{C}}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \quad (1.1)$$

где  $m_{\text{C}}$  – масса атома углерода.

**Относительной молекулярной  $M_r$**  (или **относительной атомной  $A_r$** ) массой вещества называют отношение массы молекулы (или атома)  $m_0$  данного вещества к единичной атомной массе  $m_{\text{ед}}$ :

$$M_r = \frac{m_0}{m_{\text{ед}}} = 12 \frac{m_0}{m_{\text{C}}}. \quad (1.2)$$

Относительные атомные массы всех химических элементов измерены очень точно. Они приведены в периодической системе Д. И. Менделеева. Относительную молекулярную массу вещества можно вычислить, зная его химическую формулу. Для этого складывают относительные атомные массы элементов, входящих в состав молекулы данного вещества. Например, относительная масса молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  равна  $2 \cdot 1 + 16 = 18$ .

Наиболее естественной единицей для измерения количества вещества в каждом теле могло бы служить число молекул или атомов. Однако число молекул в любом макроскопическом теле очень велико. Поэтому для характеристики количества вещества удобно использовать не абсолютное число молекул, а относительное.

В международной системе единиц (СИ) количество вещества измеряют в *молях*. Моль – это одна из основных единиц СИ: 1 моль – это количество вещества, в котором содержится столько же молекул или атомов, сколько атомов содержится в углероде  $^{12}_6\text{C}$  массой 0,012 кг.

Таким образом, моль любого вещества содержит, по определению, одинаковое число структурных элементов. Это число обозначается  $N_A$  и называется **постоянной Авогадро**. Постоянную Авогадро можно найти, если разделить массу одного моля углерода 0,012 кг на массу одного атома углерода  $m_{\text{C}} = 12m_{\text{ед}}$ :

$$N_A = \frac{0,012}{12m_{\text{ед}}} = \frac{10^{-3}}{m_{\text{ед}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (1.3)$$

Количество вещества  $\nu$ , т. е. число молей, равно отношению числа молекул  $N$  в данном теле к постоянной Авогадро  $N_A$ :

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \quad (1.4)$$



Для характеристики конкретного вещества наряду с относительной молекулярной массой в физике и химии широко используется **молярная масса**  $M$ , которая определяется как масса 1 моля вещества. Молярная масса равна произведению массы одной молекулы  $m_0$  данного вещества на постоянную Авогадро  $N_A$ :

$$M = m_0 N_A. \quad (1.5)$$

С учетом выражений (1.3) и (1.2) формула (1.5) принимает вид:

$$M = \frac{m_0 \cdot 10^{-3}}{m_{\text{ед}}} = M_r \cdot 10^{-3}, \quad (1.6)$$

где  $M_r$  – безразмерная относительная масса, определенная в формуле (1.2), а масса  $M$  выражена в килограммах на моль.

Если в формуле (1.4) числитель и знаменатель умножить на массу одной молекулы  $m_0$ , то для количества вещества  $\nu$  в теле можно записать:

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (1.7)$$

где  $m = m_0 N$  – масса тела.

Представление о размерах отдельных атомов и молекул можно получить разными способами. Если предположить, что в жидкой или твердой фазе атомы или молекулы располагаются довольно близко друг к другу, то, определив приходящийся на одну молекулу объем, можно оценить ее размеры. Например,  $m = 1$  г воды занимает объем  $V = 1 \text{ см}^3$  и содержит  $N = \nu N_A = N_A m / M$  молекул, где  $M = 18$  г/моль. Поэтому приходящийся на одну молекулу объем:

$$V_0 = \frac{V}{N} = \frac{VM}{N_A m} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3. \quad (1.8)$$

Отсюда следует, что радиус молекулы воды

$$r \sim \sqrt[3]{V_0} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}. \quad (1.9)$$

Молекулы многих веществ имеют размеры порядка нескольких ангстрем<sup>1</sup>. Лишь молекулы полимеров и некоторых органических веществ (белков) могут иметь гигантские размеры, что позволяет получить их изображение в электронном микроскопе.

---

<sup>1</sup> Ангстремом (обозначается  $\text{\AA}$ ) называется внесистемная единица длины, равная  $10^{-10}$  м.

## § 1.4. Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы

**Идеальным газом** называется газ, в котором собственным объемом молекул и межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь. Другими словами, это большие совокупности невзаимодействующих материальных точек, которые при своем движении сталкиваются между собой и со стенками сосуда, в который они заключены, по законам соударения абсолютно упругих шаров.

Взаимодействие между молекулами любого газа становится пренебрежимо слабым при большом разрежении, т. е. при малых плотностях газа. Всякий реальный газ при достаточном разрежении близок по своим свойствам к идеальному. Некоторые газы, такие как воздух, азот, кислород, даже при обычных условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении, мало отличаются от идеального газа. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

**Уравнение состояния.** Состояние заданной массы газа определяется значениями трех параметров: давления  $p$ , объема  $V$  и температуры  $T$ . Эти параметры связаны друг с другом, так что изменение одного из них влечет за собой изменение других. Соотношение, определяющее связь между параметрами какой-либо системы, называется **уравнением состояния** этой системы.

Уравнение состояния идеального газа (*уравнение Менделеева – Клапейрона*) имеет вид:

$$pV = \nu RT, \quad (1.10)$$

где  $\nu$  – число молей газа;  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) – *универсальная газовая постоянная*.

Уравнению (1.10) можно придать другой вид. Для этого введем величину

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}, \quad (1.11)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Эта величина называется **постоянной Больцмана**.

Учитывая, что  $\nu = N/N_A$  и  $n = N/V$  – есть *концентрация* молекул (число частиц в единице объема), из выражения (1.10) придем к формуле

$$p = nkT. \quad (1.12)$$

**Газовые законы.** Газовые законы первоначально были открыты экспериментально. Они устанавливают связь между параметрами для определенной массы газа в *изопроцессах* (процессах, при которых один из параметров не изменяется). Данные законы следуют из уравнения состояния (1.10).

**Изотермическим** называется процесс, проходящий при постоянной температуре. Из уравнения (1.10) при  $T = \text{const}$  и неизменяющемся количестве газа следует *закон Бойля – Мариотта*:

$$pV = \text{const}. \quad (1.13)$$

Кривая на  $p, V$ -диаграмме, соответствующая изотермическому процессу, называется *изотермой*. Согласно формуле (1.13) давление газа обратно пропорционально объему при  $T = \text{const}$ . Поэтому газовые изотермы представляют собой гиперболы (рис. 1.2). Чем выше температура, тем дальше от координатных осей расположена соответствующая изотерма.

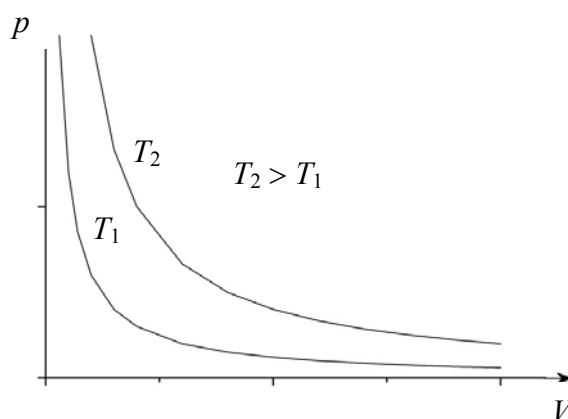


Рис. 1.2

**Изобарическим** называется процесс, проходящий при неизменном давлении. Из уравнения (1.10) при  $p = \text{const}$  и неизменяющемся количестве газа следует *закон Гей-Люссака*:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (1.14)$$

Линия на  $V, T$ -диаграмме, соответствующая изобарическому процессу, называется *изобарой*. Согласно формуле (1.14) объем газа линейно зависит от температуры, поэтому изобары представляют собой прямые линии (рис. 1.3). Наклон этих линий определяется константой в выражении (1.14), которая обратно пропорциональна давлению.

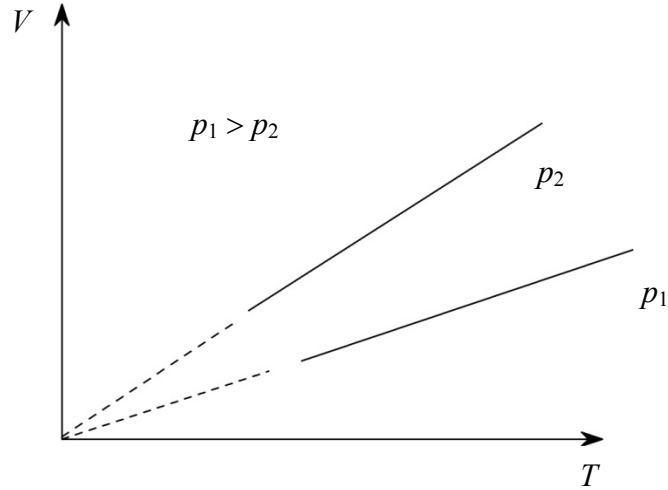


Рис. 1.3

**Изохорическим** называется процесс, при котором объем газа не изменяется. Из уравнения (1.10) при  $V = \text{const}$  и неизменяющемся количестве газа следует закон Шарля:

$$\frac{p}{T} = \text{const}. \quad (1.15)$$

Линия на  $p, T$ -диаграмме, соответствующая изохорическому процессу, называется *изохорой*. Согласно формуле (1.15) давление газа линейно зависит от температуры, поэтому изохоры представляют собой прямые линии (рис. 1.4). Наклон этих линий определяется константой в выражении (1.15), которая обратно пропорциональна объему.

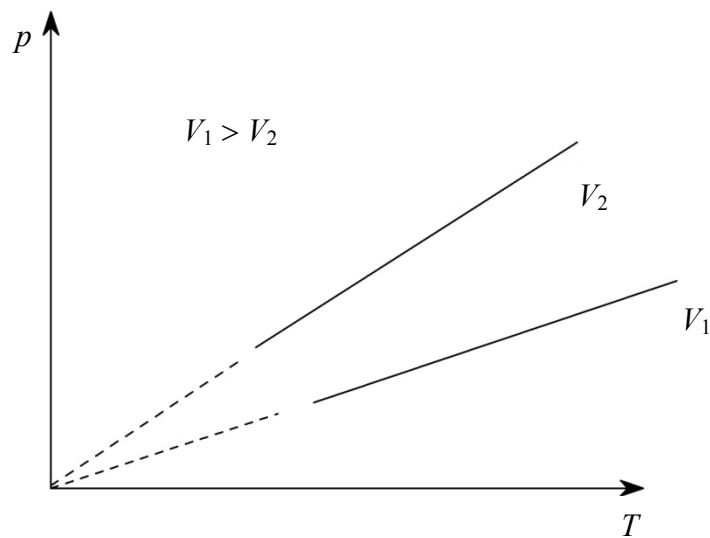


Рис. 1.4

## § 1.5. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики относится к одному из фундаментальных законов физики макросистем. Оно следует из очень большого экспериментального материала и представляет собой обобщение закона сохранения энергии на тепловые процессы.

Этот закон содержит три величины: внутреннюю энергию  $U$ , работу  $A$  и теплоту  $Q$ . Прежде чем сформулировать сам закон, установим физический смысл этих величин.

**Внутренняя энергия.** Под внутренней энергией  $U$  понимают энергию, заключенную внутри макросистемы. Она включает в себя:

- 1) кинетическую энергию хаотического движения молекул;
- 2) потенциальную энергию взаимодействия между молекулами, принадлежащими данной системе;
- 3) внутреннюю энергию самих молекул, атомов, ядер.

Внутренняя энергия рассматривается в термодинамике как особая форма энергии, способная к превращениям в другие формы, например в механическую – кинетическую или потенциальную – энергию.

Пока мы не будем включать во внутреннюю энергию  $U$  внутреннюю энергию молекул и атомов, считая во многих процессах вклад этой энергии в энергию  $U$  постоянным, не зависящим от вида процесса. То есть будем считать, что энергия  $U$  определена с точностью до произвольной постоянной.

Внутренняя энергия является одной из важнейших функций состояния термодинамической системы. Из этого следует, что значение внутренней энергии не зависит от предыстории и полностью определяется состоянием системы в данный момент времени. При изменении состояния приращение внутренней энергии определяется только конечным и начальным состояниями и не зависит от процесса, который перевел систему из одного состояния в другое.

**Работа и тепло как формы изменения внутренней энергии.** Внутреннюю энергию макросистемы можно изменить, совершив над системой *работу*  $A'$  внешними силами, либо путем *теплопередачи*.

Обычно рассматривают не работу  $A'$  над системой, а работу  $A$ , производимую самой системой над внешними телами, учитывая, что  $A' = -A$ . Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел, действующих на систему. Так, например, ведет себя поршень в цилиндре с газом (см. ниже). Если объем макросистемы получает приращение  $dV$ , а давление, оказываемое ею на соседние тела, равно  $p$ , то элементарная работа сил, действующих со стороны системы на внешние тела

$$\delta A = pdV. \quad (1.16)$$

Это легко получить для случая, когда система (газ) находится в цилиндре с поршнем (рис. 1.5). Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на  $dh$ , равна  $\delta A = Fdh$ , где  $F$  – сила, с которой газ действует на поршень. Площадь сечения поршня  $S$ , поэтому  $F = pS$  и  $\delta A = pSdh = pdV$ , где  $dV = Sdh$  – изменение объема газа.

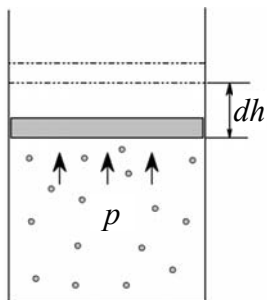


Рис. 1.5

Работа, совершаемая системой при конечных изменениях объема от  $V_1$  до  $V_2$ , будет равна сумме элементарных работ (см. формулу (1.16)), т. е. представится в виде интеграла:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (1.17)$$

Причем, поскольку давление может изменяться в процессе выполнения работы, его нельзя выносить из-под знака интеграла. Принимая во внимание геометрический смысл интеграла, работа численно равна площади под графиком  $p(V)$  зависимости давления от объема (рис. 1.6).

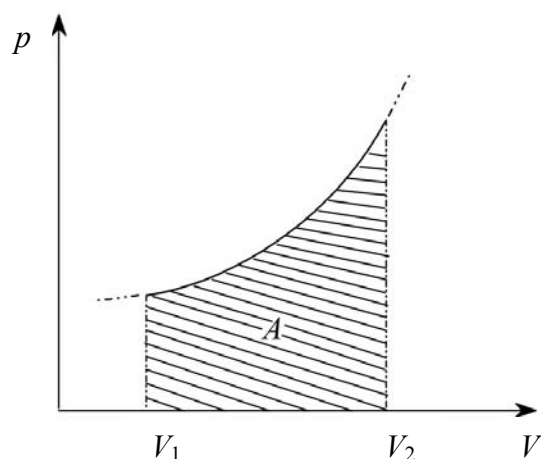


Рис. 1.6

Передача макросистеме тепла  $Q$  не связана с перемещением внешних тел. Она осуществляется путем непосредственной передачи внутренней энергии макросистеме от внешних тел при контакте с ними. Передача энергии при этом может происходить и через излучение. Полученное системой количество внутренней энергии называется *теплотой*  $Q$ . Соответственно, единицей измерения количества теплоты является джоуль:  $[Q] = \text{Дж}$ .

Важно, что и работа, и теплота – это физические величины, характеризующие процессы, в которых изменяется внутренняя энергия системы, в то время как внутренняя энергия характеризует ее состояние. Поэтому имеет физический смысл понятие энергии, запасенной системой, но нельзя говорить, что система запасла какое-то количество работы или теплоты. Это значит, что ни теплота, ни работа не являются функциями состояния в отличие от внутренней энергии.

**Первое начало термодинамики.** Согласно закону сохранения энергии, она не возникает и не исчезает, а только переходит из одной формы в другую или от одной физической системы к другой. Первое начало (закон) термодинамики математически выражает количественную сторону закона сохранения и превращения энергии. Его можно сформулировать следующим образом: приращение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  макросистемы при ее переходе из начального состояния в конечное равно сумме совершенной над системой работы  $A'$  всех внешних сил и количества переданного системе тепла  $Q$ :

$$\Delta U = A' + Q. \quad (1.18)$$

Имея в виду, что  $A' = -A$ , перепишем выражение (1.18) в виде:

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.19)$$

Это уравнение и выражает первое начало термодинамики: *количество теплоты  $Q$ , сообщенное макросистеме, идет на приращение  $\Delta U$  ее внутренней энергии и на совершение системой работы  $A$  над внешними телами.*

Все входящие в формулу (1.19) величины являются алгебраическими, т. е. могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Если  $Q < 0$ , то это значит, что тепло отводится от системы, если  $A < 0$ , то работа производится над системой. Приращение  $\Delta U$  внутренней энергии может иметь любой знак, в частности быть равным нулю.

Первое начало термодинамики в дифференциальной форме для бесконечно малого значения количества теплоты  $\delta Q$  имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.20)$$

где  $dU$  – бесконечно малое приращение внутренней энергии;  $\delta A$  – элементарная (бесконечно малая) работа. Еще раз подчеркнем, что можно говорить о приращении внутренней энергии  $U$ , но нельзя говорить о приращении тепла или работы. Говорят только о количестве последних двух величин в том или ином процессе. Поэтому для обозначения бесконечно малых количеств этих величин используют обозначения  $\delta Q$  и  $\delta A$ , в отличие от приращения  $dU$ .

Приведенные формулировки первого начала термодинамики равнозначны утверждению о невозможности создания вечного двигателя I рода (перпетуум-мобиле I рода) – устройства, способного бесконечно долго совершать работу не получая энергию извне.

## § 1.6. Теплоемкость

**Определение.** *Теплоемкостью* какого-либо тела называют количество тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы изменить его температуру на один кельвин. Если при сообщении телу тепла  $\delta Q$  его температура изменилась на  $dT$ , то теплоемкость по определению равна

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.21)$$

Единица измерения этой величины – джоуль на кельвин:  $[C_{\text{тела}}] = \text{Дж/К}$ .

Теплоемкость тела зависит от его массы. Поэтому на практике пользуются удельной и молярной теплоемкостями.

*Удельной теплоемкостью* называют теплоемкость единицы массы вещества. Если тело, имеющее теплоемкость  $C_{\text{тела}}$ , имеет массу  $m$ , то, согласно определению, удельная теплоемкость (будем обозначать ее строчной буквой  $c$ )

$$c = \frac{C_{\text{тела}}}{m} = \frac{\delta Q}{mdT}. \quad (1.22)$$

Единица измерения удельной теплоемкости – джоуль на килограмм-кельвин:  $[c] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

*Молярной теплоемкостью* называют теплоемкость одного моля вещества. Если  $\nu$  молей вещества обладают теплоемкостью  $C_{\text{тела}}$ , то, согласно определению, молярная теплоемкость (будем обозначать ее прописной буквой  $C$ )



$$C = \frac{C_{\text{тела}}}{\nu} = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (1.23)$$

Единица измерения молярной теплоемкости – джоуль на моль-кельвин:  $[C] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Удельная и молярная теплоемкости связаны между собой соотношением, которое следует из формул (1.22), (1.23) и выражения  $\nu = m/M$ :

$$c = \frac{C}{M}, \quad (1.24)$$

где  $M$  – молярная масса вещества.

