

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



И.П. Гаркуша, В.П. Куринной

ФИЗИКА

Часть 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Днепропетровск
НГУ
2012

УДК 53(075.4)

ББК 22.3я72

Г44

Рекомендовано редакційною радою Державного ВНЗ «НГУ» як навчальний посібник для бакалаврів галузі знань 0503 Розробка корисних копалин (протокол № 11 від 30.11.2012)

Гаркуша І.П.

Г 44 Физика. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика [Текст]: учеб. пособие: – Д.: Национальный горный университет, 2012. – 96 с. – (Библиотека иностранного студента).

Составлено в соответствии с программой нормативной дисциплины «Физика» и является второй из шести частей курса лекций, предназначенных для бакалавров отрасли знаний 0503 Разработка полезных ископаемых. Может быть полезным студентам дневных и заочных отделений других технических направлений подготовки, а также преподавателям высших технических учебных заведений.

© І.П. Гаркуша, В.П. Курінний, 2012

© Державний ВНЗ «Національний гірничий університет», 2012

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

Предмет молекулярной физики. Динамические и статистические закономерности. Два метода изучения явлений.....	4
---	---

Глава 1. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. Молекулярно-кинетические представления о веществе.....	6
§ 2. Уравнение состояния идеального газа.....	9
§ 3. Основное уравнение кинетической теории идеальных газов. Давление.....	11
§ 4. Физический смысл абсолютной температуры.....	13
§ 5. Число степеней свободы молекулы. Средняя энергия молекул.....	14
§ 6. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул.....	18
§ 7. Распределение Максвелла молекул по скоростям.....	21
§ 8. Барометрическая формула.....	28
§ 9. Распределение Больцмана.....	30

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 10. Внутренняя энергия. Количество теплоты. Работа газа. Первое начало термодинамики .	31
§ 11. Применение первого начала термодинамики к газовым процессам. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа.....	35
§ 12. Адиабатный процесс. Уравнение адиабаты идеального газа	40
§ 13. Работа газа в адиабатном процессе.....	43
§ 14. Классическая теория теплоемкости идеального газа.....	45
§ 15. Обратимые и необратимые процессы. Тепловые машины и их КПД. Второе начало термодинамики.	49
§ 16. Цикл Карно.....	54
§ 17. Энтропия.....	58
§ 18. Статистический смысл второго начала термодинамики.....	61
§ 19. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	64

Глава 3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

§ 20. Диффузия.....	69
§ 21. Теплопроводность.....	71
§ 22. Вязкость.....	72

Глава 4. ЖИДКОСТИ

§ 23. Строение жидкостей. Поверхностное натяжение.....	75
§ 24. Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело. Смачивание.....	78
§ 25. Давление под искривленной поверхностью. Формула Лапласа.....	79
§ 26. Капиллярные явления.....	81
§ 27. Испарение и кипение жидкостей.....	89
§ 28. Понятие о жидких кристаллах.....	85

Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 29. Особенности кристаллического состояния. Физические типы кристаллов.....	87
§ 30. Краткие сведения об упругих свойствах твердых тел	90
Рекомендованная литература	95

ВВЕДЕНИЕ

Предмет молекулярной физики. Динамические и статистические закономерности. Два метода изучения явлений

Молекулярная физика изучает физические свойства тел в различных агрегатных состояниях в зависимости от их молекулярного строения, сил взаимодействия и характера теплового движения молекул.

В *механике* движение тела однозначно определяется заданными начальными условиями и силами, действующими на тело во время его движения, например, силой тяжести, силами трения и т.д. Зная все эти величины, можно вычислить положение тела в любой последующий момент времени, его скорость и ускорение. Такие явления описываются *динамическими закономерностями*. Типичным примером использования динамических закономерностей является движение тела по наклонной плоскости, расчет полета ракеты, движение планеты вокруг Солнца и т.д.

Однако, такой подход невозможен для описания движения макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц. Например, в 1 см^3 газа при нормальных условиях содержится колоссальное количество молекул – $2,69 \cdot 10^{19}$. Каждая молекула при этом испытывает примерно миллиард столкновений за одну секунду, в результате чего постоянно изменяется ее скорость, а путь молекулы является очень сложной ломаной линией. Рассчитать такой путь практически невозможно, т.к. для этого потребовалось бы знать пути и скорости всех остальных молекул. Такая задача технически неосуществима. Но если бы даже и удалось провести такие расчеты, то никакой пользы от этого не было бы, т.к. *в физических явлениях, определяемых действием огромного числа частиц, возникают новые качественные особенности – статистические закономерности*. Так, если бы удалось решить уравнения движения всех $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул, то из этого нельзя было бы получить даже простейшего закона Бойля-Мариотта.