Теплоемкость зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура. Например, если газу сообщается количество теплоты  $\delta Q$  и при этом газ расширяется, совершая работу, то его температура поднимется меньше, чем, если бы при сообщении теплоты газ не расширился. Поэтому его теплоемкость при расширении в соответствии с выражением (1.21) должна быть больше.

Особое значение удельная и молярная теплоемкости имеют для двух процессов: изохорического и изобарического. При постоянном объеме эти теплоемкости обозначаются  $c_V$ ,  $C_V$ , а при постоянном давлении –  $c_p$ ,  $C_p$ . Найдем связь между этими величинами.

В общем случае внутренняя энергия системы зависит от температуры и объема, т. е.  $U = U(T, V)$ , поэтому ее полный дифференциал

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.25)$$

где справа стоят частные производные, а индексы при скобках указывают на то, что при дифференцировании данные термодинамические параметры следует считать постоянными. Подставляя формулу (1.25) в первое начало термодинамики (1.20), найдем

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV. \quad (1.26)$$

Тогда молярная теплоемкость (1.23) может быть записана в следующем виде:

$$C = \frac{1}{\nu} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \frac{dV}{dT} \right], \quad (1.27)$$

где производная объема по температуре  $dV/dT$  в правой части зависит от характера процесса. При постоянном объеме  $dV = 0$ , найдем

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.28)$$

Из выражения (1.27) при  $p = \text{const}$  с учетом формулы (1.28) найдем выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + \frac{1}{\nu} \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.29)$$

**Соотношение между теплоемкостями идеального газа.** Опыт показывает, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема. Учитывая, что  $U = U(T)$ , а уравнение состояния (1.10) может быть записано в виде:

$$V = \frac{\nu RT}{p}, \quad (1.30)$$

найдем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p}. \quad (1.31)$$

Подставляя выражения (1.31) в формулу (1.29), получим соотношение, связывающее молярные теплоемкости при постоянном давлении и объеме в идеальном газе:

$$C_p = C_V + R. \quad (1.32)$$

Это уравнение называют *уравнением Майера*.

Важной характеристикой газов является отношение  $C_p/C_V$ , которое обозначают буквой  $\gamma$  и называют *постоянной адиабаты*. Имея в виду формулу (1.32), запишем

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}. \quad (1.33)$$

Отсюда молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (1.34)$$

Из опыта следует, что значения  $\gamma$  для разных газов лежат в пределах от 1,3 до 1,67.

## § 1.7. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

Найдем выражения для внутренней энергии и работы идеального газа.

**Внутренняя энергия.** Опыт показывает, что во многих случаях теплоемкость идеального газа в широком интервале температур почти не меняется. Если считать, что теплоемкость  $C$  совсем не зависит от температуры, то из формулы (1.28) следует выражение:  $dU = \nu C_V dT$ , интегрируя которое найдем формулу внутренней энергии идеального газа:

$$U = \nu C_V T, \quad (1.35)$$

где произвольную постоянную интегрирования мы опустили, поскольку она несущественна: во все соотношения входит не сама функция  $U$ , а только разность ее значений (аналогично потенциальной энергии).

Подставляя выражение (1.34) в формулу (1.35) и учитывая уравнение Менделеева – Клапейрона (1.10), получим другие формы выражения для внутренней энергии идеального газа:

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \frac{pV}{\gamma - 1}. \quad (1.36)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры:  $U = U(T)$ , и ее изменение, согласно формуле (1.35), определяется изменением температуры:

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T. \quad (1.37)$$

Для изотермического процесса  $\Delta T = 0$  и

$$\Delta U = 0. \quad (1.38)$$

Для изобарического процесса при  $p = \text{const}$  из уравнения состояния (1.10) следует

$$p\Delta V = \nu R\Delta T. \quad (1.39)$$

Тогда изменение внутренней энергии при этом процессе определяется соотношениями:

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = C_V \frac{p\Delta V}{R}. \quad (1.40)$$

Для изохорического процесса при  $V = \text{const}$  из уравнения состояния (1.10) следует

$$\Delta pV = \nu R \Delta T. \quad (1.41)$$

Изменение внутренней энергии при этом процессе

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = C_V \frac{\Delta pV}{R}. \quad (1.42)$$

**Работа.** В общем случае работа системы определяется соотношением (1.17). Найдем выражения для работы в изопроцессах идеального газа.

Из уравнения (1.10) давление идеального газа

$$p = \frac{\nu RT}{V}. \quad (1.43)$$

Тогда из соотношения (1.17) работа при изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ )

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.44)$$

При изобарическом процессе при  $p = \text{const}$  из соотношения (1.17) с учетом выражения (1.39) найдем

$$A = p \Delta V = \nu R \Delta T. \quad (1.45)$$

При изохорическом процессе объем системы не изменяется ( $V = \text{const}$ ), соответственно, согласно соотношению (1.17), работа будет равна нулю:

$$A = 0. \quad (1.46)$$

**Первое начало термодинамики.** При изотермическом процессе, согласно выражению (1.38), изменение внутренней энергии равно нулю. Тогда из первого начала термодинамики (1.19) следует, что количество теплоты, которое сообщают системе, идет на совершение работы:

$$Q = A. \quad (1.47)$$

Работа  $A$  при изотермическом процессе определена в формуле (1.44).

При изобарическом процессе количество теплоты, сообщенное системе, идет как на изменение внутренней энергии, так и на совершение работы. Соответственно, согласно формуле (1.19), первое начало термодинамики имеет вид:

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.48)$$

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и работа  $A$  определены в выражениях (1.40) и (1.45).

При изохорическом процессе, согласно формуле (1.46), работа газа равна нулю. Из первого начала термодинамики (1.19) следует, что количество теплоты, сообщенное газу, идет на изменение внутренней энергии:

$$Q = \Delta U. \quad (1.49)$$

Изменение внутренней энергии определено в выражении (1.42).

## **§ 1.8. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа**

Молекулярно-кинетическая теория объясняет природу и происхождение непосредственно наблюдаемых на опыте параметров макросистем.

В этом параграфе, используя простейшую физическую модель – идеальный газ, нам предстоит раскрыть физический смысл давления и температуры.

**Давление газа на стенку.** Давление газа есть результат столкновений большого числа молекул газа со стенками сосуда. При соударении со стенкой сосуда молекула действует на эту стенку с определенной силой. При большом числе соударений сила  $F$ , действующая на стенку, практически постоянна. Давление  $p$ , которое оказывает газ на стенку площадью  $S$ :

$$p = \frac{F}{S}. \quad (1.50)$$

В результате столкновений стенке за время  $\Delta t$  передается импульс  $\Delta p$ . По второму закону Ньютона сила, действующая на стенку:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}. \quad (1.51)$$

При абсолютно упругом ударе молекулы о стенку ее импульс не изменяется по модулю:  $p_1 = p_2 = m_0 v$ , где  $m_0$  – масса молекулы,  $v$  – ее скорость. При этом проекция импульса на ось  $x$  меняет знак, а в перпендикулярном направлении проекция импульса не изменяется (рис. 1.7).

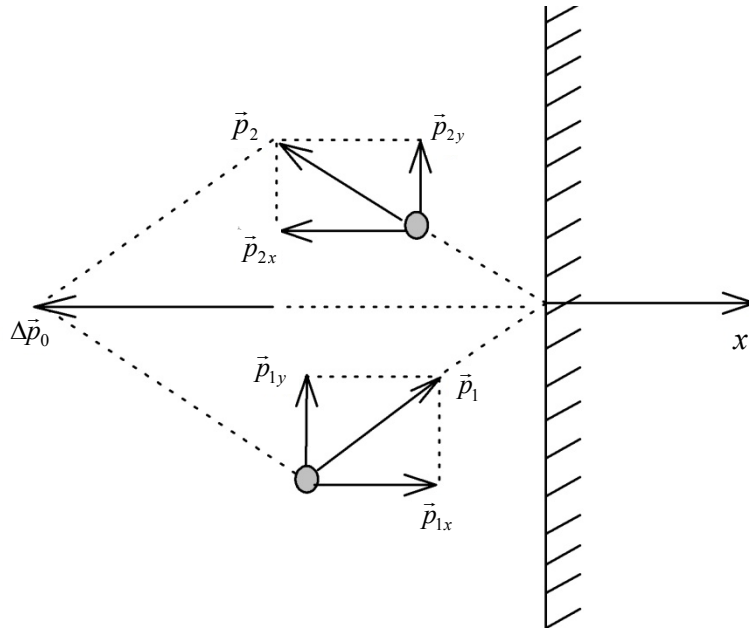


Рис. 1.7

Обозначим  $p_{1x} = m_0 v_x$  проекцию импульса молекулы до удара. Тогда проекция импульса молекулы после удара  $p_{2x} = -p_{1x} = -m_0 v_x$ . Приращение импульса молекулы

$$\Delta \vec{p}_0 = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 \Rightarrow \Delta p_{0x} = p_{2x} - p_{1x} = -2p_{1x} = -2m_0 v_x; \Delta p_{0y} = 0. \quad (1.52)$$

Отсюда

$$\Delta p_0 = 2m_0 v_x. \quad (1.53)$$

Такой же импульс, но в противоположном направлении, получит стенка.

Импульс, переданный стенке за время  $\Delta t$ :

$$\Delta p = \Delta p_0 N, \quad (1.54)$$

где  $N$  – число ударов молекул о стенку за это время.

За время  $\Delta t$  до стенки долетят и столкнутся с ней только те молекулы, которые находятся в непосредственной близости около нее внутри слоя толщиной  $v_x \Delta t$ , имеющего объем  $V = v_x \Delta t S$  (рис. 1.8).

Учитывая, что вследствие хаотичности теплового движения только половина молекул в этом слое движется к стенке ( $v_x > 0$ ), найдем

$$N = \frac{1}{2} n V = \frac{1}{2} n v_x \Delta t S, \quad (1.55)$$

где  $n$  – концентрация молекул, обладающих проекцией скорости  $v_x$ .

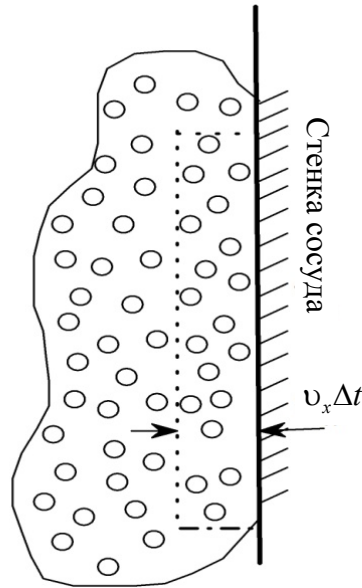


Рис. 1.8

Принимая во внимание формулы (1.53), (1.55), выражение (1.54) можно записать в виде:

$$\Delta p = m_0 n v_x^2 \Delta t S. \quad (1.56)$$

Давление, оказываемое на стенку группой молекул, обладающих проекцией скорости  $v_x$ , найдем с помощью выражений (1.50), (1.51) и (1.56):

$$p = m_0 n v_x^2. \quad (1.57)$$

Полное давление, создаваемое всеми молекулами, получим, просуммировав выражение (1.57) по всем группам молекул, обладающих различными скоростями:

$$p = \sum_i p_i = m_0 \sum_i n_i v_{xi}^2, \quad (1.58)$$

где  $n_i$  – концентрация молекул, обладающих проекцией скорости  $v_{xi}$ . Разделив и умножив сумму в этом выражении на концентрацию молекул  $n = \sum_i n_i$ , получим

$$p = m_0 n \langle v_x^2 \rangle, \quad (1.59)$$

где  $\langle v_x^2 \rangle$  – среднее значение квадрата проекции скорости молекулы:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_i n_i v_{xi}^2. \quad (1.60)$$

Величину  $\langle v_x^2 \rangle$  можно выразить через среднее значение квадрата скорости молекулы  $\langle v^2 \rangle$ . В самом деле,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Для средних значений справедливо равенство

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle. \quad (1.61)$$

Так как в состоянии равновесия движение молекул полностью хаотично и все направления в газе равноправны,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (1.62)$$

Теперь выражение (1.59) для давления на стенку примет вид:

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle. \quad (1.63)$$

Это выражение можно переписать в виде

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad (1.64)$$

где  $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \langle m_0 v^2 / 2 \rangle$  – среднее значение поступательной кинетической энергии молекул.

Выражение (1.63) или (1.64) называют **основным уравнением кинетической теории идеального газа**. Физический смысл этого уравнения состоит в том, что оно связывает макроскопический параметр (давление  $p$  на стенку сосуда) со средним значением микроскопического параметра (поступательной – и только поступательной! – кинетической энергии молекул  $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ ).

**Физический смысл температуры.** Сопоставив полученное соотношение (1.64) с выражением для давления идеального газа (1.12), найдем

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (1.65)$$

Данное соотношение раскрывает физический смысл температуры  $T$ : *температура определяет среднюю кинетическую энергию молекул*. Заметим, что  $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$  зависит только от температуры и не зависит от массы молекулы.

Таким образом, мы получили связь макропараметров (давления и температуры) с усредненными значениями микропараметров (скорости и кинетической энергии каждой молекулы).



## § 1.9. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа

**Степени свободы.** Движение молекулы, как и любой механической системы, характеризуют числом степеней свободы. **Числом степеней свободы** называют количество независимых величин (координат), однозначно задающих положение молекулы. При определении числа степеней свободы молекулы следует рассматривать атомы, из которых построена молекула, как материальные точки.

Для определения положения центра масс молекулы необходимо задать три координаты. Изменение координат центра масс обуславливается поступательным движением молекулы. Поэтому соответствующие степени свободы называются **поступательными**. Следовательно, одноатомная молекула (состоящая из одного атома) имеет только три поступательные степени свободы.

Если молекула состоит из двух жестко связанных атомов (расстояние между атомами не изменяется), то ее положение можно определить, задав три координаты центра масс  $C$  и два угла  $\theta$  и  $\varphi$  (рис. 1.9), которыми определяется ориентация оси молекулы (прямой, проходящей через оба атома) в пространстве.

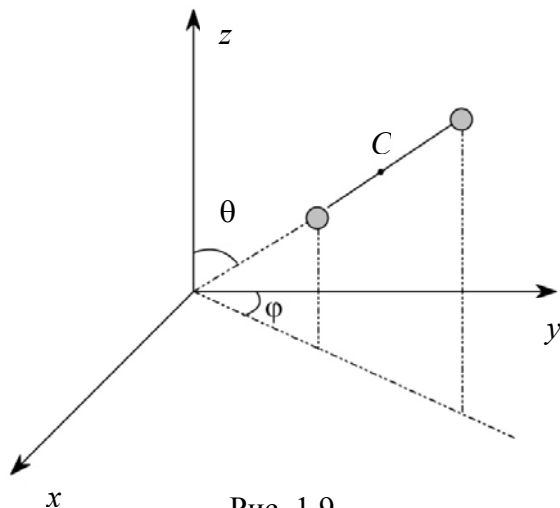


Рис. 1.9

Изменение любого из углов при неизменном положении центра масс обуславливается вращением молекулы, в связи с чем соответствующие степени свободы называют **вращательными**. Таким образом, двухатомная молекула с жесткой связью имеет пять степеней сво-

боды: три поступательные и две вращательные. Если атомы в молекуле связаны нежесткой (упругой) связью и расстояние между атомами может изменяться, то дополнительно возможны колебания атомов и необходима еще одна степень свободы (расстояние между атомами). Ее называют *колебательной*.

Трехатомные и многоатомные молекулы с жесткой связью в общем случае (для нелинейной молекулы) имеют шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. В случае линейной молекулы, когда атомы лежат на одной прямой, число степеней свободы равно пяти (из них три поступательных и две вращательных).

В таблице приведено число степеней свободы для различных молекул.

**Число степеней свободы молекулы**

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			<i>i</i>
		поступательных	вращательных	колебательных	
Одноатомная	–	3	–	–	3
Двухатомная	Жесткая	3	2	–	5
	Упругая	3	2	1	6
С числом атомов три и более	Жесткая (нелинейная)	3	3	–	6

**Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.** Любая молекула имеет три поступательные степени свободы. Тот факт, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы согласно формуле (1.65) равна  $3kT/2$ , и то, что ни одна из поступательных степеней не имеет преимущества перед остальными, означает, что на каждую поступательную степень свободы в среднем приходится энергия  $kT/2$ . Наряду с поступательным движением возможны также вращение молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти движения связаны с некоторым запасом кинетической энергии.

Оказывается, что результат для кинетической энергии поступательного движения имеет универсальный характер. Л. Больцман обобщил этот результат в виде *закона равномерного распределения энергии по степеням свободы*: на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} kT. \quad (1.66)$$

Это утверждение относится не только к газам, оно справедливо для теплового движения молекул в жидкостях и твердых телах, когда движение молекул имеет классический характер и квантовыми закономерностями можно пренебречь, а также для макроскопических тел, совершающих броуновское движение в результате хаотических ударов молекул окружающей среды.

Согласно этому закону, среднее значение кинетической энергии одной молекулы  $\langle \varepsilon \rangle$  будет (при той же температуре) тем больше, чем сложнее молекула, чем больше у нее степеней свободы. При этом нужно учесть, что на колебательную степень свободы должна приходиться в среднем в два раза большая энергия, чем на поступательную и вращательную степень свободы. Это объясняется тем, что поступательное и вращательное движение молекул связано с наличием только кинетической энергии, в то время как колебательное движение связано с наличием и кинетической, и потенциальной энергии. Причем в случае гармонического осциллятора средние значения кинетической и потенциальной энергий оказываются одинаковыми.

Таким образом, средняя кинетическая энергия молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = i\varepsilon_0 = \frac{i}{2}kT, \quad (1.67)$$

где  $i$  – сумма числа поступательных  $i_{\text{пост}}$ , вращательных  $i_{\text{вр}}$  и удвоенного числа колебательных  $i_{\text{кол}}$  степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}. \quad (1.68)$$

Для молекул с жесткой связью между атомами сумма  $i$  совпадает с числом степеней свободы молекулы, так как  $i_{\text{кол}} = 0$ .

**Внутренняя энергия.** Молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой. Поэтому внутренняя энергия – это кинетическая энергия хаотического движения молекул. Эту энергию можно найти, умножив среднюю энергию молекулы  $\langle \varepsilon \rangle$  на число молекул газа  $N$ :

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = \nu N_A \frac{i}{2}kT \Rightarrow U = \nu \frac{i}{2}RT, \quad (1.69)$$

где  $\nu = N/N_A$  – число молей газа;  $R = N_A k$  – универсальная газовая постоянная.

Согласно выражение (1.69), внутренняя энергия идеального газа определяется только его температурой.