Законы молекулярной физики нельзя свести к законам механики. Движение каждой частицы строго обусловлено причинами, оно подчиняется законам

механики. Но благодаря огромному числу соударений, скорость частицы претерпевает столько изменений, что практически не зависит от начальных условий. Такое беспорядочное хаотическое движение молекул называется *тепловым*. Фундаментальное свойство теплового движения – его способность «заставлять» вещество макроскопических тел «забывать» свое начальное состояние. Так, если в сосуд впустить некоторое количество газа, то в изолированной системе через некоторое время устанавливается состояние, при котором все параметры системы будут оставаться постоянными. Такое состояние называется стационарным. После установления стационарного состояния давление определится из уравнения Клапейрона-Менделеева и никак не будет зависеть от того, каковы были начальные скорости молекул, направления их движения и т.д. Наблюдения за отдельными молекулами невозможно. Мы можем наблюдать лишь результаты коллективного действия частиц без учета динамики отдельных частиц.

Существует два метода изучения свойств вещества и физических явлений, происходящих в макроскопических телах, т. е. телах, состоящих из очень большого числа частиц (молекул, атомов, электронов, фотонов и др.) – *статистический и термодинамический*.

Статистический метод для каждого конкретного тела с учетом свойств образующих его частиц и взаимодействий между ними создает модель его молекулярного строения. На основе этих моделей методами математической статистики (ввиду большого числа молекул) объясняются непосредственно наблюдаемые на опыте свойства тел (такие как давление, температура, вязкость, теплопроводность и т.п.) как *суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул*.

В отличие от статистического метода **термодинамический метод** не ставит своей задачей выяснение внутреннего механизма явлений, не рассматривает конкретные молекулярные картины. Термодинамика исходит из общих, установленных опытом положений и оперирует непосредственно наблюдаемыми величинами. Такое описание возможно благодаря введению понятия об энергии, способах ее передачи и превращения из одних видов в другие.

Термодинамика опирается на небольшое число фундаментальных законов, справедливых всегда и для всех макроскопических тел. Сведения о конкретном виде тел (например, о данной газе, жидкости или твердом теле) термодинамика берет из опыта (обычно в виде так называемого уравнения состояния или зависимости физических величин от температуры, давления или других параметров).

Статистический и термодинамический методы дополняют друг друга. Статистический метод позволяет определить параметры системы, необходимые в термодинамическом методе для описания происходящих в ней процессов.

Контрольные вопросы

1. По каким причинам неосуществимо динамическое описание системы многих частиц?
2. Чем отличаются статистический и термодинамический методы описания макросистем?

Глава 1. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. Молекулярно-кинетические представления о веществе

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям любое тело (твердое, жидкое или газообразное) состоит из мельчайших обособленных частиц, называемых молекулами.

Молекула – это наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

Молекулы находятся в непрерывном беспорядочном, хаотическом движении, интенсивность которого зависит от температуры тела. Такое движение молекул называется *тепловым*.

Масса и размеры молекул. Относительная молекулярная масса M_r данного вещества – это безразмерная величина, равная отношению массы молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Масса, равная $1/12$ массы атома углерода ^{12}C , называется атомной единицей массы (а.е.м.).

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Таким образом, масса молекулы равна

$$m_0 = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Одной из основных единиц СИ является единица количества вещества, называемая молем.

Моль – количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу Авогадро N_A :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль.}$$

Этими частицами могут быть атомы, молекулы, электроны, фотоны или другие структурные единицы.

Массу моля обозначают буквой M и называют *молярной массой*. Масса моля, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе M_r . Эти массы приведены в периодической системе элементов Менделеева, где у каждого элемента первое число – порядковый номер, а второе – молярная масса в г/моль. Молярная масса M имеет в СИ размерность кг/моль. Следовательно

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Пример 1.1. Определить массу моля углекислого газа CO_2 .

$$M_{\text{CO}_2} = (12 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-3} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль).}$$

Оценку линейных размеров (диаметра) молекул можно получить на примере воды. По таблице Менделеева масса моля H_2O

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Плотность воды в жидком состоянии $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Отсюда объем одного моля воды

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Один моль любого вещества содержит одно и то же число N_A молекул (число Авогадро). Тогда объем, приходящийся на одну молекулу воды

$$V_1 = V_{\text{H}_2\text{O}} / N_A \approx 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

В жидкостях и твердых телах молекулы располагаются почти вплотную друг к другу, т.е. V_1 есть объем молекулы воды. Отсюда следует, что линейные размеры (диаметр) молекулы примерно равен

$$D \approx \sqrt[3]{V_1} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,3 \text{ нм}.$$

Молекулы других простых веществ имеют размеры того же порядка.

Термодинамические параметры. Физические величины, характеризующие состояние системы, называются *термодинамическими параметрами* или параметрами состояния. Такими величинами являются масса m , молярная масса M , объем V , давление p и температура T .

Простейшим агрегатным состоянием вещества является газообразное, поэтому мы начнем изложение молекулярной физики с рассмотрения свойств газов.

Рассмотрим подробнее основные параметры состояния газов. Не останавливаясь на массе и объеме (объем газа всегда совпадает с объемом сосуда, в котором он находится), определим параметры p и T .

Давление. Благодаря тепловому движению своих частиц газ оказывает давление на стенки заключающего его сосуда. Давление – одно из основных свойств газа. Именно своим давлением газ чаще всего и обнаруживает свое присутствие. Давлением называется физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности по нормали к ней: $p = \frac{F_n}{S}$, если силы распределены вдоль поверхности равномерно, или в общем случае

$$p = \frac{dF_n}{dS}.$$

Размерность давления есть размерность силы, деленной на размерность площади. Единица измерения давления в СИ

$$1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па}.$$

Давление столба ртути высотой 760 мм называется нормальным атмосферным давлением (1 атм). Эта внесистемная единица равна

$$760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Давление обладает следующим важным свойством: в состоянии равновесия в газе, не находящемся во внешнем поле, давление p всегда одинаково во всех участках среды.

Температура. Температура занимает особое место в ряду физических величин. Это понятие не является простым, хотя в обыденной жизни используется очень часто, и к нему мы привыкли. Физический смысл температуры будет изложен в дальнейшем. Здесь же мы остановимся на одном свойстве температуры.

Если поместить кусок нагретого металла на лед, то лед будет плавиться, а металл – охлаждаться. Между двумя телами происходит теплообмен, если при контакте между ними внутренняя энергия одного тела уменьшается, а энергия

другого увеличивается. В рассмотренном примере энергия нагретого металла уменьшается, а энергия льда увеличивается. (Мы полагаем, что работа, связанная с изменениями объема этих тел, исчезающе мала и имеет место лишь изменение внутренней энергии тел).

Каждому телу можно приписать некоторую величину, называемую температурой. Энергия передается путем теплообмена от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Такой переход энергии продолжается до тех пор, пока температуры не выровняются и передача энергии не прекратится, наступит состояние теплового равновесия.

Температуры всех частей системы, находящихся в состоянии теплового равновесия, одинаковы и тем больше, чем больше энергия системы. Таким образом, мы подчеркнули *свойство температуры определять направление теплового обмена*.

При нагревании меняются почти все физические свойства тел: длина, объем, давление, упругие свойства, электропроводимость и т.д. Этим пользуются для определения температуры.

При этом выбирается термометрическое тело и градуировка температурной шкалы. Наиболее распространенной в технике и в быту является *стоградусная шкала*. Участок этой шкалы между точками замерзания и кипения воды при нормальном атмосферном давлении делится на 100 одинаковых частей. Такая часть называется *градусом Цельсия* (обозначается t °C). Таким образом, точка замерзания воды соответствует 0 °C, а точка кипения – 100 °C.

В США используют также шкалу Фаренгейта (обозначается t °F). За нуль своей шкалы Г.Фаренгейт принял самую низкую температуру, которую он мог воспроизвести в своей лаборатории – точку плавления смеси соли и льда. Точке замерзания воды в этой шкале соответствует температура 32 °F, а точке кипения – 212 °F. Этот интервал разделен не на сто, а на 180 частей, аналогично угловым градусам. Поэтому градус Фаренгейта меньше градуса Цельсия (множитель $100/180 = 5/9$). Связь температур в этих двух шкалах дается формулой

$$t\text{ °F} = 32 + (9/5) t\text{ °C}. \quad (1.1)$$

В физике пользуются *абсолютной шкалой температур* T (шкалой Кельвина), которая не зависит от термометрического тела, а устанавливается на основе законов термодинамики. Единица термодинамической температуры – *кельвин* (К) является одной из основных единиц СИ. Величина одного градуса в шкале Кельвина (обозначается К) совпадает с градусом Цельсия, а за нуль взята температура, при которой прекращается тепловое движение молекул. Связь абсолютной температуры T с температурой по стоградусной шкале дается соотношением

$$T\text{ К} = t\text{ °C} + 273,15. \quad (1.2)$$

Таким образом, *абсолютному нулю температуры* $T = 0$ К в стоградусной шкале соответствует температура $t = -273,15$ °C. Это значение было установлено опытным путем.

Пример 1.2. Приведем некоторые температуры, наблюдаемые в природе.

Внутренность горячих звезд	10^9 К
Термоядерная реакция	10^8 К
Внутренность Солнца	10^7 К
Поверхность Солнца	10^4 К
Газовая турбина	10^3 К
Кипение воды	373, 15 К
Замерзание воды	273, 15 К
Сжижение азота	77 К
Сжижение гелия	4 К
Температура вселенной (сегодня)	2, 73 К
Самая низкая достигнутая температура	$2 \cdot 10^{-8}$ К.

§ 2. Уравнение состояния идеального газа

Опыт показывает, что в обычных условиях (т.е. при далеких от абсолютного нуля температурах и давлениях, не слишком превышающих атмосферное) газы, в отличие от жидкостей и твердых тел, занимают весь предоставленный им свободный объем и относительно легко сжимаются. Следовательно, силы притяжения между молекулами газа должны быть очень малы, а сами молекулы занимают лишь небольшую часть объема сосуда. Это позволяет с хорошей точностью пользоваться моделью идеального газа.