## § 1.10. Сравнение теории теплоемкости идеального газа с экспериментом

Сравнивая соотношения (1.35) и (1.69) для внутренней энергии идеального газа, а также используя уравнение Майера (1.32), найдем выражения для молярных теплоемкостей при постоянном объеме и давлении идеального газа:

$$C_V = \frac{i}{2} R; \quad (1.70)$$

$$C_p = \frac{i+2}{2} R, \quad (1.71)$$

и их отношение – постоянную адиабаты (1.33):

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (1.72)$$

Эти простые формулы дают хорошее совпадение с экспериментом для одноатомных и многих двухатомных газов при комнатной температуре, например для водорода, азота, кислорода и др. У трехатомных газов наблюдаются систематические отклонения от предсказаний теории.

Эксперимент также показал, что теплоемкость зависит от температуры. Это противоречит формулам (1.70), (1.71), согласно которым теплоемкость не должна зависеть от температуры. На рис. 1.10 изображена кривая зависимости  $C_V$  от температуры, полученная опытным путем для водорода.

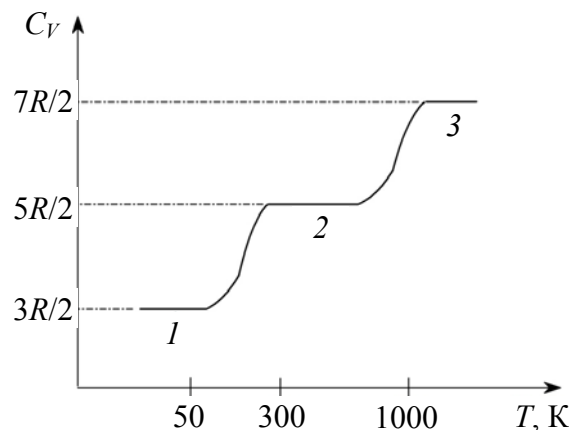


Рис. 1.10

Из рисунка видно, что теплоемкость не зависит от температуры только в пределах определенных температурных интервалов. Причем в

различных интервалах теплоемкость имеет значения, соответствующие различному числу степеней свободы молекулы. Так, на участке 1 при низких температурах (в области 50 К) теплоемкость газа равна  $3R/2$ . Это означает, что молекула ведет себя как система, обладающая только поступательными степенями свободы. На участке 2, в области комнатных температур, теплоемкость равна  $5R/2$ . Следовательно, при температурах, соответствующих этому участку, у молекулы, в дополнение к проявляющимся при более низких температурах трем поступательным степеням свободы, появляются две вращательные. Наконец, в области температур, превышающих 1000 К, теплоемкость становится равной  $7R/2$ , что свидетельствует о наличии при этих температурах кроме поступательного и вращательного движений еще и колебаний атомов в молекуле. В промежутках между указанными интервалами теплоемкость монотонно растет с температурой, т. е. эти участки соответствуют как бы нецелому числу степеней свободы. Это свидетельствует о том, что во вращательное, а затем в колебательное движение вовлекаются не сразу все молекулы, а лишь их часть. По мере увеличения температуры все большая доля молекул переходит в другой режим движения, поэтому кривая теплоемкости изменяется плавно. Таким образом, число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры. Объяснение такому поведению теплоемкости дается квантовой теорией. В квантовой механике энергия вращательного и колебательного движений молекул оказывается квантованной. Это означает, что энергия вращения и энергия колебания молекулы могут иметь не любые значения, а только дискретные, отличающиеся друг от друга на конечную величину значения. Следовательно, энергия, связанная с этими видами движения, может меняться только скачками. На рис. 1.11 показана схема вращательных и колебательных уровней энергии двухатомной молекулы.



Рис. 1.11

При низких температурах, когда энергии теплового движения недостаточно для возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы,  $C_V = 3R/2$ . При увеличении энергии с повышением температуры «размораживаются» сначала вращательные степени свободы (при этом  $C_V = 5R/2$ ), а затем при высоких температурах и колебательные степени свободы ( $C_V = 7R/2$ ).

Объяснение зависимости теплоемкости от температуры стало серьезным успехом квантовой теории.

## § 1.11. Адиабатический процесс

*Адиабатическим* называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой, так что количество теплоты, полученное или отданное системой,  $\delta Q = 0$ . К адиабатическим процессам можно отнести все быстро протекающие процессы, например процесс распространения звука в упругой среде. В этом случае сжатие и расширение, происходящие в каждой точке среды, осуществляются настолько быстро, что теплообмен со средой не успевает произойти. Для создания адиабатичности на больших промежутках времени систему обычно теплоизолируют.

С учетом того, что при адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ , первое начало термодинамики (1.20) примет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A = 0 \Rightarrow \delta A = -dU. \quad (1.73)$$

Проинтегрировав последнее равенство, получим

$$A = -\Delta U. \quad (1.74)$$

Согласно формуле (1.74) газ совершает работу за счет убыли внутренней энергии.

Найдем уравнение, связывающее параметры идеального газа при равновесном адиабатическом процессе (уравнение адиабаты). Подставим элементарную работу  $\delta A$  формула (1.16) и внутреннюю энергию  $U$  (формула (1.36)) в первое начало термодинамики (1.73), получим

$$pdV = -d\left(\frac{pV}{\gamma - 1}\right). \quad (1.75)$$

Так как  $\gamma$  является постоянной величиной для идеального газа и  $d(pV) = pdV + Vdp$ , то из выражения (1.75) следует:

$$Vdp + \gamma pdV = 0. \quad (1.76)$$

Разделим оба слагаемых на  $pV$ , тогда

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (1.77)$$

Это выражение представляет собой сумму дифференциалов логарифмов  $p$  и  $V$ :

$$d \ln p + \gamma d \ln V = d \ln(pV^\gamma) = 0. \quad (1.78)$$

Равенство нулю последнего дифференциала означает, что

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (1.79)$$

Это и есть *уравнение адиабаты* – идеального газа в переменных  $p, V$ . Его называют *уравнением Пуассона*. Это уравнение можно представить и в других переменных.

Из уравнения состояния идеального газа (1.10)

$$p = \frac{\nu RT}{V}. \quad (1.80)$$

Подставляя формулу (1.80) в выражение (1.79), получим уравнение адиабаты в переменных  $T, V$ :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (1.81)$$

Выражая из уравнения состояния (1.10) объем и подставляя его в формулу (1.79), получим уравнение адиабаты в переменных  $T, p$ :

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (1.82)$$

Согласно формуле (1.79), диаграмма адиабатического процесса в  $p, V$ -переменных представляет собой гиперболу (рис. 1.12).

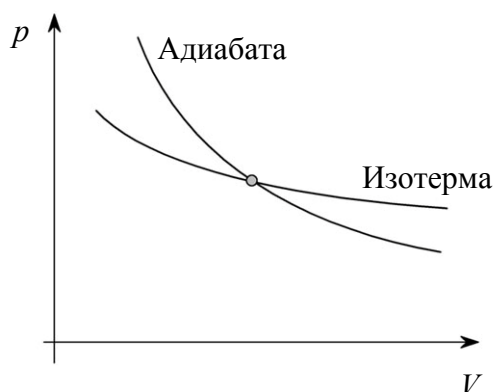


Рис. 1.12

Адиабата идет круче изотермы ( $pV = \text{const}$ ). Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии увеличение давления обусловлено не только уменьшением объема, как при изотермическом сжатии, но и увеличением температуры.

**Работа при адиабатическом процессе.** Вычислим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе. Если газ расширится от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , то, как это следует из формулы (1.81), температура его уменьшится от  $T_1$  до  $T_2$ . Работу газа определим из первого начала термодинамики (1.74) с учетом выражения (1.37):

$$A = -\nu C_V \Delta T = \nu C_V (T_1 - T_2), \quad (1.83)$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$  – изменение температуры.

Приведем еще несколько выражений для работы газа при адиабатическом процессе.

Подставляя в формулу (1.83) теплоемкость газа при постоянном объеме (формула (1.34)) и учитывая уравнение состояния (1.10), найдем

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}. \quad (1.84)$$

Используя уравнение Пуассона (1.79), запишем

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \quad (1.85)$$

получим еще одно соотношение для работы:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right). \quad (1.86)$$

Работа, совершаемая газом при адиабатическом расширении, меньше, чем при изотермическом процессе. Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом процессе температура поддерживается постоянной за счет поступления извне эквивалентного количества теплоты.

## § 1.12. Политропические процессы

**Политропическими** называют процессы, при которых теплоемкость тела остается постоянной:  $C = \text{const}$ . Найдем *уравнение политропы* для идеального газа. Запишем уравнение первого начала термодинамики (1.20), принимая во внимание, что количество теплоты,



переданное системе, и изменение ее внутренней энергии с учетом формул (1.23) и (1.35) определяются соотношениями

$$\delta Q = \nu C dT; \quad dU = \nu C_V dT. \quad (1.87)$$

С учетом формулы (1.16) для элементарной работы  $\delta A$  первое начало термодинамики примет вид:

$$\nu C dT = \nu C_V dT + p dV \Rightarrow \nu(C - C_V) dT = p dV. \quad (1.88)$$

В полученное уравнение входят три параметра:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ . Один из них можно исключить с помощью уравнения состояния. Чтобы получить уравнение политропы в переменных  $p$ ,  $V$ , исключим  $T$ . Для этого продифференцируем уравнение состояния (1.10) и выразим дифференциал  $dT$ :

$$p dV + V dp = \nu R dT \Rightarrow dT = \frac{p dV + V dp}{\nu R}. \quad (1.89)$$

Подставив выражение (1.89) в формулу (1.88) и выполнив приведение подобных слагаемых, получим, с учетом уравнения Майера (1.32),

$$(C - C_p) p dV + (C - C_V) V dp = 0, \quad (1.90)$$

где  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении.

Разделим последнее уравнение на  $pV$ , получим

$$(C - C_p) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dp}{p} = 0. \quad (1.91)$$

Так как теплоемкости в формуле (1.91) являются постоянными величинами, то интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$(C - C_p) \ln V + (C - C_V) \ln p = \text{const}. \quad (1.92)$$

Разделив выражение (1.92) на  $C - C_V$  (что возможно, если  $C \neq C_V$ ) и выполнив потенцирование, получим искомое уравнение политропы

$$pV^n = \text{const}, \quad (1.93)$$

где  $n$  – показатель политропы.

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (1.94)$$

Чтобы установить характер политропического процесса при  $C = C_V$ , обратимся к уравнению (1.92). При  $C = C_V$  это уравнение примет следующий вид:

$$(C - C_p) \ln V = \text{const.} \quad (1.95)$$

Так как теплоемкости являются постоянными величинами, то в ходе процесса, согласно формуле (1.95), объем остается постоянным:  $V = \text{const.}$  Таким образом, политропический процесс с  $C = C_V$  является изохорическим процессом. Это можно было предвидеть заранее, так как  $C_V$  представляет собой теплоемкость при постоянном объеме, т. е. при изохорическом процессе. Согласно выражению (1.94), показатель политропы при изохорическом процессе равен бесконечности:  $n = \infty$ .

Остальные рассмотренные нами процессы также относятся к категории политропических. Изобарическому процессу соответствует  $n = 0$  (см. формулу (1.93)), изотермическому –  $n = 1$ , адиабатическому –  $n = \gamma$ .

Решив уравнение (1.94) относительно  $C$ , получим формулу для теплоемкости идеального газа при политропическом процессе:

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}. \quad (1.96)$$

Подстановка  $n = \gamma$  обращает выражение (1.96) в ноль (при проверке этого утверждения нужно принять во внимание уравнение Майера (1.32) и формулу (1.34)). Следовательно, теплоемкость идеального газа при адиабатическом процессе равна нулю.

При адиабатическом процессе теплоемкость равна нулю для всех тел. Это вытекает из формулы (1.23), так как при адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ , в то время как  $dT$  отлично от нуля.

Подстановка  $n = 1$  обращает выражение (1.96) в бесконечность. Таким образом, при изотермическом процессе теплоемкость бесконечно велика. Это объясняется тем, что при изотермическом процессе  $dT = 0$ , в то время как  $\delta Q$  отлично от нуля (см. формулу (1.23)).

Числовое значение показателя политропы  $n$  определяется опытным путем.

Зависимость теплоемкости  $C$  (см. формулу (1.96)) от показателя преломления  $n$  представлена на рис. 1.13.

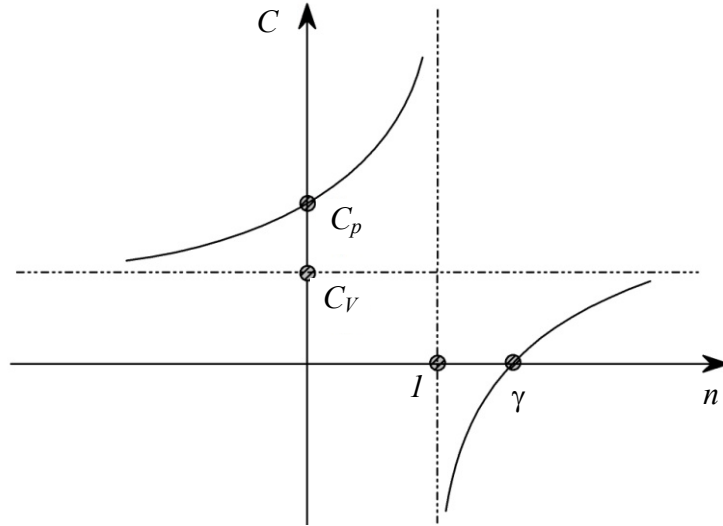


Рис. 1.13

Интересный результат обнаруживается при  $1 < n < \gamma$ . На рис. 1.13 видно, что в этом случае  $C < 0$ . Это значит, что мы сообщаем тепло системе, а она охлаждается, поскольку при этом знаки  $\delta Q$  и  $dT$  в формуле (1.23) должны быть противоположными. Такое возможно, когда газ совершает работу за счет переданного тепла и убыли внутренней энергии.

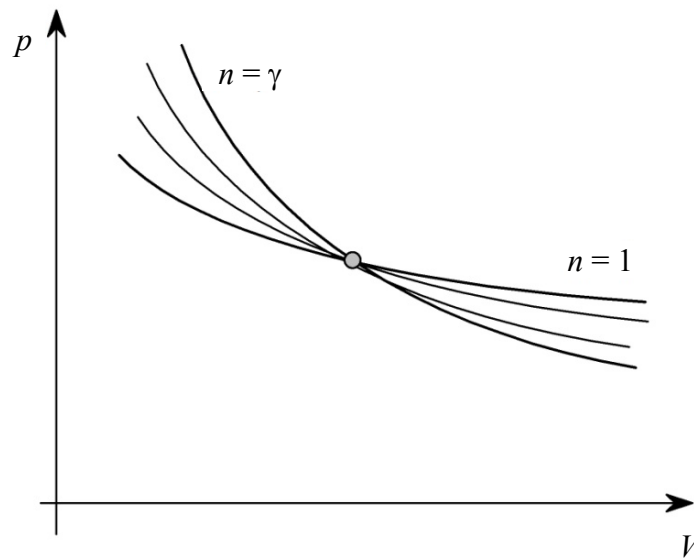


Рис. 1.14

Это относится ко всем политропическим процессам, «промежуточным» между изотермическим и адиабатическим процессами (рис. 1.14)

## Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### § 2.1. Распределение Максвелла по модулю скорости

**Распределение Максвелла.** Полный хаос, которым характеризуется тепловое движение молекул, имеет свои законы. Несмотря на то что каждая молекула газа при столкновениях с другими молекулами и со стенками сосуда изменяет свою скорость, макросостояние газа в термодинамическом равновесии не изменяется. Это позволяет считать, что в результате невообразимо большого числа столкновений в газе, находящемся в равновесном состоянии, существует некоторое, в среднем неизменное во времени, *распределение молекул по скоростям*, т. е. число молекул газа, обладающих определенными скоростями, изменяться не будет.

*Закон распределения по скоростям* молекул газа, находящегося в термодинамическом равновесии, был установлен Джеймсом Клерком Максвеллом и назван его именем. Согласно закону Максвелла число молекул  $dN$ , имеющих значения скоростей в интервале от  $v$  до  $v + dv$ , где  $dv$  – бесконечно малое приращение модуля скорости, определяется формулой

$$dN = NF(v)dv, \quad (2.1)$$

где  $N$  – общее число молекул газа;  $F(v)$  – *функция распределения Максвелла* по модулю скорости. Она имеет следующий вид:

$$F(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right), \quad (2.2)$$

где  $m_0$  – масса молекулы;  $k$  – постоянная Больцмана.

Найдем число молекул газа  $\Delta N$ , обладающих скоростями в интервале от  $v_1$  до  $v_2$ , интегрируя соотношение (2.1):

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} F(v)dv. \quad (2.3)$$

Выбирая в формуле (2.3) пределы интегрирования от нуля до бесконечности и учитывая, что число молекул, обладающих скоростями в

интервале  $0 < v < \infty$ , равно полному числу молекул газа ( $\Delta N = N$ ), получим *условие нормировки* функции распределения Максвелла:

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1. \quad (2.4)$$

График функции  $F(v)$  показан на рис. 2.1. С повышением температуры максимум распределения сдвигается в сторону больших скоростей. Кривая при этом становится более плоской. Однако, согласно выражению (2.4), площадь под кривой остается постоянной и равной единице.

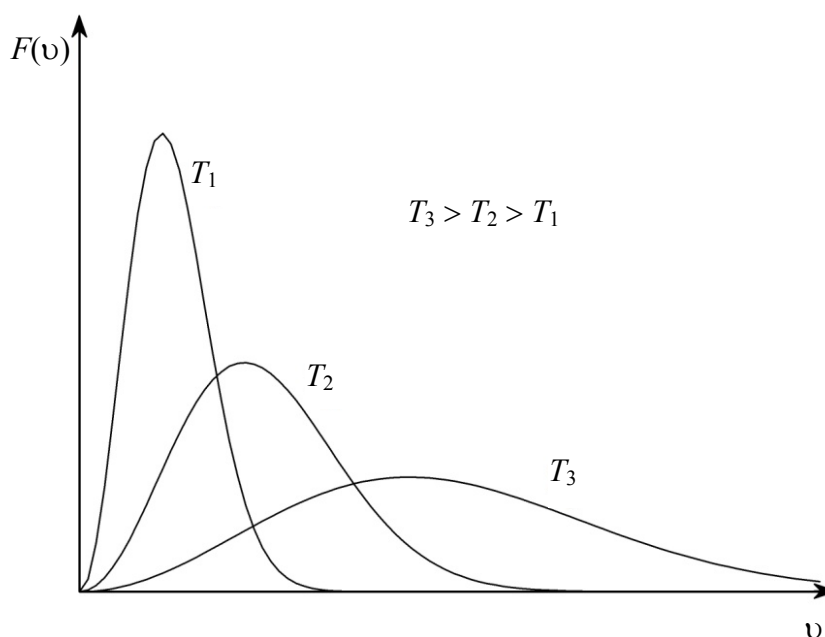


Рис. 2.1

Следует отметить, что полученное Максвеллом распределение по скорости не зависит ни от структуры молекул, ни от того, как они взаимодействуют друг с другом. Поэтому оно применимо не только к газам, но и к другим агрегатным состояниям вещества.