Газ называется *идеальным*, если:

- 1) суммарный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, в котором он заключен;
- 2) взаимодействие между молекулами пренебрежимо мало за исключением тех случаев, когда молекулы сближаются на расстояния, сравнимые с их собственными размерами.

При таких допущениях молекулы можно считать материальными точками, которые являются совершенно свободными, т.е. движутся прямолинейно и равномерно, как всегда движутся тела, не подверженные действию каких-либо сил.

Опытным путем установлено, что любая система, предоставленная самой себе, через некоторое время приходит в состояние *равновесия*. При этом выравниваются температуры и давления отдельных частей системы, так что параметры системы принимают определенные и постоянные значения.

В равновесном состоянии между параметрами системы имеется определенная связь: заданные два параметра системы (например, температура и объем) однозначно определяют третий (в данном случае – давление). Математически эту связь можно описать уравнением состояния $F(V, p, T) = 0$. Конкретный вид функции F зависит от свойств системы.

Эксперименты показали, что при обычных условиях, т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении параметры состояния таких газов, как кислород и азот, подчиняются уравнению

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2.1)$$

Его называют *уравнением состояния идеального газа* или уравнением Клапейрона - Менделеева. Здесь R – *газовая постоянная*:

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (2..2)$$

Особенно хорошо подчиняются этому уравнению гелий и водород.

Умножим и разделим правую часть уравнения (2.1) на постоянную Авогадро N_A :

$$pV = \frac{m}{M} N_A \frac{R}{N_A} T.$$

Число молей $\frac{m}{M}$, умноженное на число Авогадро N_A , даст число молекул N , содержащихся в массе m газа

$$N = \frac{m}{M} N_A. \quad (2.3)$$

Разделив это число на объем V газа, получим число молекул в единице объема (концентрацию), которое обозначают буквой n .

$$n = \frac{N}{V}. \quad (2.4)$$

Отношение двух констант R/N_A дает важную для всех разделов физики новую константу k , называемую *постоянной Больцмана*:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (2.5)$$

В итоге получим еще одну форму записи уравнения состояния идеального газа:

$$p = nkT. \quad (2.6)$$

Пример 2.1. В сосуде емкостью 20 л при нормальных условиях находится азот. Определить: 1) количество вещества ν ; 2) массу m азота; 3) концентрацию n его молекул в сосуде; 4) плотность азота в этих условиях.

1) Из уравнения состояния идеального газа $pV = \frac{m}{M} RT$ определим число молей (количество вещества):

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 273,15} = 0,89 \text{ (моль)}.$$

2) Учитывая, что молярная масса азота $M = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, получим

$$m = \nu M = 0,89 \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 24,9 \cdot 10^{-3} \text{ (кг)} = 24,9 \text{ г}.$$

3) Из уравнения состояния, записанного в виде $p = nkT$, определим концентрацию

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,15} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ (м}^{-3}\text{)}.$$

4) По определению плотность

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Ее можно определить из уравнения состояния идеального газа

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 273,15} = 1,25 \text{ кг/м}^3.$$

§ 3. Основное уравнение кинетической теории идеальных газов. Давление

Исходя из молекулярно-кинетических представлений, раскроем происхождение и физический смысл такого непосредственно наблюдаемого на опыте параметра как давление.

Молекулы газа ударяют о стенку сосуда, в котором он заключен, и тем самым создают давление газа на стенку.

Давление, испытываемое стенкой сосуда, определяется силами, возникающими при столкновении молекул с этой стенкой.

Пусть некоторая молекула движется в сосуде со скоростью v (рис.1). Скорость можно разложить на три составляющих, одна из которых v_x перпендикулярна стенке сосуда (рис. 1). После соударения со стенкой, которое будем полагать абсолютно упругим, молекула изменит только направление составляющей скорости v_x на обратное. Численное значение этой составляющей при этом не изменится. Следовательно, приращение импульса молекулы будет равно

$$-mv_x - (mv_x) = -2mv_x, \quad (3.1)$$

(полезно напомнить, что приращение – это разность между конечным и начальным значениями).

Такой же импульс, но в противоположном направлении ($2mv_x$) получит при ударе стенка согласно закону сохранения импульса.

Пусть теперь на некоторую площадку стенки (рис. 2) в единицу времени попадает N молекул, составляющие скорости которых,

перпендикулярные ΔS , равны v_x .