**Характерные скорости распределения Максвелла.** К ним относятся три скорости: наиболее вероятная  $v_{\text{вер}}$ , средняя  $\langle v \rangle$  и среднеквадратичная  $v_{\text{кв}}$ .

*Наиболее вероятной скорости* соответствует максимум функции распределения  $F(v)$ .

Эта скорость определяется из условия равенства нулю производной от функции распределения по скорости (2.2):

$$\frac{dF}{dv} = v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT}\right) = 0. \quad (2.5)$$

Отсюда следует

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (2.6)$$

где после второго знака равенства мы приняли во внимание соотношения (1.5) и (1.11).

Для того чтобы определить *среднюю скорость*  $\langle v \rangle$  молекул, надо сложить скорости всех молекул и разделить на полное число молекул. С учетом выражения (2.1) найдем

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN = \int_0^{\infty} v F(v) dv. \quad (2.7)$$

Подставляя в формулу (2.7) функцию (2.2) и переходя к переменной  $x = v^2$ , после интегрирования по частям найдем

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (2.8)$$

Среднее значение квадрата скорости с учетом формулы (2.1) после выполнения интегрирования определяется соотношением

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3kT}{m_0}. \quad (2.9)$$

Отсюда найдем *среднеквадратичную скорость*

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (2.10)$$

Этот результат можно получить и без интегрирования, как следствие формулы (1.65).

Сопоставление соотношений (2.6), (2.8) и (2.10) показывает, что характерные скорости отличаются друг от друга в пропорции

$$v_{\text{вер}} \div \langle v \rangle \div v_{\text{кв}} = \sqrt{2} \div \sqrt{\frac{8}{\pi}} \div \sqrt{3} = 1 \div 1,13 \div 1,22. \quad (2.11)$$

Это качественно показано на рис. 2.2.

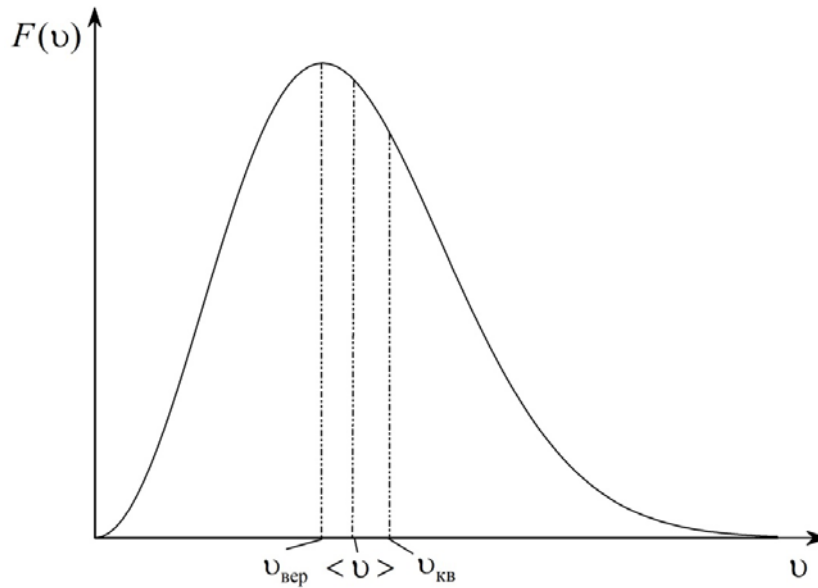


Рис. 2.2

**Распределение Максвелла в приведенном виде.** Решение ряда задач удобнее проводить, если выражать скорости молекул  $v$  в относительных единицах – единицах наиболее вероятной скорости  $v_{\text{вер}}$ . Тогда относительная скорость молекулы

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}. \quad (2.12)$$

Делая в формуле (2.1) замену переменных  $v = uv_{\text{вер}}$  и учитывая, что  $dv = v_{\text{вер}} du$ , найдем число молекул, обладающих относительными скоростями в интервале от  $u$  до  $u + du$ :

$$dN = NF_1(u)du, \quad (2.13)$$

где  $F_1(u)$  – функция распределения по относительной скорости.

$$F_1(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2). \quad (2.14)$$

В таком виде распределение Максвелла является универсальным: оно не зависит ни от температуры, ни от рода газа.

**Распределение по энергиям молекул.** Найдем распределение молекул по значениям кинетической энергии:

$$\varepsilon = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (2.15)$$

Отсюда следует

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_0}}; \quad dv = \sqrt{\frac{1}{2m_0\varepsilon}} d\varepsilon. \quad (2.16)$$

Делая подстановку формулы (2.16) в выражение (2.1), найдем число молекул, обладающих кинетическими энергиями в интервале от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ :

$$dN = NF_2(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (2.17)$$

где  $F_2(\varepsilon)$  – функция распределения по кинетической энергии.

$$F_2(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (2.18)$$

## § 2.2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Первое экспериментальное определение скоростей молекул было выполнено Отто Штерном в 1920 г. Прибор, использованный для этой цели, состоял из двух коаксиальных цилиндров (рис. 2.3), имеющих радиусы  $r$  и  $R$ .

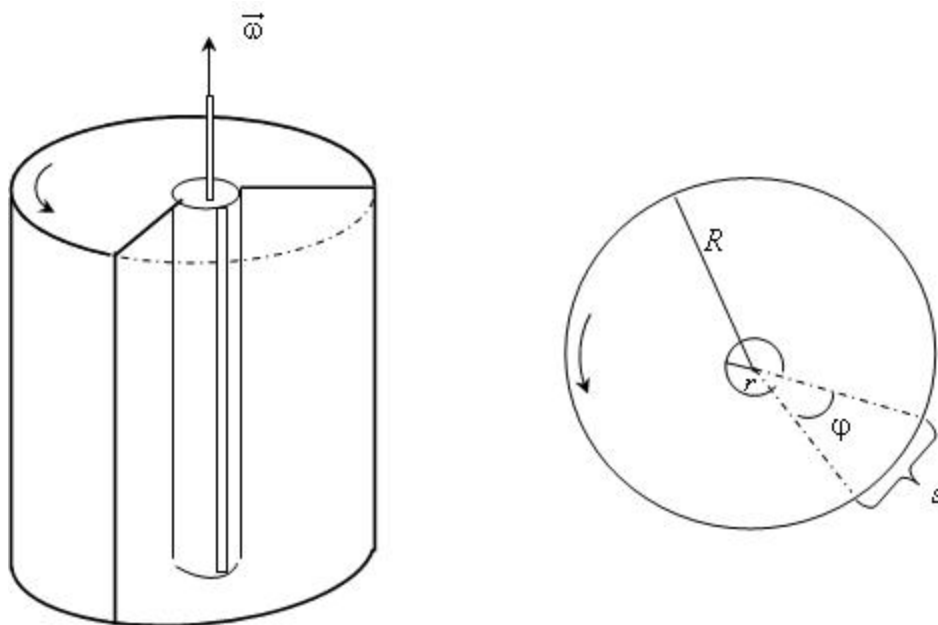


Рис. 2.3



Вдоль оси прибора была натянута платиновая нить, покрытая серебром. При нагревании нити электрическим током с ее поверхности испарялись атомы серебра. Скорости испарившихся атомов соответствовали температуре нити. Покинув нить, атомы двигались вдоль радиусов цилиндров. Внутренний цилиндр имел узкую продольную щель, через которую узкий пучок атомов выходил наружу. Чтобы в процессе движения пучка скорости молекул в нем не изменялись, они должны двигаться практически без взаимодействия друг с другом. Поэтому на пути движения пучка между цилиндрами создается высокий вакуум. Достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседают на ней, образуя слой в виде узкой вертикальной полоски.

Если оба цилиндра, жестко связанных между собой, привести во вращение с угловой скоростью  $\omega$ , след, оставляемый пучком атомов на внешнем цилиндре, сместится на некоторую величину  $s$  (см. рис. 2.3). Это произойдет потому, что за время, пока атомы серебра пролетают зазор между цилиндрами, прибор успевает повернуться на угол  $\varphi$ , в результате напротив пучка оказывается другой участок внешнего цилиндра, смещенный относительно первоначального на величину  $s = R\varphi$ . Молекулы с различными скоростями достигают стенки внешнего цилиндра с запаздыванием и поэтому попадают на разные участки этого цилиндра. Определяя число молекул, попавших на разные участки, можно вычислить распределение молекул в пучке по скоростям. Смещение следа  $s$  связано с угловой скоростью вращения цилиндра  $\omega$  и скоростью атомов  $v$ . Обозначая через  $\Delta t$  время пролета атомов между цилиндрами, найдем, что

$$s = R\varphi = R\omega\Delta t, \quad (2.19)$$

где  $\varphi = \omega\Delta t$  – угол поворота прибора.

Скорость атомов

$$v = \frac{R - r}{\Delta t}. \quad (2.20)$$

Выражая из формулы (2.19) время  $\Delta t$  и подставляя его в соотношение (2.20), найдем зависимость скорости атомов от смещения  $s$  следа:

$$v = \frac{\omega R(R - r)}{s}. \quad (2.21)$$

Опыт Штерна подтвердил правильность оценки средней скорости атомов, которая вытекает из распределения Максвелла. Результаты опыта Штерна и других опытов, предпринимавшихся с той же целью,

находятся в полном согласии с законом распределения, установленным Максвеллом теоретически.

### § 2.3. Распределение Больцмана. Барометрическая формула

**Распределение Больцмана.** В отсутствие внешних сил концентрация  $n$  молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной.

Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося под действием силы тяжести. Если бы не было теплового движения, то все молекулы «упали» бы на поверхность Земли. Наличие же теплового движения мешает этому. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается некоторое равновесие, и концентрация молекул становится зависящей от высоты над поверхностью Земли.

Выделим мысленно бесконечно узкий слой газа толщиной  $dz$  с площадью основания  $S$ , так что объем выделенного слоя  $dV = Sdz$  (рис. 2.4).

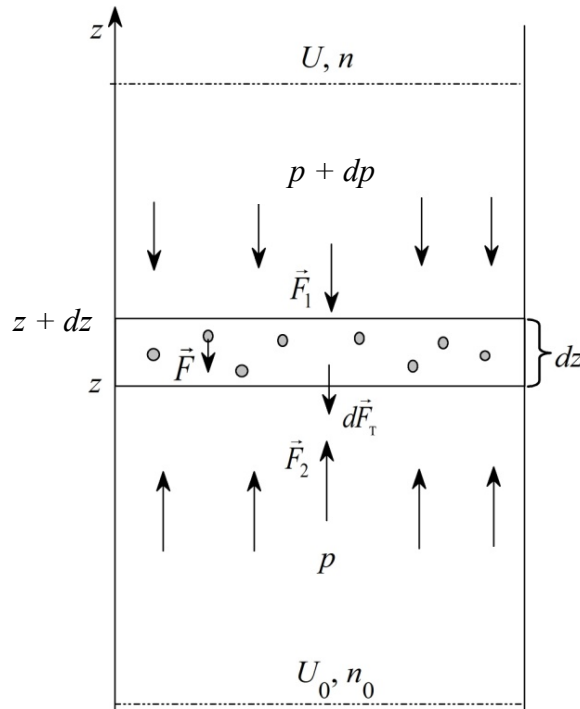


Рис. 2.4

На выделенный слой действуют следующие силы:

1) силы, обусловленные давлением газа на верхнее и нижнее основания слоя:

$$F_1 = (p + dp)S; \quad F_2 = pS, \quad (2.22)$$

где  $p + dp$  – давление на высоте  $z + dz$ ;  $p$  – давление на высоте  $z$ . Причем  $dp < 0$ , так как давление с увеличением высоты уменьшается:

2) сила тяжести, обусловленная притяжением молекул к Земле:

$$dF_T = dN F = ndVF = nSdz \cdot F, \quad (2.23)$$

где  $dN = ndV$  – число молекул в слое;  $n$  – концентрация молекул;  $F$  – сила тяжести, действующая на каждую молекулу.

Условие равновесия слоя имеет вид:

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + d\vec{F}_T = 0. \quad (2.24)$$

Проецируя уравнение (2.24) на ось  $z$ , получим

$$F_{1z} + F_{2z} + dF_{Tz} = 0, \quad (2.25)$$

где проекции сил на ось  $z$

$$F_{1z} = -F_1; \quad F_{2z} = F_2; \quad dF_{Tz} = nSdz \cdot F_z, \quad (2.26)$$

$F_z$  – проекция силы тяжести, действующей на каждую молекулу.

Подставляя соотношения (2.26) в формулу (2.25) и принимая во внимание выражение (2.22), найдем

$$dp = ndz \cdot F_z. \quad (2.27)$$

Так как сила тяжести является консервативной силой, то

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad (2.28)$$

где  $U$  – потенциальная энергия молекулы в поле силы тяжести (см.: Кленицкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010).

Формула (2.27) с учетом выражения (2.28) примет вид:

$$dp = -ndU. \quad (2.29)$$

Будем считать газ идеальным. В этом случае его давление определяется соотношением (1.12). При термодинамическом равновесии температура газа не изменяется ( $T = \text{const}$ ), поэтому из выражения (1.12) найдем

$$dp = kTdn. \quad (2.30)$$

Подставляя формулу (2.30) в выражение (2.29), получим

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}. \quad (2.31)$$

Интегрируя это уравнение между точками, в которых концентрация  $n_0$  и  $n$ , а потенциальная энергия  $U_0$  и  $U$  соответственно, получим формулу

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_{U_0}^U \frac{dU}{kT} \Rightarrow \ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U - U_0}{kT}. \quad (2.32)$$

Будем считать, что  $U_0 = 0$ , где концентрация  $n = n_0$ . Тогда из формулы (2.32) концентрация молекул на высоте с потенциальной энергией  $U$

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) называют *распределением Больцмана*. Напомним, что потенциальная энергия молекулы массой  $m_0$  в поле силы тяжести определяется соотношением (см. Кленецкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010)

$$U = m_0gh, \quad (2.34)$$

где  $h$  – высота молекулы над нулевым уровнем отсчета потенциальной энергии.

Распределение Больцмана справедливо не только в случае сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

**Барометрическая формула.** Умножив обе части распределения (2.33) на  $kT$  и принимая во внимание формулу (1.12), получим, что атмосферное давление  $p$  на высоте  $h$

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (2.35)$$

где  $p_0$  – давление на высоте  $h = 0$ ;  $M$  – молярная масса газа;  $R = k/N_A$  – универсальная газовая постоянная.

Эту формулу называют *барометрической*. Она строго справедлива для идеального газа, температура которого не зависит от высоты (изотермическая атмосфера).

## § 2.4. Кинематические характеристики молекулярного движения

**Эффективное сечение.** При движении в газе молекула испытывает столкновения, в результате чего она изменяет направление своего движения. *Эффективным диаметром  $d$*  молекулы называют расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении (рис. 2.5).

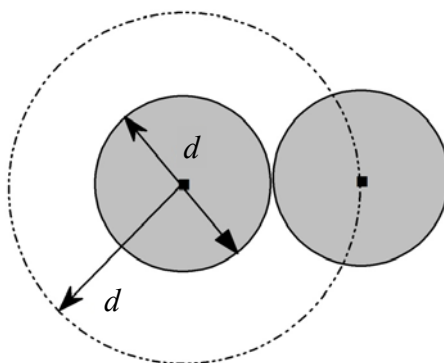


Рис. 2.5

Площадь, ограниченную штриховой окружностью, называют *эф-*  
*фективным сечением  $\sigma$*  молекулы

$$\sigma = \pi d^2, \quad (2.36)$$

Эффективный диаметр молекулы, а следовательно и эффективное сечение, зависит от энергии молекул, которая определяется температурой. С повышением температуры эффективный диаметр молекулы уменьшается.

**Частота столкновений.** Определим среднее число столкновений молекулы  $\nu$  за одну секунду. Предположим вначале, что все молекулы, кроме данной, неподвижны. Проследим за движением выделенной нами молекулы. Ударившись об одну из неподвижных молекул, она будет лететь прямолинейно до тех пор, пока не столкнется с какой-либо другой неподвижной молекулой (рис. 2.6). Это соударение произойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы находится на расстоянии эффективного диаметра  $d$  от прямой, вдоль которой движется молекула. В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего некоторое время опять будет двигаться прямолинейно, пока на ее пути снова не встретится молекула, центр которой будет находиться в пределах показанного на рис. 2.6 ломаного цилиндра радиуса  $d$ .

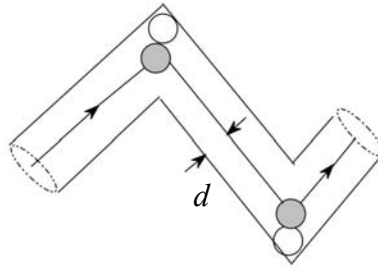


Рис. 2.6

За секунду молекула проходит путь, равный средней скорости молекулы  $\langle v \rangle$ . Число происходящих за это время соударений с неподвижными молекулами равно количеству молекул, центры которых попадают внутрь ломаного цилиндра длины  $\langle v \rangle$  и радиуса  $d$ . Объем этого цилиндра  $V = \pi d^2 \langle v \rangle$ . Умножив этот объем на концентрацию молекул  $n$ , получим среднее число столкновений движущейся молекулы с неподвижной за одну секунду:

$$\nu = nV = n\pi d^2 \langle v \rangle = n\sigma \langle v \rangle. \quad (2.37)$$

В действительности все молекулы движутся, вследствие чего число соударений определяется средней скоростью движения молекул  $\langle v_{\text{отн}} \rangle$  по отношению друг к другу, а не средней скоростью  $\langle v \rangle$  молекул относительно стенок сосуда. Как показывает расчет,  $\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ . Заменив в формуле (2.37) скорость  $\langle v \rangle$  на  $\langle v_{\text{отн}} \rangle$ , получим выражение для среднего числа столкновений за одну секунду:

$$\nu = \sqrt{2} n \pi d^2 \langle v \rangle = \sqrt{2} n \sigma \langle v \rangle. \quad (2.38)$$

**Средняя длина свободного пробега.** *Средняя длина свободного пробега* – это путь, который проходит молекула между двумя последовательными столкновениями. За секунду молекула проходит путь, равный ее средней скорости  $\langle v \rangle$ . При этом она претерпевает в среднем  $\nu$  столкновений (см. формулу (2.38)). Поэтому средняя длина свободного пробега молекулы

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}. \quad (2.39)$$

## § 2.5. Явления переноса

Выведенная из состояния равновесия, любая макросистема стремится вернуться в равновесное состояние. Нарушение равновесия со-

проводится возникновением потока молекул, или потока тепла, или потока электрического заряда и др. Поэтому соответствующие процессы называют **процессами переноса**. Все они являются необратимыми процессами. Наука, изучающая процессы, возникающие при нарушении равновесия, носит название **физической кинетики**.

Рассмотрим три процесса переноса: диффузию, теплопроводность и внутреннее трение (или вязкость).