По второму закону Ньютона сила, действующая на материальную точку, равна скорости изменения импульса материальной точки. Применительно к данному случаю сила, действующая на стенку, равна импульсу, сообщаемому стенке в единицу времени: В проекциях на ось Ox :

$$F = 2mv_x N. \quad (3.2)$$

В единицу времени до стенки ΔS дойдут только те молекулы, которые находятся от нее не дальше, чем на расстояние v , т.е. те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с площадью основания ΔS и образующей v . Объем такого цилиндра, очевидно, равен

$$v_x \Delta S.$$

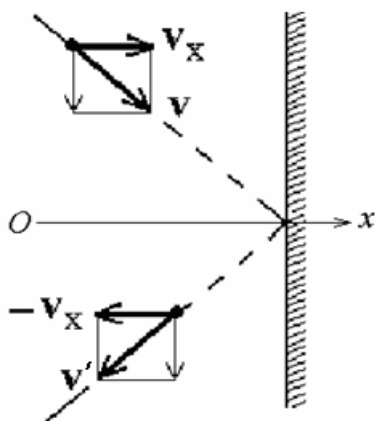


Рис. 1.

ΔS

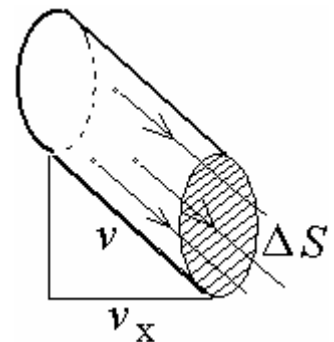


Рис. 2.

Если в единице объема содержится n молекул, то их число в объеме $v_x \Delta S$ равно $n v_x \Delta S$.

Из них только половина попадает на площадку ΔS . Остальные в силу полной хаотичности движения молекул движутся не к стенке, а от нее. Следовательно, в единицу времени о площадку ΔS ударяется

$$N = \frac{nv_x \Delta S}{2} \quad (3.3)$$

молекул. Сила, испытываемая площадкой ΔS от ударов всех N молекул, согласно (3.2) равна

$$F = nmv_x^2 \Delta S. \quad (3.4)$$

По определению давление p равно отношению численного значения силы, действующей на участок поверхности тела по нормали к нему, к величине площади:

$$p = \frac{F}{\Delta S}. \quad (3.5)$$

Следовательно, давление газа на стенку равно

$$p = \frac{F}{\Delta S} = nmv_x^2. \quad (3.6)$$

Таково было бы давление газа, если бы все молекулы имели одинаковые составляющие скоростей v_x^2 .

В действительности скорости молекул различны. Разделим молекулы на группы так, чтобы молекулы каждой группы имели приблизительно одинаковые скорости. Пусть из числа n молекул, содержащихся в единице объема, n_1 молекул имеют скорости v_1 , n_2 молекул – скорости v_2 , ..., n_i молекул – скорости v_i и т.д.

Очевидно,

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n. \quad (3.7)$$

Давление p_x газа на какую-нибудь площадку ΔS , перпендикулярную оси Ox , равно сумме давлений, испытываемых площадкой со стороны каждой их групп молекул:

$$p_x = n_1 m v_{x1}^2 + n_2 m v_{x2}^2 + n_3 m v_{x3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{xi}^2. \quad (3.8)$$

Аналогично давление на любую площадку, перпендикулярную осям Oy и Oz , определится равенствами

$$p_y = n_1 m v_{y1}^2 + n_2 m v_{y2}^2 + n_3 m v_{y3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{yi}^2. \quad (3.8, a)$$

$$p_z = n_1 m v_{z1}^2 + n_2 m v_{z2}^2 + n_3 m v_{z3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{zi}^2. \quad (3.8, б)$$

Согласно закону Паскаля, который является следствием беспорядочности молекулярных движений, давление газа в любом направлении должно быть одним и тем же, т.е.

$$p_x = p_y = p_z = p. \quad (3.9)$$

Сложим правые и левые части уравнений (3.8), (3.8, a) и (3.8, б).

$$p_x + p_y + p_z = 3 p = m \sum n_i (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2).$$

Так как

$$v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2 = v_i^2,$$

то

$$3 p = m \sum n_i v_i^2. \quad (3.10)$$

Величина $\sum n_i v_i^2$ – это сумма квадратов скоростей всех молекул в единице объема.

Введем среднее значение квадрата скорости молекул. По определению среднего

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}. \quad (3.11)$$

Корень квадратный из среднего значения квадрата скоростей называют *средней квадратичной скоростью* молекул

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (3.12)$$

Окончательно из (3.10) и (3.11) получим

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle. \quad (3.13)$$

Поскольку масса всех молекул полагается одинаковой, в формуле (3.13) m можно внести под знак среднего. Разделив и умножив на 2, получим

$$p = \frac{2}{3} n \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост} \rangle. \quad (3.14)$$

Величина $\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \langle \varepsilon_{пост} \rangle$ представляет собой среднюю кинетическую энергию поступательного движения одной молекулы газа.

Таким образом, **давление равно двум третям средней кинетической энергии поступательного движения молекул, содержащихся в единице объема газа.**

Уравнение (3.14) называется *основным уравнением кинетической теории газов*. Оно устанавливает связь между молекулярными величинами (масса и скорость молекул) и величиной давления, характеризующей газ как целое, и непосредственно измеряемой на опыте.