**Диффузия.** *Диффузией* называют явление самопроизвольного проникновения и перемешивания молекул двух соприкасающихся веществ, обусловленное тепловым движением молекул. Это явление наблюдается в твердых, жидких и газообразных средах. Примером диффузии может служить перемешивание газов (например, распространение запахов) или жидкостей (если в воду капнуть чернил, то через некоторое время жидкость становится равномерно окрашенной). Другой пример связан с твердым телом: атомы соприкасающихся металлов перемешиваются на границе соприкосновения.

Опытным путем установлено, что масса  $dm$  вещества, прошедшего через элементарную площадь  $dS$ , перпендикулярную оси  $x$  (рис. 2.7), за время  $dt$  определяется **законом Фика**:

$$dm = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} dS dt, \quad (2.40)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\partial \rho / \partial x$  – градиент плотности  $\rho$  по координате  $x$ , вдоль которой осуществляется перенос.

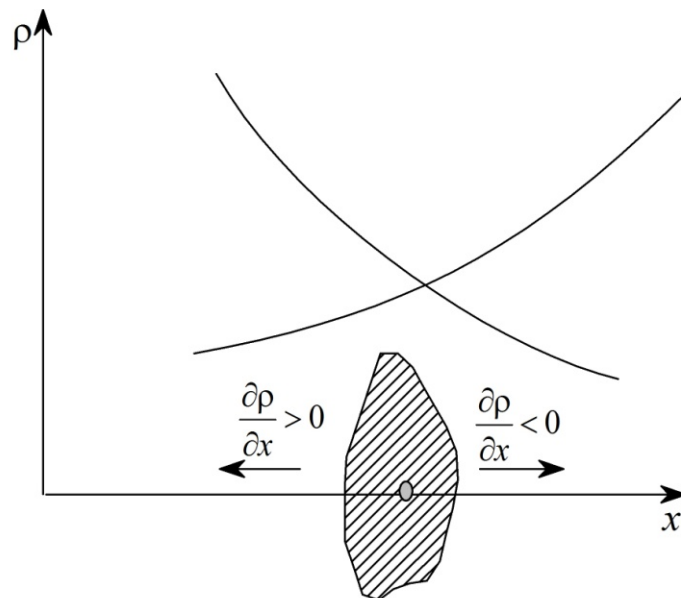


Рис. 2.7

Согласно формуле (2.40), в случае, когда  $\partial\rho/\partial x > 0$ , значение  $dm$  оказывается отрицательным. Следовательно, что молекулы переносятся в направлении, противоположном направлению оси  $x$ . В случае, если  $\partial\rho/\partial x < 0$ , значение  $dm$  оказывается положительным, т. е. молекулы переносятся в направлении оси  $x$ . Таким образом, знак минус в формуле (2.40) обусловлен тем, что поток молекул направлен в сторону убывания плотности. Это продемонстрировано на рис. 2.7.

Для газов справедливо следующее соотношение коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda, \quad (2.41)$$

где  $\langle v \rangle$  – средняя скорость молекул (см. формулу (2.8));  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекулы (см. формулу (2.39)).

Единица измерения коэффициента диффузии – квадратный метр на секунду:  $[D] = \text{м}^2/\text{с}$ .

**Теплопроводность.** В состоянии равновесия температура  $T$  во всех точках системы одинакова. При отклонении температуры от равновесного значения в некоторой области системы возникает движение теплоты, выравнивающее температуру всех частей системы. Процесс переноса теплоты называют *теплопроводностью*. С точки зрения молекулярно-кинетических представлений, если температура системы в разных местах различна, то и средняя кинетическая энергия молекул также будет различна. Вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул, другими словами, происходит выравнивание температур.

Опыт показывает, что для количества теплоты  $\delta Q$ , переносимого за время  $dt$  через элементарную площадь  $dS$ , перпендикулярную оси  $x$ , справедлив закон Фурье:

$$\delta Q = -\varkappa \frac{dT}{dx} dS dt, \quad (2.42)$$

где  $\varkappa$  – коэффициент теплопроводности (теплопроводность);  $dT/dx$  – градиент температуры.

Знак минус в формуле (2.42) показывает, что теплота переносится в сторону уменьшения температуры.

Для газов коэффициент теплопроводности определяется соотношением

$$\varkappa = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \lambda, \quad (2.43)$$



где  $c_V$  – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме;  $\rho$  – плотность газа;  $\langle v \rangle$  – средняя скорость молекул (см. формулу (2.8));  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекулы (см. формулу (2.39)).

Единица измерения коэффициента теплопроводности – ватт на метр-кельвин:  $[\alpha] = \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

**Внутреннее трение (вязкость).** Из механики известно (см. Кленецкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010), что при движении слоев жидкости (газа) с различными скоростями между ними возникает сила внутреннего трения, пропорциональная площади соприкасающихся слоев  $S$  и градиенту скорости слоев  $dv/dz$  в направлении, перпендикулярном скорости движения жидкости:

$$F_{\text{тр}} = \eta \left| \frac{dv}{dz} \right| S, \quad (2.44)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости (вязкость).

Силы внутреннего трения направлены по касательной к поверхности движущихся слоев. Действие этих сил сводится к тому, что они стараются замедлить более быстро движущийся слой и ускорить медленнее движущийся слой (см. Кленецкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010, рис. 6.5).

Механизм возникновения внутреннего трения между параллельными слоями газа, движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за теплового движения молекулы перелетают из одного слоя газа в другой, перенося при этом свой импульс упорядоченного движения из одного слоя в другой. В результате обмена молекулами между слоями, движущимися с различными скоростями, импульс упорядоченного движения слоя, который движется быстрее, уменьшается, а слоя, который движется медленнее, увеличивается. Это означает, что быстро движущийся слой тормозится, а медленно движущийся слой ускоряется.

Импульс, переданный слою, будет численно равен изменению импульса слоя, которое по 2-му закону Ньютона (см. Кленецкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010, формула (2.4)) определяется силой внутреннего трения (см. формулу (2.44)), действующей на слой. Импульс  $dp$ , переданный слою за время  $dt$ , можно представить в виде:

$$dp = -\eta \frac{dv}{dz} S dt, \quad (2.45)$$

где знак минус указывает на то, что импульс более быстрого слоя уменьшается, а импульс медленного слоя увеличивается.

Для газов коэффициент динамической вязкости определяется соотношением

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda, \quad (2.46)$$

где  $\rho$  – плотность газа;  $\langle v \rangle$  – средняя скорость молекул (см. формулу (2.8));  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекулы (см. формулу (2.39)).

Единица измерения коэффициента динамической вязкости – паскаль-секунда:  $[\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}$ .

**Связь между коэффициентами, характеризующими процессы переноса.** Сравнивая формулы для коэффициента диффузии  $D$  (2.41), коэффициента теплопроводности  $\alpha$  (2.43) и коэффициента динамической вязкости  $\eta$  (2.46), найдем связь между ними:

$$\eta = \rho D; \quad \alpha = c_V \eta. \quad (2.47)$$

Используя эти соотношения, можно по найденным из опыта одним величинам определить другие.

## Глава 3. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 3.1. Циклические процессы. Цикл Карно

**Циклическим** (или **круговым**) называется процесс, в результате которого система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На диаграмме процессов цикл изображается замкнутой кривой (рис. 3.1). Цикл можно пройти как по часовой, так и против часовой стрелки. Поэтому в необходимых случаях надо указывать стрелками, в каком направлении осуществляется цикл.

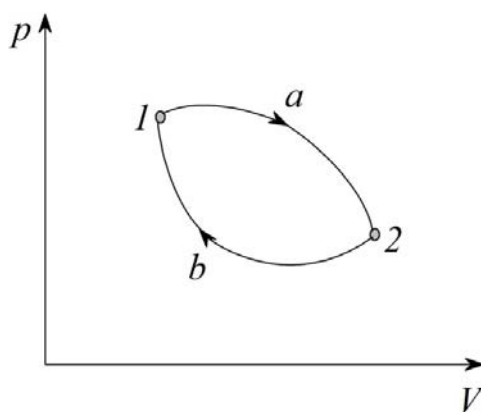


Рис. 3.1

Цикл можно разбить на процессы расширения ( $1a2$ ) и сжатия ( $2b1$ ). Работа расширения  $A_{12}$  численно равна площади под кривой  $1a2$  и осью  $V$ . Так как при расширении  $dV > 0$ , то согласно формуле (1.17)  $A_{12} > 0$ . Работа сжатия  $A_{21}$  численно равна площади под кривой  $2b1$  и осью  $V$ . Так как при сжатии  $dV < 0$ , то работа сжатия является отрицательной ( $A_{21} < 0$ ), т. е. работу совершают над системой.

Работа за цикл равна сумме работ при расширении и сжатии:

$$A = A_{12} + A_{21} = A_{12} - |A_{21}|. \quad (3.1)$$

Следовательно, работа цикла численно равна площади, заключенной внутри замкнутой кривой, изображающей цикл. Если цикл протекает по часовой стрелке, как показано на рис. 3.1, работа за цикл будет положительной ( $A > 0$ ). Такой цикл называют **прямым**. Если цикл протекает против часовой стрелки, то работа за цикл  $A < 0$ . Такой цикл называют **обратным**.

Так как в результате циклического процесса система возвращается в исходное состояние, то изменение внутренней энергии за цикл равно нулю ( $\Delta U = 0$ ). Тогда, согласно первому началу термодинамики (формула (1.19)), работа за цикл равна количеству теплоты, которое поступило в систему:  $A = Q$ . При циклическом процессе система может как получать, так и отдавать теплоту, поэтому

$$Q = Q_1 - Q_2, \quad (3.2)$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, полученное за цикл;  $Q_2$  – количество теплоты, отданное за цикл ( $Q_2 > 0$ ). Следовательно, работа за цикл

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (3.3)$$

Для прямого цикла ( $A > 0$ ), так что в систему поступает большее количество теплоты, чем выходит из нее ( $Q_1 > Q_2$ ). Для обратного цикла  $A < 0$ , при этом количество теплоты, полученное за цикл, оказывается меньше, чем количество теплоты, отданное за цикл ( $Q_1 < Q_2$ ). В этом случае работу совершают над системой.

Систему, которая совершает циклический процесс, обмениваясь энергией (теплотой) с внешней средой (другими системами), называют **рабочим телом** (**рабочим веществом**). Систему, сообщающую рабочему телу тепло, называют **нагревателем** (**теплоотдатчиком**), а систему, получающую тепло от рабочего тела, называют **холодильником** (**теплоприемником**).

Прямой цикл используется в *тепловых двигателях* – периодически действующих устройствах, совершающих работу за счет полученной извне теплоты. Обратный цикл используется в *холодильных машинах* – периодически действующих устройствах, в которых за счет работы, совершаемой над системой, теплота переносится к телу с более высокой температурой.

Эффективность теплового двигателя определяют его *коэффициентом полезного действия (КПД)*

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (3.4)$$

Опыт показывает, что КПД всегда меньше единицы:  $\eta < 1$ .

**Цикл Карно.** Наиболее простым по содержанию, но важным в принципиальном отношении является цикл Карно (рис. 3.2). Он состоит из двух изотерм (1-2 и 3-4) при температурах  $T_1$  и  $T_2$  и двух адиабат (2-3, 4-1). Направление цикла указано стрелками.

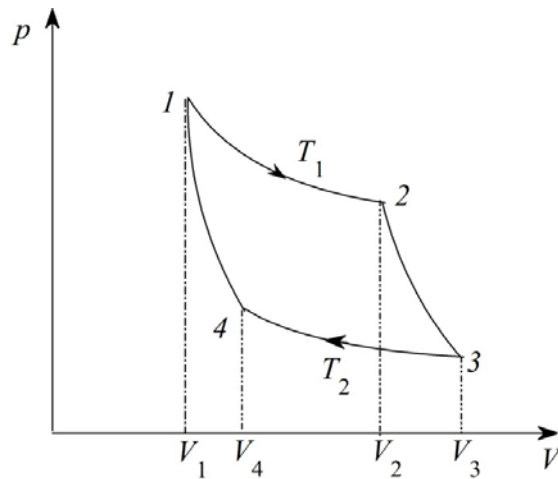


Рис. 3.2

Данный цикл является обратимым (если его проводить очень медленно). Он может быть проведен в обратном направлении, и при этом рабочее тело совершит отрицательную работу.

Тепловой двигатель, работающий по циклу Карно, состоит из нагревателя с температурой  $T_1$  и холодильника с температурой  $T_2$  (рис. 3.3). При прохождении адиабатных участков цикла система должна быть изолирована от окружающей среды в тепловом отношении, т. е. не должна обмениваться теплотой с окружающей средой.

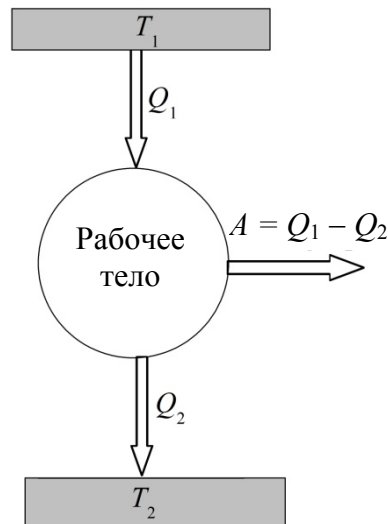


Рис. 3.3

При изотермическом расширении  $1-2$  рабочее тело находится в контакте с нагревателем и получает от него тепло  $Q_1$ . При изотермическом сжатии  $3-4$  рабочее тело отдает тепло  $Q_2$  холодильнику. Адиабатические процессы  $2-3$  и  $4-1$  происходят без теплообмена. Испол-

зую в качестве рабочего тела идеальный газ, количества теплоты  $Q_1$  и  $Q_2$  легко рассчитать. Так как изменение внутренней энергии при изотермическом процессе  $\Delta U = 0$ , то, согласно первому началу термодинамики (формула (1.19)),

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.5)$$

где использовано соотношение (1.44) для работы при изотермическом процессе.

Из уравнения адиабаты (1.81) в  $T, V$ -переменных найдем соотношение для адиабат 2-3 и 4-1:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (3.6)$$

Разделив левую и правую части первого равенства на левую и правую части второго равенства, получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.7)$$

Подставляя формулы (3.5) с учетом соотношения (3.7) в выражение (3.4), найдем соотношение для КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.8)$$

При выводе этой формулы не делалось никаких предположений об устройстве теплового двигателя и свойствах рабочего вещества. Отсюда следует знаменитая **первая теорема Карно**: *КПД обратимых двигателей, работающих по циклу Карно, зависит только от температур  $T_1, T_2$  нагревателя и холодильника, но не зависит ни от устройства двигателя, ни от рода рабочего тела.*

Можно показать (мы опускаем доказательство), что справедлива также **вторая теорема Карно**: *из всех циклических процессов в термодинамике, обратимых или необратимых, наибольшим КПД обладает обратимый цикл Карно:  $\eta_k \geq \eta$ .* Таким образом, вторая теорема Карно дает оценку верхнего предела КПД любой реальной тепловой машины.

## § 3.2. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики – один из самых общих и фундаментальных законов природы. Не известно ни одного процесса, где

хоть в какой-то мере наблюдалось бы его нарушение. Если какой-либо процесс запрещен первым началом термодинамики, то можно быть абсолютно уверенным в том, что он никогда не произойдет. Однако этот закон не дает никаких указаний на то, в каком направлении развиваются процессы, удовлетворяющие закону сохранения энергии.

Например, первое начало термодинамики ничего не говорит о том, в каком направлении происходит теплообмен между приведенными в тепловой контакт телами, имеющими разные температуры. Известно, что теплообмен происходит так, что температуры тел выравниваются, поскольку вся система стремится к состоянию теплового равновесия. Но первый закон термодинамики не был бы нарушен, если бы передача теплоты происходила от тела с низкой температурой к телу с более высокой при условии, что полный запас внутренней энергии оставался бы неизменным. Однако повседневный опыт показывает, что само собой это никогда не происходит.

Другой пример: при падении камня с некоторой высоты вся кинетическая энергия его поступательного движения при ударе о землю переходит во внутреннюю энергию самого камня и окружающих его тел (тела деформируются и нагреваются). При этом закон сохранения энергии, разумеется, не оказывается нарушенным. Но первому началу термодинамики не противоречил бы и обратный процесс, при котором к лежащему на земле камню перешло бы некоторое количество теплоты от окружающих предметов, в результате чего камень поднялся бы на некоторую высоту. Однако никто никогда не наблюдал таких самопроизвольно «подскакивающих» камней.

Таким образом, первое начало термодинамики не накладывает никаких ограничений на направление превращений энергии из одного вида в другой и на направление перехода теплоты между телами, требуя только сохранения полного запаса энергии в замкнутых системах. Между тем опыт показывает, что разные виды энергии не равноценны в отношении способности превращаться в другие виды. Например, механическую энергию можно целиком превратить во внутреннюю энергию любого тела независимо от того, какова была его температура. Действительно, любое тело можно нагреть трением, увеличивая его внутреннюю энергию на величину, равную совершенной работе. Точно так же электрическая энергия может быть целиком превращена во внутреннюю, например, при прохождении тока через сопротивление. Для обратных превращений внутренней энергии в другие виды существуют определенные ограничения, состоящие в том, что запас внутренней энергии ни при каких условиях не может целиком превра-

тяться в другие виды энергии. С отмеченными особенностями энергетических превращений связано направление протекания процессов в природе.

Второе начало термодинамики, в отличие от первого, определяет условия, при которых могут произойти превращения одних видов энергии в другие, а также возможные направления протекания этих процессов. Второе начало термодинамики относится к фундаментальным законам и является результатом обобщения большого числа опытных данных.

Существует несколько формулировок второго начала.

**Формулировка Клаузиуса (1850 г.):** *невозможен самопроизвольный переход тепла от менее к более нагретому телу, или невозможны процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от менее к более нагретому телу.*

В такой формулировке справедливость второго начала термодинамики почти очевидна: трудно представить себе ситуации, когда не произошло никаких изменений, а некоторое количество теплоты само собой перешло от тела с меньшей температурой, которое при этом охладилось, к телу с большей температурой, которое еще больше нагрелось.

**Формулировка Кельвина (1851 г.):** *невозможны процессы, единственным конечным результатом которых было бы превращение тепла целиком в работу.*

Заметим, что формулировка Кельвина эквивалентна утверждению о невозможности создания вечного двигателя II рода (перпетуум-мобиле II рода), теплового двигателя с КПД  $\eta = 1$  (см. формулу (3.4)).

Можно показать, что приведенные формулировки второго начала термодинамики отличаются лишь по форме и являются эквивалентными.