§ 4. Физический смысл абсолютной температуры

Из сравнения полученных уравнений (2.6) и (3.14)

$$p = nkT \text{ и } p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост} \rangle$$

получим

$$\langle \varepsilon_{пост} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (4.1)$$

Эта формула раскрывает физический смысл **абсолютной температуры** T : температура T пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул. Т. о. абсолютная температура T является мерой энергии движения молекул и характеризует интенсивность их теплового движения.

Следует отметить, что средняя энергия молекул зависит только от температуры и не зависит от массы молекул. Если, например, смешать несколько газов, например водород H_2 , кислород O_2 и газ с молекулами, в сотни раз более тяжелыми, чем молекулы водорода, то при условии, что смесь будет находиться в состоянии равновесия, средняя кинетическая энергия молекул всех газов будет одинакова. Тяжелые молекулы будут двигаться с малыми скоростями, такими, чтобы их средняя кинетическая энергия как раз равнялась энергии легких молекул.

Если привести в контакт два газа с различными температурами (различными значениями средней кинетической энергии поступательного движения молекул $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$), то через некоторое время значения $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ станут одинаковыми. Произойдет это выравнивание благодаря тому, что молекулы обоих газов, сталкиваясь друг с другом, обмениваются энергией. При этом быстрые молекулы замедляются, а медленные начинают двигаться быстрее. Температуры газов выравниваются.

Абсолютная температура T не может быть отрицательной, т.к. согласно (4.1) она пропорциональна $\langle \varepsilon_k \rangle$, которая не может быть отрицательной. Значение $T = 0$ называется абсолютным нулем температуры. При абсолютном нуле прекращается тепловое движение молекул.

Согласно современным представлениям температура нуль кельвин недостижима (третий закон термодинамики).

Из формулы (4.1) видно, что температура так же, как давление, определяется *средней* кинетической энергией молекул идеального газа. Поэтому температура, как и давление, является статистической величиной. Нельзя говорить о температуре одной или немногих молекул.

Пример 4. 1. Определим среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул идеального газа: а) при температуре 1 К; б) при нормальных условиях; в) при температуре 10^3 К. Ответ выразим в единицах энергии, называемых электронвольтами, $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

$$a) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT = 2,07 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ эВ.}$$

$$б) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 5,65 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ эВ.}$$

$$в) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 2,07 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0,13 \text{ эВ.}$$

Как видим, энергии, связанные с хаотическим движением молекул, очень малы.

Пример 4. 2. Как изменится температура газа, если из него удалить самые медленные молекулы?

Чтобы ответить на поставленный вопрос, надо посмотреть, как изменится *средняя* кинетическая энергия движения молекул. Если изъять из газа наиболее медленные молекулы, полная кинетическая энергия всех молекул уменьшится, а температура газа повысится, так как увеличится средняя энергия.

§ 5. Число степеней свободы молекулы. Средняя энергия молекул

Если молекула состоит из одного атома, то ее удобно рассматривать как материальную точку. Но в случаях, когда молекула состоит из двух, трех и бо-

лее атомов такое описание недостаточно. В связи с этим вводится понятие числа степеней свободы молекул.

Числом i степеней свободы молекулы называется наименьшее число независимых координат, определяющих ее положение и конфигурацию в пространстве.

Поскольку изменение со временем любой координаты соответствует какое-либо движение тела, число степеней свободы молекулы можно определить как *число независимых движений*, которые она может совершать.

При движении точки по прямой линии для оценки ее положения необходимо знать одну координату, т.е. точка имеет одну степень свободы. Если точка движется по плоскости, ее положение характеризуется двумя координатами; при этом точка обладает двумя степенями свободы. Положение точки в пространстве определяется тремя координатами.

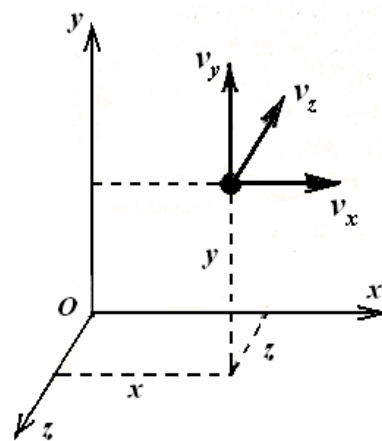


Рис. 3.

Молекулы, которые состоят из одного атома и считаются материальными точками, имеют три степени свободы (инертные газы, например, аргон, гелий). Вектор скорости молекулы имеет три компоненты v_x , v_y , v_z , которые статистически равновероятны. (рис.3).