### § 3.3. Энтропия

**Неравенство Клаузиуса.** Запишем в математической форме содержание второй теоремы Карно. КПД любого теплового двигателя во всех случаях дается в виде формулы (3.4), а КПД двигателя, работающего по обратимому циклу Карно с теми же нагревателем и холодильником, в виде формулы (3.8). Согласно второй теореме Карно

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.9)$$

Отсюда следует, что



$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.10)$$

Обозначив количество теплоты, полученное за цикл,  $Q^{(+)} = Q_1 > 0$ , а количество теплоты, отданное за цикл,  $Q^{(-)} = -Q_2 < 0$ , неравенство (3.10) перепишем в виде:

$$\frac{Q^{(+)}}{T_1} + \frac{Q^{(-)}}{T_2} \leq 0. \quad (3.11)$$

Данное неравенство называется *неравенством Клаузиуса для цикла Карно*. Знак равенства относится к обратимому циклу Карно.

В термодинамике неравенство (3.11) обобщается на произвольный циклический процесс. Если температура на протяжении циклического процесса изменяется непрерывно, то сумма в формуле (3.11) превращается в интеграл по замкнутому пути, так как рабочее тело, пройдя через ряд промежуточных состояний, возвращается в исходное состояние:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (3.12)$$

где  $\delta Q$  – получаемая (или отдаваемая) теплота на элементарном участке циклического процесса, настолько малом, что температуру на этом участке можно считать постоянной.

Причем знак равенства в формуле (3.12) соответствует обратимому процессу, а строгое неравенство – необратимому процессу. Соотношение (3.12) относится к произвольному циклическому процессу и называется *неравенством Клаузиуса*.

**Определение энтропии.** В случае обратимого циклического процесса согласно соотношению (3.12) имеет место равенство:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3.13)$$

Это означает, что под интегралом стоит дифференциал некоторой функции состояния термодинамической системы: сумма ее приращений вдоль замкнутого пути обращается в ноль при возвращении системы в исходное состояние. Ситуация здесь такая же, как и при введении понятия потенциальной энергии в механике (см. Кленецкий, Д. В. Физика. В 5 ч. Ч. 1. Механика. Минск, 2010), где независимость работы от формы траектории, а следовательно, равенство нулю работы по любому замкнутому контуру, свидетельствовала о существовании функции состояния механической системы – потенциальной энергии. Таким образом,

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad (3.14)$$

где  $S$  – функция состояния термодинамической системы, которую называют *энтропией*.

Следует обратить внимание на особенность этой формулы. Как мы знаем, величина  $\delta Q$  не есть приращение какой-то функции (это бесконечно малое количество теплоты), но после деления на температуру  $T$ , оказывается, получается приращение некоторой функции (энтропии). В отличие от теплоты, энтропия такая же функция состояния, как температура, внутренняя энергия или давление. Полученное системой тепло  $Q$  зависит от процесса перехода из начального состояния в конечное, приращение же энтропии  $\Delta S$  совершенно не зависит от процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями. Используя формулу (3.14), найдем приращение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.15)$$

При этом не играет роли, какой именно процесс перевел систему из одного состояния в другое. Процесс может быть даже необратимым. Важно лишь, чтобы состояния 1 и 2 были равновесными. Расчет же с помощью формулы (3.15) может проводиться по любому обратимому процессу между состояниями 1 и 2.

Введенная таким образом энтропия  $S$  означает, что можно вычислить только разность энтропий, но нельзя сказать, чему равна энтропия в каждом из состояний, т. е. с помощью этих формул энтропия может быть определена с точностью до прибавления произвольной постоянной.

**Физический смысл энтропии.** Более глубокий смысл энтропии раскрывается в статистической физике. Состояние макросистемы может быть задано с помощью макропараметров (объем, давление, температура и др.), характеризующих систему в целом. Охарактеризованное таким способом состояние называется *макросостоянием*. Состояние макросистемы, охарактеризованное настолько детально, что оказываются заданными состояния всех молекул, называют *микросостоянием*.

Любое макросостояние может быть реализовано различными способами или различными микросостояниями. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называют *статистическим весом*  $\Omega$  макросостояния. Реализация того или ино-

го макросостояния носит вероятностный характер. Чем больше статистический вес данного макросостояния, тем больше вероятность его реализации.

Энтропия системы определяется логарифмом статистического веса, посредством которого реализуется рассматриваемое макросостояние:

$$S = k \ln \Omega, \quad (3.16)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Это равенство называют *формулой Больцмана*.

Равновесным является такое макросостояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Это означает, что равновесное состояние является наиболее вероятным состоянием, поэтому оно обладает максимальным статистическим весом. Энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

В изолированной системе (т. е. предоставленной самой себе) преимущественно наблюдаются только те изменения состояния, при которых система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное. Энтропия при этом возрастает. Таким образом, предоставленная самой себе система переходит в равновесное состояние, в котором энтропия максимальна.

**Свойства энтропии.** Свойства энтропии следуют из ее определения и физического смысла.

1. *Энтропия – функция состояния системы.* Если обратимый процесс является адиабатическим ( $\delta Q = 0$ ), то согласно формуле (3.15) энтропия системы не изменяется. Значит, адиабаты – это одновременно и *изоэнтропы* (линии, вдоль которых энтропия не изменяется).

2. *Энтропия – величина аддитивная.* Это означает, что энтропия макросистемы равна сумме энтропий ее отдельных частей.

3. *Энтропия изолированной системы может либо возрасти, либо остаться постоянной:*

$$\Delta S \geq 0. \quad (3.17)$$

Это утверждение носит название *закона возрастания энтропии* и представляет собой еще одну формулировку второго начала термодинамики: *все самопроизвольные процессы в изолированных системах протекают в направлении увеличения энтропии.*

При  $\Delta S = 0$  процесс может осуществляться как в прямом, так и в обратном направлениях (обратимый процесс). При  $\Delta S > 0$  процесс самопроизвольно протекает только в одном направлении – в сторону увеличения энтропии (необратимый процесс). Если  $\Delta S < 0$ , то такой

процесс в изолированной системе осуществляться самопроизвольно не может, необходимо подводить энергию (теплоту) извне.

Заметим, что с самого начала введение понятия энтропии было поставлено в прямую связь с необратимостью процессов. Оказывается, в природе все самопроизвольные процессы – от теплообмена до химических реакций – протекают так, что энтропия возрастает. Необходимо специальное взаимодействие с окружающей средой, чтобы препятствовать возрастанию энтропии в макросистеме. Наиболее ярким примером могут служить все живые вещества.

### § 3.4. Изменение энтропии в процессах идеального газа

Энтропия является функцией состояния. Поэтому она должна зависеть от параметров, определяющих состояние системы. Например, она может быть представлена как функция  $V$  и  $T$ , либо как функция  $p$  и  $T$  и т. д. Пусть начальное и конечное состояния,  $1$  и  $2$ , идеального газа определяются параметрами  $V_1, T_1$  и  $V_2, T_2$ .

Согласно формуле (3.14), элементарное приращение энтропии газа с учетом первого начала термодинамики (формула (1.20)) имеет вид:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T}. \quad (3.18)$$

Принимая во внимание соотношения для внутренней энергии  $U$  (1.35) и для элементарной работы  $\delta A$  (1.16), а также соотношение для давления идеального газа  $p = \nu RT/V$ , получим

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}. \quad (3.19)$$

Проинтегрировав это выражение, найдем изменение энтропии при переходе из состояния  $1$  в состояние  $2$ :

$$\Delta S = \int_{s_1}^{s_2} dS = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (3.20)$$

Выполняя интегрирование в формуле (3.20), найдем

$$\Delta S = \nu \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (3.21)$$

Из формулы (3.21) следует, что при изотермическом процессе ( $T_1 = T_2$ )

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.22)$$

при изохорическом процессе ( $V_1 = V_2$ )

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.23)$$

При изобарическом процессе, учитывая, что  $T_2/T_1 = V_2/V_1$  (см. формулу (1.14)), из выражения (3.21) найдем

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.24)$$

где было принято во внимание уравнение Майера (1.32).

### § 3.5. Третье начало термодинамики (теорема Нернста)

Первое и второе начала термодинамики не позволяют определить поведение термодинамической системы при абсолютном нуле ( $T = 0$  К). На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его в 1906 г. Вальтер Герман Нернст, и называется он *третьим началом термодинамики*, или *теоремой Нернста*. Согласно третьему началу, *при стремлении температуры любой равновесной термодинамической системы к абсолютному нулю ее энтропия  $S$  стремится к некоторой универсальной постоянной величине  $S_0$ , значение которой не зависит от каких-либо термодинамических параметров системы:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0. \quad (3.25)$$

Согласно этому закону, *изменение энтропии  $\Delta S$  стремится к нулю при любых обратимых процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (3.26)$$

Заметим, что данный закон применим только для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и несправедлив для неравновесных систем. В частности, при стремлении температуры аморфного тела, например стекла, к абсолютному нулю его энтропия не стремится к некоторому определенному постоянному значению.

Из третьего начала термодинамики может быть выведен ряд важных физических следствий. Прежде всего, из него следует недостижимость температуры, равной абсолютному нулю ( $T = 0$  К). Действительно, для того, чтобы практически осуществить охлаждение термодинамической системы до абсолютного нуля температуры, необходимо использовать циклический процесс, подобный обратному циклу Карно, в котором чередуются процессы изотермического сжатия и адиабатического расширения. При первом процессе происходит отвод теплоты с изменением энтропии системы, а при втором – уменьшение температуры системы. Но при приближении к абсолютному нулю энтропия системы будет все меньше изменяться, следовательно, с каждым циклом все меньше теплоты будет отводиться от системы. Поэтому за конечное число циклов состояние с  $T = 0$  К окажется недостижимым. Третье начало термодинамики иногда формулируют как *принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*. В настоящее время в лабораторных условиях ученым удается получать температуры, предельно близкие к нулевой – порядка нескольких нанокельвинов ( $1\text{нК} = 10^{-9}$  К).

Из теоремы Нернста следует, что теплоемкость  $C_V$  (или  $C_p$ ) всех макросистем при  $T \rightarrow 0$  также стремится к нулю. Чтобы в этом убедиться, достаточно переписать выражение (3.15) для изменения энтропии  $\Delta S$ , используя соотношение (1.21) для теплоемкости системы:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}. \quad (3.27)$$

Если бы теплоемкость не стремилась к нулю при  $T \rightarrow 0$ , то подынтегральная функция в формуле (3.27) неограниченно возрастала бы, вследствие чего интеграл был бы расходящимся, т. е. обращался бы в бесконечность. Это следствие подтверждено экспериментально для всех систем, исследованных до сих пор.

## Глава 4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ЖИДКОСТИ, ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

### § 4.1. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Экспериментальные исследования реальных газов, проведенные в широком диапазоне давлений и температур, показали, что уравнение состояния идеального газа (1.10) справедливо при малых плотностях, т. е. при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах. С повышением давления и уменьшением температуры наблюдаются значительные отступления от уравнения.

В реальных газах между молекулами действуют межмолекулярные силы, которые на расстояниях порядка  $10^{-9}$  м и более являются силами притяжения, а на расстояниях порядка  $10^{-10}$  м и менее – силами отталкивания. Кроме того, молекулы реального газа имеют размеры порядка  $10^{-10}$  м. Это означает, что не весь объем  $V$  сосуда, в котором находится газ, доступен для движения молекул. При давлении порядка  $10^5$  Па среднее расстояние между молекулами в 10 раз больше их собственных размеров, а отношение объема  $V$  сосуда к объему  $V'$ , занимаемому молекулами, равно 2000. При таких условиях свойства реального газа близки к свойствам идеального газа. При давлении порядка  $10^7$  Па молекулы находятся одна от другой на расстоянии, в среднем только в 2 раза большем, чем их размеры, а отношение объемов  $V/V' \approx 20$ . В этом случае свойства реального и идеального газов различаются как количественно, так и качественно.

Для описания поведения реальных газов в широком интервале плотностей надо учитывать взаимодействие между молекулами газа и размер молекул. Уравнение состояния, учитывающее взаимодействие молекул и их размер, было предложено Яном Дидериком Ван-дер-Ваальсом. Оно было получено путем внесения поправок в уравнение состояния идеального газа (1.10), которое для  $\nu = 1$  моль имеет вид:

$$pV_m = RT, \quad (4.1)$$

где  $V_m$  – объем, занимаемый одним молем газа.

Вследствие того что молекулы обладают конечным объемом, объем, доступный для движения молекул, оказывается меньшим, чем объем  $V_m$  сосуда, и равен  $V_m - b$ , где  $b$  характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул. Приближенные вычисле-

ния показывают, что объем, занятый молекулами, равен учетверенному объему молекул в 1 моле газа:

$$b \approx 4N_A V_0, \quad (4.2)$$

где  $V_0$  – объем одной молекулы.

Действие сил межмолекулярного притяжения приводит к появлению дополнительного *внутреннего давления*  $p'$  на газ. Внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема:

$$p' = \frac{a}{V_m^2}, \quad (4.3)$$

где  $a$  – коэффициент пропорциональности, характеризующий силы межмолекулярного притяжения.

Вводя поправки  $b$  и  $p'$  в уравнение состояния идеального газа (4.1), получим уравнение состояния для  $\nu = 1$  моль реального газа:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (4.4)$$

Это уравнение называют *уравнением Ван-дер-Ваальса*, а коэффициенты  $a$ ,  $b$  – *постоянными Ван-дер-Ваальса*. Постоянные  $a$  и  $b$  определяются опытным путем для каждого газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного числа молей  $\nu$  газа найдем из формулы (4.4), учитывая, что  $V_m = V/\nu$ :

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (4.5)$$

Газ, подчиняющийся уравнению (4.4) или (4.5), называют *ван-дер-ваальсовским*. При уменьшении плотности газа  $\rho = m/V$  при  $V \rightarrow \infty$  уравнение (4.5) переходит в уравнение состояния идеального газа (1.10).

## § 4.2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса – кривые зависимости давления  $p$  от объема  $V$  при заданных температурах – приведены на рис. 4.1, где показаны три наиболее характерные изотермы, соответствующие уравнению Ван-дер-Ваальса (4.5) при температурах  $T_1 > T_{кр} > T_2$ . При температуре  $T_1$  изотерма близка к изотерме идеального газа. При температуре  $T_{кр}$  на изотерме появляется точка перегиба  $K$ . Точку  $K$  называют *критической точкой*. Соответствующие ей температуру и изотерму также называют *критическими*.



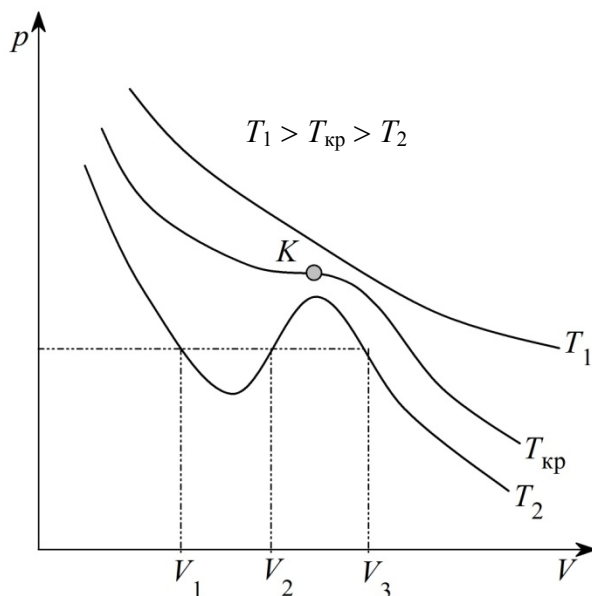


Рис. 4.1

При температуре  $T_2$  (рис. 4.1) у изотермы имеется S-образный завиток, в области которого заданному значению давления отвечают три различных объема. У реальных изотерм такого завитка нет, вместо него у них имеется прямолинейный горизонтальный участок. На рис. 4.2 показана реальная изотерма (непрерывная линия) в сравнении с изотермой Ван-дер-Ваальса (пунктирная линия).

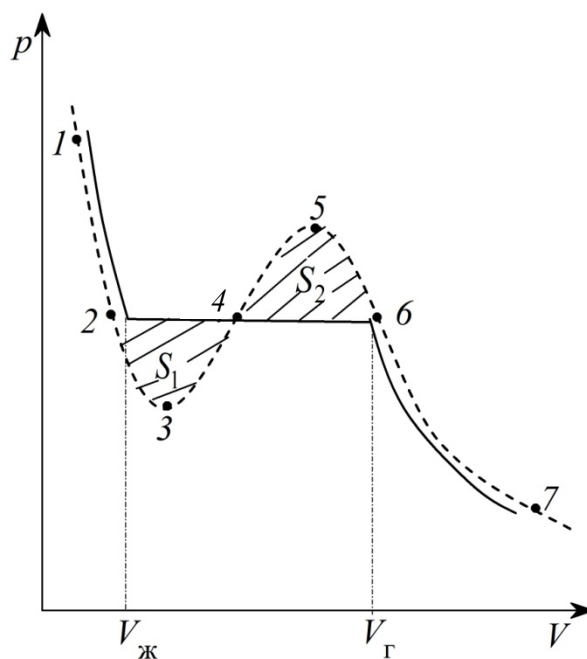


Рис. 4.2

Оказывается, что уравнение Ван-дер-Ваальса довольно хорошо описывает ход реальной изотермы при объемах  $V > V_{\text{г}}$ . При объемах  $V < V_{\text{ж}}$  ход реальной изотермы также примерно следует уравнению Ван-дер-Ваальса. Причем при  $V > V_{\text{г}}$  (участок 6-7) система находится в газообразном состоянии, а при  $V < V_{\text{ж}}$  (участок 1-2) – в жидком состоянии.

Из сопоставления изотермы Ван-дер-Ваальса с реальной изотермой вытекает, что изотермы примерно совпадают на участках, отвечающих однофазным состояниям вещества. Но они ведут себя совершенно по-разному в области  $V_{\text{ж}} < V < V_{\text{г}}$ , где система расслаивается на две фазы и наблюдается фазовый переход между газом и жидкостью. На участке 3-4-5 изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 4.2) сжатие системы приводит к уменьшению давления, что является совершенно противоречивым. Практика показывает, что такие процессы в природе не осуществляются. Наличие такого участка означает, что при постепенном изменении объема система не может все время оставаться в виде однофазной среды. В некоторый момент происходит расслоение системы на две фазы. Таким образом, реальная изотерма имеет горизонтальный участок 2-4-6, причем он располагается так, что охватываемые волнообразной изотермой площади под горизонтальной прямой и над ней одинаковы:  $S_1 = S_2$ .

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая  $MKN$  (рис. 4.3), ограничивающая область двухфазных состояний. Эта линия и критическая изотерма разбивают диаграмму на четыре области (см. рис. 4.3). Левее линии  $MKN$  и ниже критической изотермы находится область однородных жидких состояний. Правее линии  $MKN$  и ниже критической изотермы расположена область пара – газообразного состояния с температурой ниже критической  $T_{\text{кр}}$ . Выше критической изотермы находится область однородных газообразных состояний. Наконец, под колоколообразной линией  $MKN$  располагается область двухфазных состояний – жидкости с паром, находящихся в равновесии друг с другом. Такой пар называют **насыщенным**. Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии он претерпевает процесс сжижения. Газ же при  $T > T_{\text{кр}}$  не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

Состояния 2-3 и 5-6 изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 4.2) могут реализовываться при определенных условиях. Систему, находящуюся в состояниях, соответствующих участку 2-3, называют **перегретой жидкостью**, а в состояниях, соответствующих участку 5-6, – **перенасыщенным паром**. Состояния 2-3 и 5-6 не являются абсолютно устой-

чивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние. Такие состояния называются *метастабильными*. Эти состояния могут быть осуществлены в эксперименте при использовании вещества, хорошо очищенного от примесей, и при условии осторожного (медленного) проведения опыта.

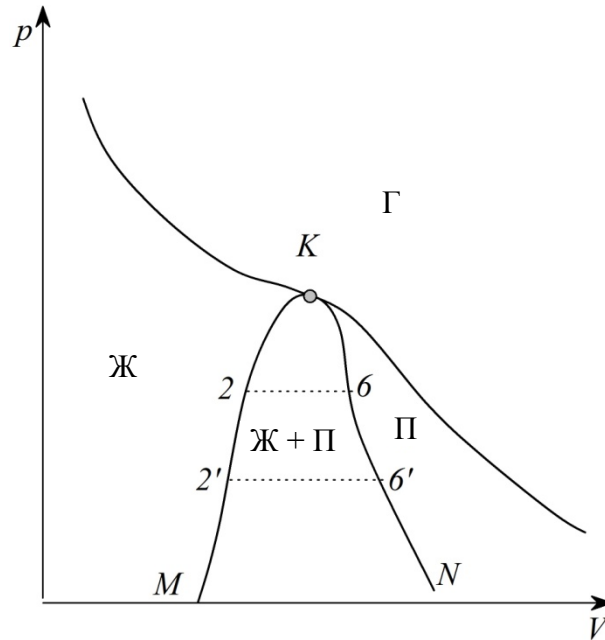


Рис. 4.3

Перенасыщенный пар используют в *камере Вильсона* – приборе, предназначенном для наблюдения следов (треков) заряженных частиц. Частицы, пролетая через перенасыщенный пар, оставляют цепочку ионов, на которых происходит конденсация пара в результате распада метастабильного состояния. В итоге образуется цепочка капелек – след частицы.

Перегретая жидкость нашла применение в *пузырьковых жидководородных камерах*. Заряженная частица, пролетая через перегретую жидкость, также оставляет цепочку ионов, на которых происходит парообразование. Возникает цепочка пузырьков – след пролетевшей частицы.

### § 4.3. Параметры критического состояния

Состояние, изображаемое критической точкой  $K$  на рис. 4.1, называется *критическим состоянием*. Из рис. 4.3 видно, что с повышением температуры горизонтальный участок реальной изотермы ( $2'-6'$ ,

2–6) укорачивается, стягиваясь в точку при температуре  $T_{кр}$ . Соответственно, уменьшается разница плотностей жидкости и насыщенного пара. В критической точке всякое различие между жидкостью и паром исчезает.

Объем  $V_{кр}$ , давление  $p_{кр}$  и температура  $T_{кр}$ , отвечающие критическому состоянию, называются **критическими параметрами**. Выразим критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$ . Для этого раскроем скобки в уравнении Ван-дер-Ваальса (4.5) и приведем его к виду:

$$V^3 - v \left( b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{av^2}{p} V - \frac{abv^3}{p} = 0. \quad (4.6)$$

Для изотерм при  $T < T_{кр}$  это кубическое относительно объема  $V$  уравнение при заданном давлении имеет три корня:  $V_1, V_2, V_3$  (см. рис. 4.1). Очевидно, что при повышении температуры значения этих трех корней сближаются и при критической температуре  $T_{кр}$  все три корня становятся равными:  $V_1 = V_2 = V_3 = V_{кр}$ . Поэтому уравнение (4.6) принимает вид:

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0. \quad (4.7)$$

Из сравнения уравнений (4.6) и (4.7) при  $p = p_{кр}, V = V_{кр}$  получим систему трех уравнений для определения  $V_{кр}, p_{кр}, T_{кр}$ :

$$\begin{cases} 3V_{кр} = v \left( b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} \right), \\ 3V_{кр}^2 = \frac{av^2}{p_{кр}}, \\ V_{кр}^3 = \frac{abv^3}{p_{кр}}. \end{cases} \quad (4.8)$$

Решая эту систему, находим выражения для критических параметров:

$$V_{кр} = 3bv; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{кр} = \frac{8a}{27bR}. \quad (4.9)$$

Данные соотношения позволяют по опытным данным найти значения постоянных Ван-дер-Ваальса для критических параметров  $V_{кр}, p_{кр}, T_{кр}$ .

## § 4.4. Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа

Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии теплового движения всех молекул  $U_{\text{к}}$  и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия молекул  $U_{\text{вз}}$ :

$$U = U_{\text{к}} + U_{\text{вз}}. \quad (4.10)$$

Кинетическая энергия теплового движения всех молекул численно равна внутренней энергии идеального газа (см. формулу (1.35)):

$$U_{\text{к}} = U_{\text{ид}} = \nu C_V T. \quad (4.11)$$

Для нахождения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия воспользуемся тем, что работа, совершаемая при расширении газа против сил взаимного притяжения молекул, равна приращению потенциальной энергии взаимодействия молекул:

$$\delta A = dU_{\text{вз}}. \quad (4.12)$$

Принимая во внимание, что  $\delta A = p' dV$ , где добавочное давление  $p'$ , обусловленное силами притяжения молекул, для  $\nu$  молей газа определено в формуле (4.3) с учетом, что  $V_m = V/\nu$ , получим

$$dU_{\text{вз}} = \frac{\nu^2 a}{V^2} dV. \quad (4.13)$$

Интегрирование этого выражения дает

$$U_{\text{вз}} = -\frac{\nu^2 a}{V} + C, \quad (4.14)$$

где постоянную интегрирования  $C$  определим из условия, что при стремлении объема к бесконечности ( $V \rightarrow \infty$ ) потенциальная энергия взаимодействия равна нулю ( $U_{\text{вз}} = 0$ ), так что  $C = 0$ .

Таким образом, внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа определяется соотношением

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}. \quad (4.15)$$

## § 4.5. Эффект Джоуля – Томсона

*Эффектом Джоуля – Томсона* называется изменение температуры газа при адиабатическом *дросселировании* – медленном протекании

нии газа под действием постоянного перепада давлений сквозь дроссель (пористую перегородку).

Схема осуществления процесса Джоуля – Томсона показана на рис. 4.4. Имеется теплоизолированный цилиндр, разделенный пористой перегородкой. По разные стороны перегородки один и тот же газ занимает объемы  $V_1$  и  $V_2$  и находится под разными давлениями. Если  $p_1 > p_2$ , то газ медленно просачивается через пористую перегородку. Для поддержания давлений  $p_1$  и  $p_2$  постоянными необходимо поршень  $\Pi_1$  вдвигать в цилиндр. Поршень  $\Pi_2$  будет выдвигаться из цилиндра за счет совершения газом работы. Газ внутри пористой перегородки находится в неравновесном состоянии, а процесс его протекания является необратимым. Но вследствие малой скорости течения газ по обе стороны от перегородки можно считать находящимся в равновесии.

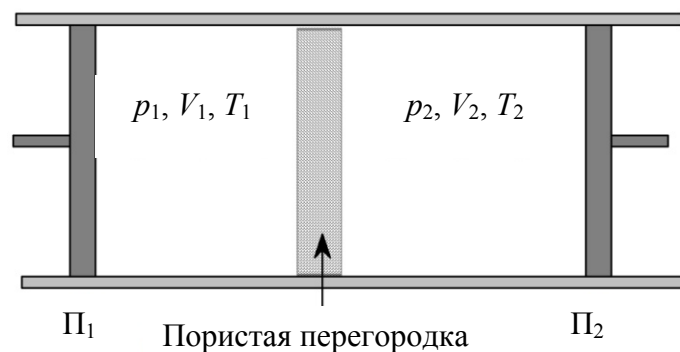


Рис. 4.4

Пусть поршень прошел весь объем до конца (это вовсе не обязательно, можно рассматривать проталкивание газа по кусочкам объема, здесь для простоты рассматриваем весь объем). Так как процесс происходит без теплообмена, то первое начало термодинамики (1.19) примет вид:

$$Q = U_2 - U_1 + A = 0, \quad (4.16)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – внутренние энергии газа до и после дросселирования;  $A$  – работа, совершаемая газом. Она состоит из положительной работы при движении поршня  $\Pi_2$  и отрицательной работы при движении поршня  $\Pi_1$ :

$$A = A_1 + A_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1. \quad (4.17)$$

Из выражения (4.16) с учетом формулы (4.17) следует, что

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (4.18)$$

Таким образом, при продавливании газа через пористую перегородку сохраняется величина

$$W = U + pV = \text{const}, \quad (4.19)$$

которую называют *энтальпией*. Так что процесс Джоуля – Томсона является *изоэнтальпийным* процессом.

В случае идеального газа, используя соотношение для внутренней энергии (1.35) и уравнение Менделеева – Клапейрона (1.10), из формулы (4.19) найдем, что изменение температуры  $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$ , т. е. эффект Джоуля – Томсона отсутствует.

Вычислим эффект Джоуля – Томсона для  $\nu = 1$  моль реального газа. Рассмотрим наиболее простой случай: а) до просачивания в первой камере давление  $p_1$  велико; газ рассмотрим как газ Ван-дер-Ваальса; б) во второй камере  $p_2$  мало, газ достаточно разрежен, и его можно рассматривать как идеальный.

Тогда давление в первой камере, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса (4.5) при  $\nu = 1$  моль, равно:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}. \quad (4.20)$$

Умножив на объем  $V_1$ , представим выражение (4.20) в виде:

$$p_1 V_1 = RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}. \quad (4.21)$$

Запишем внутреннюю энергию газа (см. формулу (4.15)) в первой камере при  $\nu = 1$  моль:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}. \quad (4.22)$$

Для идеального газа во второй камере имеем соответственно:

$$p_2 V_2 = RT_2; \quad U_2 = C_V T_2. \quad (4.23)$$

Тогда из постоянства энтальпии (см. формулу (4.18)) в этом процессе, с учетом выражений (4.21), (4.22), (4.23), получаем следующее равенство:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + RT_2; \quad (4.24)$$

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}. \quad (4.25)$$

Отсюда для разности температур газа в первой и второй камерах окончательно получаем:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left( RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right), \quad (4.26)$$

где  $C_p = C_V + R$ .

Уменьшается или увеличивается температура зависит от знака  $\Delta T$ , который определяется выражением, стоящим в скобках. Если это выражение меньше нуля, то  $\Delta T < 0$  (температура уменьшается) – имеем положительный эффект Джоуля – Томсона. Когда выражение в скобках больше нуля,  $\Delta T > 0$  (температура увеличивается) – имеем отрицательный эффект Джоуля – Томсона.

Изменение знака эффекта Джоуля – Томсона происходит при температуре, обращающей выражение в скобках в формуле (4.26) в ноль:

$$T_1 = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V_1} \right). \quad (4.27)$$

Зависимость температуры  $T_1$  от объема  $V_1$  изображена на рис. 4.5. Вдоль этой кривой эффект отсутствует. При  $V_1 \gg b$  изменение знака эффекта Джоуля – Томсона происходит при температуре, называемой температурой инверсии:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (4.28)$$

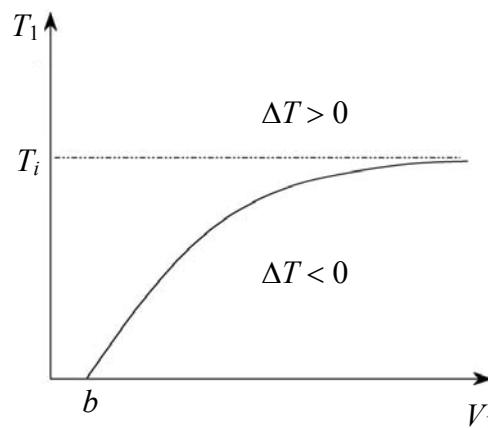


Рис. 4.5



Подставив в формулу (4.28) параметры конкретного газа, можно получить температуру инверсии для каждого газа. И если эффект Джоуля – Томсона происходит при температурах выше температуры инверсии, то имеем возрастание температуры при протекании газа:  $\Delta T > 0$ . Наоборот, при температурах ниже  $T_i$  получаем  $\Delta T < 0$ . Температура инверсии связана с критической температурой  $T_{кр}$ . Используя выражение (4.9), найдем

$$T_i = \frac{27}{4} T_{кр} = 6,75 T_{кр}. \quad (4.29)$$

Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной температуры:  $T_i > 300$  К, поэтому они в процессе Джоуля – Томсона охлаждаются. Например, для кислорода  $T_i(\text{O}_2) = 1063$  К, для углекислого газа  $T_i(\text{CO}_2) = 2073$  К. Для некоторых других газов, таких как водород и гелий, температура инверсии лежит значительно ниже комнатной ( $T_i(\text{He}) = 50$  К,  $T_i(\text{H}_2) = 200$  К), поэтому они в процессе Джоуля – Томсона нагреваются.

Эффект Джоуля – Томсона объясняется тем, что внутренняя энергия реального газа определяется не только кинетической энергией теплового движения молекул, но и потенциальной энергией их взаимодействия. При дросселировании часть энергии теплового движения молекул переходит в потенциальную энергию их взаимодействия или наоборот. В результате газ либо охлаждается, либо нагревается.

Эффект Джоуля – Томсона применяется для охлаждения газов. Газ изотермически сжимается до большого давления в несколько сотен атмосфер при доступной температуре (например, комнатной). После этого он расширяется в процессе Джоуля – Томсона и при этом охлаждается. Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большого давления. Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения. Поэтому после расширения этой порции в процессе Джоуля – Томсона температура полученного газа более низкая, чем в предыдущем цикле. С ее помощью охлаждается следующая исходная порция газа и т. д. При больших перепадах давления на дросселе температура газа может изменяться значительно. Например, при дросселировании от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 290 К воздух охлаждается на 35 К. Этот метод положен в основу большинства технических процессов сжижения газов.

## § 4.6. Свойства жидкостей

Если вещество находится в газовой фазе, то молекулы его движутся почти свободно, поскольку их энергия взаимодействия значительно меньше кинетической энергии. При этом газ заполняет весь предоставленный ему объем (например, объем сосуда).

В жидкой фазе молекулы размещаются вплотную друг к другу, но как и в газе, обладают большой подвижностью и расположены неупорядоченно. Энергия взаимодействия молекул сравнима с их кинетической энергией, и это проявляется в том, что жидкость занимает определенный объем. В расположении частиц жидкости наблюдается так называемый *ближний порядок*. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших к ней соседей является упорядоченным. Однако по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным, и довольно быстро порядок в расположении частиц полностью исчезает.

Тепловое движение в жидкостях имеет следующий характер. Каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Затем она меняет свое местоположение, скачком перемещаясь в новое положение равновесия. Таким образом, молекула перемещается внутри жидкости, странствуя по всему ее объему. Этим объясняется текучесть жидкостей. При повышении температуры сильно возрастает подвижность молекул, и вязкость жидкости уменьшается.

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.

Несмотря на отсутствие теории жидкостей, некоторые важные свойства их изучены достаточно полно и представляют существенный практический интерес. В первую очередь, это поверхностное натяжение и связанные с ним явления.

**Поверхностное натяжение.** Поверхностный слой жидкости находится в особых условиях. На молекулы внутри жидкости силы притяжения других молекул действуют со всех сторон и поэтому взаимно уравновешивают друг друга (см. рис. 4.6). Молекулы же на поверхности жидкости не имеют соседей снаружи, и результирующая сила

притяжения направлена внутрь жидкости. В итоге вся поверхность воды стремится стянуться (уменьшить свою поверхность) под воздействием этих сил.

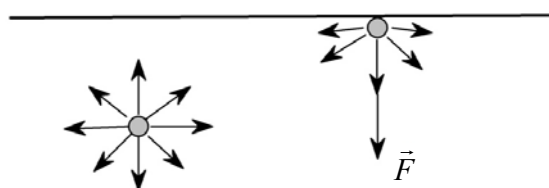


Рис. 4.6

По совокупности этот эффект приводит к формированию так называемой *силы поверхностного натяжения*, которая действует вдоль поверхности жидкости и приводит к образованию на ней подобия невидимой, тонкой и упругой пленки. 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  $\delta A$ , пропорциональную изменению  $dS$  площади:

$$\delta A = \alpha dS, \quad (4.30)$$

где  $\alpha$  – *коэффициент поверхностного натяжения*. Он численно равен работе, необходимой, чтобы изменить площадь поверхности на единицу. В СИ коэффициент поверхностного натяжения измеряется в джоулях на метр квадратный или в ньютонах на метр:  $[\alpha] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$ .

Наличие поверхностного натяжения эффектно демонстрируется с помощью мыльных пленок. Для этого берут проволоочный П-образный каркас с подвижной перемычкой длиной  $l$  (рис. 4.7). Замкнутый контур затягивают мыльной пленкой, которая, стремясь уменьшить свою площадь, под действием силы поверхностного натяжения начинает перемещать перемычку.

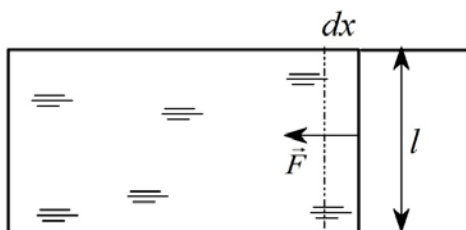


Рис. 4.7

Работа силы поверхностного натяжения при перемещении перемычки на  $dx$ :  $\delta A = F dx$ . При этом площадь поверхности пленки изменится на  $dS = l dx$ . Принимая во внимание формулу (4.30), найдем, что коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости:

$$\alpha = \frac{F}{l}. \quad (4.31)$$

Молекулы поверхностного слоя жидкости обладают избыточной по сравнению с молекулами внутри жидкости потенциальной энергией. Положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии. Поэтому, если жидкость оставить в покое, она стремится принять форму, при которой площадь ее поверхности окажется минимальной, т. е. форму шара. Заметим, что обычно мы наблюдаем жидкости, не предоставленные самим себе, а подверженные действию сил земного тяготения. В этом случае жидкость принимает форму, соответствующую минимуму суммарной энергии – энергии в поле сил тяготения и энергии молекул в поверхностном слое. У малых капель жидкости энергией в поле сил тяготения можно пренебречь, вследствие чего они имеют форму, близкую к сферической. Большие массы жидкости принимают форму сосуда, в который они налиты, с горизонтальной свободной поверхностью.

Заметим, что с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha$  уменьшается, обращаясь в ноль при критической температуре (при этой температуре граница между жидкостью и насыщенным паром исчезает).

**Явления на границах между средами.** 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 ( $\theta < \pi/2$ ), характерным для данной пары «жидкость – твердое тело» (см. рис. 4.8, а, в). Угол  $\theta$  называется *краевым углом*. Если силы взаимодействия между молекулами жидкости превосходят силы их взаимодействия с молекулами твердого тела, то краевой угол оказывается тупым ( $\theta > \pi/2$ ) (см. рис. 4.8, б, г). В этом случае говорят, что жидкость *не смачивает* по-

верхность твердого тела. При  $\theta \rightarrow 0$  имеет место *полное смачивание*, а при  $\theta \rightarrow \pi$  – *полное несмачивание*.