Двухатомную молекулу, например, молекулу водорода H_2 , азота N_2 и др., можно представить в виде системы, состоящей из двух атомов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга (рис.4). Если расстояние между атомами не меняется (такие молекулы называются «жесткими»), то такая система

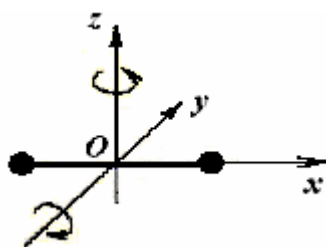


Рис.4

имеет пять степеней свободы, $i = 5$. Действительно, положение и конфигурация такой молекулы определяется: тремя координатами ее центра масс, которыми определяется поступательное движение молекулы как целого, и двумя координатами (углами поворота), определяющими возможные вращения молекулы вокруг осей Oy и Oz . Описание вращения относительно третьей оси, совпадающей с осью молекулы, не имеет

смысла, т.к. атомы мы представляем материальными точками, вращение которых не происходит.

Принято говорить, что двухатомная молекула имеет три поступательные и две вращательные степени свободы.

Нетрудно видеть, что трехатомные молекулы имеют 6 степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращения вокруг осей Ox , Oy и Oz (рис. 5).

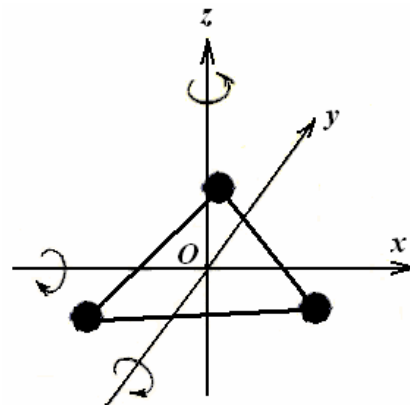


Рис. 5.

Это число степеней свободы не изменится при переходе к молекулам, состоящим из 4, 5, ..., n атомов.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов движение молекул носит беспорядочный характер; эта беспорядочность относится ко всем видам движения молекулы. Ни один из видов движения не имеет преимущества перед другим.

Мы видели, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул равна $\frac{3}{2}kT$ и что поступательному движению соответствуют три степени свободы.

Значит, на одну степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}kT$. Но все виды движения равноправны. Молекулы сталкиваются, и при этом может случиться так, что энергия поступательного движения перейдет в энергию вращательного движения. Поэтому на каждую из вращательных степеней свободы должно приходиться в среднем то же количество энергии $\frac{1}{2}kT$.

Это утверждение известно как **закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы**.

Если система молекул находится в тепловом равновесии при температуре T , то средняя кинетическая энергия равномерно распределена между всеми степенями свободы и для каждой степени свободы молекулы она равна $\frac{1}{2}kT$.

Если двухатомная молекула упругая, то возможны колебания атомов (рис.6) и необходима еще одна степень свободы (расстояние между атомами). Ее называют колебательной.

Поэтому к трем поступательным (координаты центра масс) и двум вращательным (углы поворота) степеням свободы надо добавить еще одну колебательную степень свободы (расстояние между атомами), так что полное число степеней свободы станет равным шести.

Если молекула состоит из n атомов, не жестко связанных между собой, то она имеет $3n$ степеней свободы т.к. каждый атом имеет три степени свободы. Из этого числа три степени свободы поступательные и три вращательные (за исключением случая, когда атомы расположены на одной прямой).

Таким образом, нелинейная n -атомная молекула имеет в общем случае

$$i_{\text{кол}} = 3n - 6 \quad (5.1)$$

колебательных степеней свободы.

Следовательно, для трехатомной молекулы число колебательных степеней свободы равно $i_{\text{кол}} = 3 \cdot 3 - 6 = 3$, для четырехатомной: $i_{\text{кол}} = 3 \cdot 4 - 6 = 6$ и т.д.

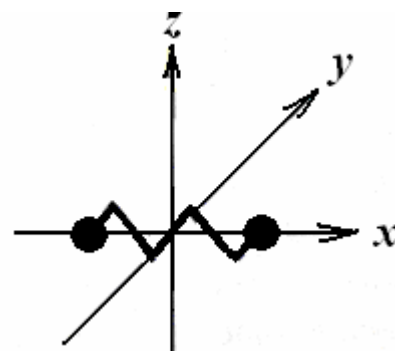


Рис. 6.

Столкновение молекул может породить и колебательное движение в них, так что закон равнораспределения относится также и к колебательным степеням свободы молекул. Но при колебаниях молекула будет обладать как кинетической энергией колебаний, так и потенциальной. В теории колебаний доказывается, что при колебательном движении средние значения кинетической и потенциальной энергий равны между собой. Поэтому *колебательным степеням свободы следует приписывать удвоенную энергию kT*

Тогда средняя энергия молекулы будет равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (5.2)$$

где i – сумма числа поступательных ($i_{\text{пост}}$), вращательных ($i_{\text{вращ}}$) и удвоенного числа колебательных ($i_{\text{кол}}$) степеней свободы

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2 i_{\text{кол}}. \quad (5.3)$$

Пример 5.1. Определить среднюю кинетическую энергию вращательного движения молекул оксида углерода CO при температуре $T = 500$ К.