На рис. 4.8 приведены примеры смачивания и несмачивания при соприкосновении жидкости с горизонтальной и вертикальной поверхностями твердого тела.

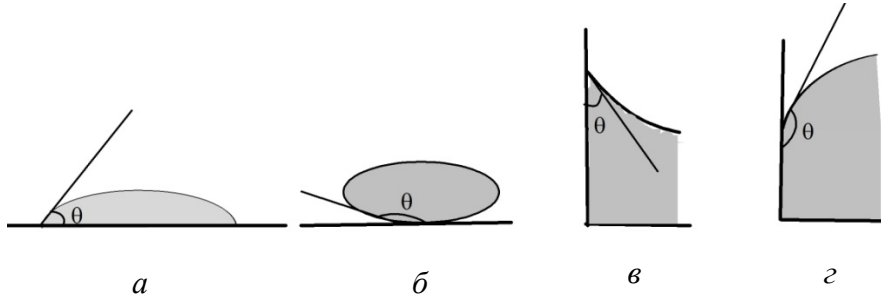


Рис. 4.8

**Давление под искривленной поверхностью.** Если поверхность жидкости не плоская, то наличие поверхностного натяжения приводит к появлению давления  $\Delta p$ , дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью (рис. 4.9, а). В случае выпуклой поверхности это дополнительное давление положительно (рис. 4.9, б), в случае вогнутой – отрицательно (рис. 4.9, в). В последнем случае поверхностный слой, стремясь сократиться, растягивает жидкость.

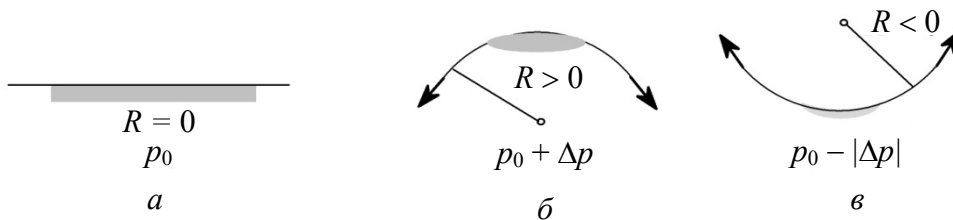


Рис. 4.9

Для добавочного давления справедлива *формула Лапласа*:

$$\Delta p = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (4.32)$$

где  $R_1, R_2$  – радиусы кривизны поверхности в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Оба радиуса кривизны – величины алгебраические: если центр кривизны поверхности находится внутри жидкости (рис. 4.9, б), то  $R > 0$ , если же вне жидкости, то поверхность будет не выпуклая, а вогнутая и  $R < 0$  (рис. 4.9, в).

Для плоской поверхности  $R_1 = R_2 = \infty$  и  $\Delta p = 0$ .

Для выпуклой сферической поверхности радиусы кривизны равны радиусу сферы:  $R_1 = R_2 = R$ , так что

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R}. \quad (4.33)$$

Для выпуклой цилиндрической поверхности  $R_1 = R$ ,  $R_2 = \infty$ , где  $R$  – радиус цилиндрической поверхности, тогда добавочное давление

$$\Delta p = \frac{\alpha}{R}. \quad (4.34)$$

Появление добавочного давления приводит, например, к повышению давления внутри пузырьков с воздухом радиуса  $R = 5$  мкм на  $\Delta p = 0,3$  атм, а также обуславливает изменение уровня жидкости в узких трубках (капиллярах).

**Капиллярные явления.** Если узкую трубку (капилляр) погрузить одним концом в жидкость, то в результате смачивания уровень жидкости в ней будет выше, чем в сосуде (рис. 4.10, *а*), а при несмачивании – ниже (рис. 4.10, *б*). Поверхности жидкости при этом искривляются. Изогнутые поверхности называют *менисками*.

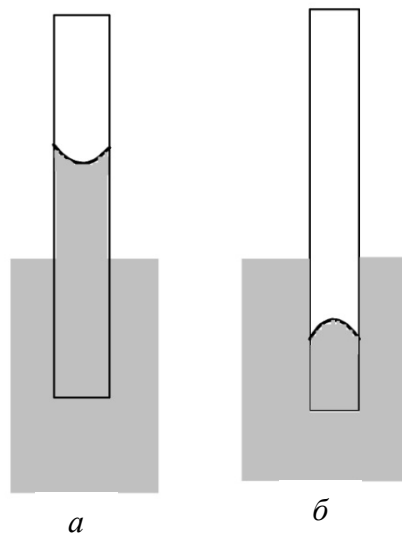


Рис. 4.10

Найдем разность уровней  $h$  между жидкостью в капилляре радиуса  $r$  и в сосуде, полагая известными поверхностное натяжение  $\alpha$  жидкости (на границе с атмосферой), ее плотность  $\rho$  и краевой угол  $\theta$ .

Разность уровней  $h$  должна быть такой, чтобы гидростатическое давление  $p_{\Gamma} = \rho gh$ , обусловленное весом жидкости, уравновешивалось

дополнительным давлением  $\Delta p$  под мениском. Будем считать, что мениск в капилляре имеет сферическую форму (это очень близко к реальности). Тогда согласно формуле (4.33), с учетом того, что радиус кривизны мениска  $R = r/\cos\theta$  – это видно из рис. 4.11, – получим

$$\Delta p = \frac{2\alpha\cos\theta}{r}. \quad (4.35)$$

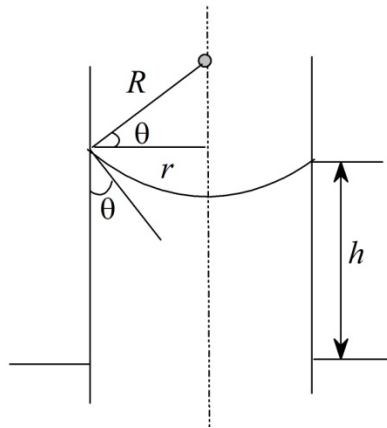


Рис. 4.11

При равновесии

$$\rho gh = \frac{2\alpha\cos\theta}{r}. \quad (4.36)$$

Отсюда следует, что

$$h = \frac{2\alpha\cos\theta}{\rho gr}. \quad (4.37)$$

Для смачивающей жидкости ( $\theta < \pi/2$ )  $h > 0$ , т. е. уровень жидкости в капилляре поднимается, для несмачивающей жидкости ( $\theta > \pi/2$ )  $h < 0$ , значит, уровень в капилляре опускается.

## § 4.7. Твердые тела

Наиболее характерной особенностью твердых тел является сохранение ими формы и объема. Подавляющее большинство твердых тел имеет кристаллическое строение, т. е. упорядоченное расположение частиц (атомов, ионов, молекул), из которых они образованы. Твердое состояние возникает при настолько сильном взаимодействии между молекулами (атомами или ионами), что тепловое движение молекул

не играет в структуре столь значительной роли, какую оно играет в жидкостях и особенно в газах. В результате этого молекулы располагаются друг относительно друга в некоторых фиксированных с большой точностью положениях, совершая небольшие тепловые колебания около положений равновесия. Точки равновесия называют **узлами кристаллической решетки**.

В кристаллах имеет место *дальний порядок*: упорядоченное расположение частиц по отношению к любой частице наблюдается в пределах значительного объема. Характерная черта кристаллического состояния, отличающая его от жидкого и газообразного состояний, заключается в наличии *анизотропии*, т. е. зависимости ряда физических свойств (механических, тепловых, электрических, оптических) от направления в кристалле.

Эти свойства не всегда проявляются, поскольку кристаллические тела встречаются, как правило, в виде *поликристаллов* – совокупности множества беспорядочно расположенных мелких кристаллов. Искусственно с помощью специальных условий из расплава или раствора можно получить большие одиночные кристаллы – *монокристаллы*. Для многих практических целей кристаллы выращивают в лабораториях. Монокристаллы некоторых минералов встречаются в природе в естественном состоянии: от громадных (до сотен килограммов) кристаллов горного хрусталя (кварца), флюорита, полевого шпата до мелких кристаллов алмаза и т. д.

В реальных веществах встречаются разные отклонения от строгой периодичности, которой определяется кристаллическая решетка. Эти отклонения называют **дефектами кристаллической решетки**. Дефекты бывают *макроскопическими* и *микроскопическими*. К первым относятся всякого рода трещины, макроскопические пустоты и инородные макроскопические включения в кристаллическую решетку. Вторые обусловлены микроскопическими отклонениями от периодичности. Например, в узле решетки отсутствует атом (*вакансия*), находится атом другого сорта (*замещение*) и др.

Существуют твердые тела, которые во многих отношениях оказываются ближе к жидкостям, чем к кристаллам. Такие тела, называемые **аморфными**, не обнаруживают анизотропии. Для них, как и для жидкостей, характерен ближний порядок. Типичным примером аморфного твердого тела служит стекло. К числу аморфных тел относятся также смолы, битумы и т. д.

**Физические типы кристаллов.** В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от характера



сил взаимодействия между частицами различают четыре типа кристаллов: ионные, атомные, металлические и молекулярные.

1. *Ионные кристаллы.* У них в узлах кристаллической решетки находятся ионы противоположных знаков. Силы взаимодействия между ними в основном электростатические. Такую связь называют **ионной** или **гетерогенной**. Типичным примером ионной решетки может служить решетка каменной соли NaCl (рис. 4.12).

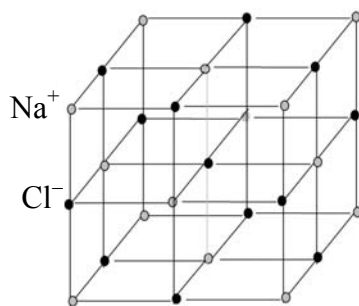


Рис. 4.12

2. *Атомные кристаллы.* В узлах решетки этих кристаллов расположены нейтральные атомы. Связь между ними называют **ковалентной** или **гомеополярной**. Соответствующие силы взаимодействия имеют также электрический характер. Но их объяснение может быть дано только на основе квантовой теории. Ковалентная связь осуществляется электронными парами – в ней участвует по одному электрону от каждого атома. Ковалентная связь имеет направленный характер (в отличие от ионной), т. е. воздействие направлено на тот атом, с которым у данного атома имеется совместная электронная пара. Данная связь может осуществляться только валентными электронами.

Типичные примеры атомных кристаллов – это алмаз (рис. 4.13, *а*) и графит (рис. 4.13, *б*). Оба они состоят из атомов углерода, но резко отличаются кристаллическим строением. В отличие от алмаза, атомы углерода в графите расположены слоями, и это оказывает сильное влияние на различие свойств графита и алмаза.

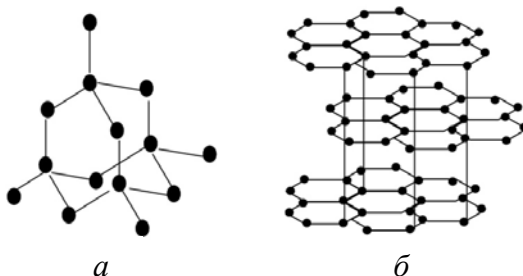


Рис. 4.13

3. *Металлические кристаллы.* В узлах решетки этих кристаллов расположены положительные ионы. Пространство между ними заполнено беспорядочно движущимися электронами, отщепившимися от атомов при образовании ионов. Электронный газ компенсирует силы отталкивания между ионами, удерживая их вместе. В то же время и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решетки, и они не могут ее покинуть.

4. *Молекулярные кристаллы.* В узлах решетки этих кристаллов расположены определенным образом ориентированные молекулы. Силы взаимодействия между молекулами в кристалле имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами реального газа. Поэтому их называют *ван-дер-ваальсовскими силами*. Молекулярные решетки образуют, например, следующие вещества: обычный лед  $\text{H}_2\text{O}$ , сухой лед  $\text{CO}_2$  (твердая углекислота).

## § 4.8. Фазовые переходы

В термодинамике *фазой* называют однородную часть системы, физические свойства которой отличаются от других ее частей, отделенную от них четко выраженной границей. Последнее условие подразумевает, что физически однородная часть системы – фаза – может быть в принципе удалена из системы механическим путем без нарушения свойств других ее частей. Примерами фаз вещества являются его агрегатные состояния. Так, лед, вода и пар – фазы воды. Система может состоять из двух или более фаз. Например, в закрытом сосуде находится вода и над ней пары воды. В этом случае мы имеем систему, состоящую из двух фаз: одну фазу образует вода, вторую – пары воды. Если в воду добавить несколько кусочков льда, то он образует третью фазу. Понятие «фаза», однако, является более широким, чем понятие «агрегатное состояние». Например, различные кристаллические модификации какого-либо вещества также представляют собой разные фазы. Так, алмаз и графит являются различными твердыми фазами углерода, лед имеет пятнадцать фаз.

На границах соприкосновения различных фаз наблюдается переход некоторого количества вещества (поток) из одной фазы в другую. Такие процессы называют *фазовыми переходами* или *превращениями*. Если фазы обмениваются между собой равным количеством вещества, то говорят, что такие фазы находятся в равновесии. Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур, причем каждому значению температуры  $T$  соответствует определенное

значение давления  $p$ , при котором равновесие возможно. Таким образом, состояния равновесия двух фаз на диаграмме в  $p, T$ -координатах изобразятся линией  $p = p(T)$  (рис. 4.14). Каждая точка этой диаграммы соответствует однофазному состоянию вещества, а каждая точка линии изображает смесь фаз, находящихся в равновесии, в любой пропорции. В отсутствие внешних воздействий (в том числе подвода внешнего тепла) две фазы сосуществуют в равновесии неограниченно долго. Напротив, выше линии равновесия на рис. 4.14 может существовать лишь одна из фаз, ниже – другая.

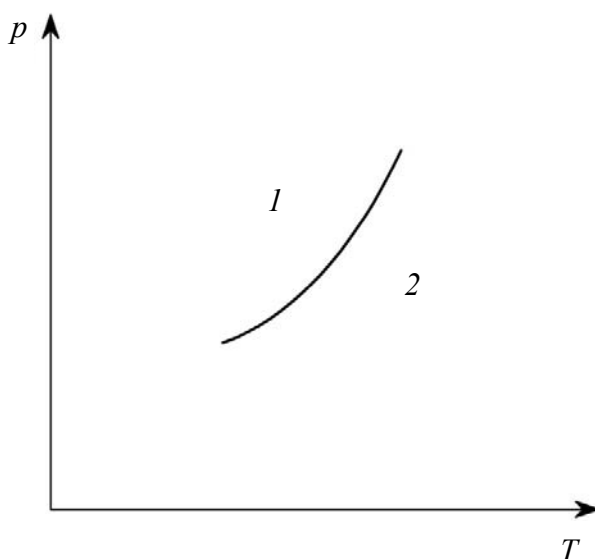


Рис. 4.14

Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества тепла, которое называют *скрытой теплотой перехода*. Такие переходы называются *фазовыми переходами первого рода*. Существуют фазовые переходы, которые не связаны с поглощением или выделением тепла (например, из одной кристаллической модификации в другую). Такие переходы называются *фазовыми переходами второго рода*. Мы ограничимся рассмотрением только переходов первого рода.

Три фазы одного и того же вещества (например, твердая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твердые) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на  $p, T$ -диаграмме соответствует точка, называемая *тройной*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно. В термодинамике доказывается, что равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно. Это подтверждается опытным

путем. На рис. 4.15 показана диаграмма состояний газообразной, жидкой и твердой фаз некоторой типичной системы.

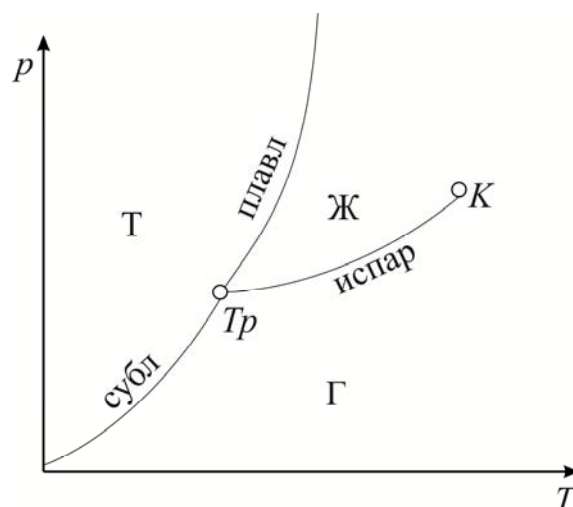


Рис. 4.15

Кривую равновесия между газом и жидкостью называют **кривой испарения**, между жидкостью и твердым телом – **кривой плавления**, между газом и твердым телом – **кривой сублимации**. В тройной точке T<sub>tr</sub> в равновесии находятся три фазы. Кривая испарения заканчивается в критической точке K, в которой исчезают количественные различия между жидкостью и газом. Кривая плавления уходит в бесконечность, так как различие между твердой и жидкой фазами, характеризуемыми разными свойствами симметрии, не может исчезнуть. Кривая сублимации для всех веществ, кроме гелия, подходит к нулю.

Фазовый переход жидкости в газообразное состояние называют **испарением**, переход в газообразное состояние твердого тела носит название **сублимации** (или **возгонки**). Обратный переход из газообразного состояния в жидкое или твердое называют **конденсацией**. При испарении и сублимации тело покидают наиболее быстрые молекулы, вследствие чего средняя энергия оставшихся молекул уменьшается и тело охлаждается. Чтобы поддерживать температуру испаряющегося (или сублимирующегося) тела неизменной, к нему нужно непрерывно подводить тепло. Количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу массы *m* для того, чтобы превратить его в пар, находящийся при той же температуре, что и вещество,

$$Q = tq, \tag{4.38}$$

где *q* – удельная теплота испарения (или сублимации).

При конденсации тепло, затраченное при испарении, отдается обратно. Поэтому образующаяся при конденсации жидкость (или твердое тело) нагревается.

Фазовый переход твердого тела в жидкость называют *плавлением*. Обратный переход из жидкого состояния в твердое – *кристаллизацией*. Переход кристаллического тела в жидкое состояние происходит при определенной для каждого вещества температуре и требует затрат некоторого количества тепла:

$$Q = t\lambda, \quad (4.39)$$

где  $t$  – масса тела;  $\lambda$  – *удельная теплота плавления*. Температура плавления зависит от давления.

Процесс кристаллизации происходит при той же температуре, что и плавление. При этом выделяется такое же количество теплоты, что и при плавлении.

Учебное издание

Кленицкий Дмитрий Викентьевич

# **ФИЗИКА**

**В 5-ти частях**

**Часть 2**

## **ТЕРМОДИНАМИКА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

Тексты лекций

Редактор *О. А. Семенец*  
Компьютерная верстка *О. А. Семенец*  
Корректор *О. А. Семенец*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.