Химическая формула оксида углерода показывает, что молекула этого газа содержит два атома. Число вращательных степеней свободы для двухатомной молекулы равно двум и, поскольку на каждую степень свободы приходится в среднем энергия, равная $\frac{1}{2}kT$, получим

$$\langle \varepsilon_{\text{вращ}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT = 6,9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Пример 5.2. Газ состоит из жестких двухатомных молекул, концентрация которых $n = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. При некоторой температуре средняя кинетическая энергия молекулы равна $\langle \varepsilon \rangle = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж. Каково давление такого газа?

Пример подобран так, чтобы подчеркнуть важную особенность – давление определяется *только поступательными* степенями свободы. У данных молекул число степеней свободы $i = 5$ (3 пост + 2 вращ), следовательно, на поступательную энергию приходится $\frac{3}{5} \langle \varepsilon \rangle$. Согласно основному уравнению молекулярно-кинетической теории

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Откуда давление

$$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{5} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} 3 \cdot 10^{25} \cdot 2 \cdot 10^{-20} \text{ Па} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Пример 5.3. Чему равны средние кинетические энергии поступательного и вращательного движения всех молекул, которые содержатся в $m = 2$ кг водорода при температуре $T = 400$ К?

Будем считать водород идеальным газом. Молекула водорода двухатомная, связь между атомами полагаем жестким, т.е. колебательных степеней свободы не учитываем. Тогда число степеней свободы молекулы водорода $i = 5$. В среднем на одну степень свободы приходится энергия $\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} kT$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Поступательному движению приписывается три ($i_n = 3$), а вращательному движению двухатомной молекулы – две ($i_{\text{вр}} = 2$) степени свободы. Средние энергии

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad \langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle = \frac{2}{2} kT.$$

Число молекул в произвольной массе газа $N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A$, где ν – число молей, N_A – постоянная Авогадро.

Тогда средняя кинетическая энергия поступательного движения всех молекул водорода будет равна

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \cdot N = \frac{3m}{2M} RT,$$

где $R = kN_A$ – газовая постоянная.

Аналогично средняя кинетическая энергия вращательного движения молекул водорода

$$\langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle = \frac{m}{M} RT.$$

Подставляя числовые значения, получим

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 4,99 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle = 3,32 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Закон равнораспределения получен на основе классических (неквантовых) представлений о характере движения молекул. Поэтому он является приближенным и нарушается в тех случаях, когда становятся существенными квантовые эффекты.

§ 6. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются. «Столкновения» не следует понимать буквально – это процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения и модуль скорости.

Хотя молекулы нельзя рассматривать как жесткие шарики, удобным оказывается понятие эффективного диаметра молекул d . Под ним понимают минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул (рис. 7).

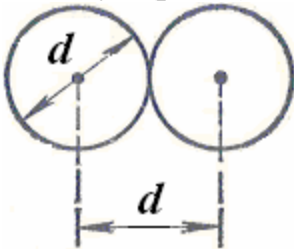


Рис. 7.

Величина $\sigma = \pi d^2$ называется эффективным сечением молекулы.

С увеличением энергии движения молекул (с повышением температуры) их эффективный диаметр d уменьшается. Для большинства газов значения d лежат в пределах от 0,2 до 0,5 нм.

Путь молекулы в газе представляет собой ломаную линию, каждый излом траектории отмечает место столкновения. Расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными столкновениями, называется *длиной свободного пробега*. Так как молекул в газе чрезвычайно много, то расстояния между двумя очередными столкновениями меняются случайным образом, и поэтому следует говорить только о *среднем* значении этой величины λ .

Определим среднее число $\langle z \rangle$ столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени. Для этого сделаем следующие допущения. Предположим, что все молекулы, кроме одной, застыли неподвижно на местах.

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.

Это соударение произойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы окажется от линии движения на расстоянии меньшем, чем эффективный диаметр d .

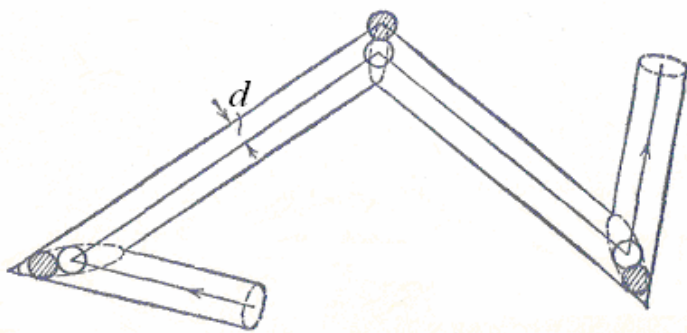


Рис. 8.

В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего опять будет двигаться прямолинейно, пока на её пути снова не встретится молекула, центр которой находится в пределах цилиндра радиуса d .

Молекула проходит ломаный путь, как это показано на рис. 8. Если мысленно выпрямить ломаный цилиндр, изображенный на рис. 8 (это можно сделать, т. к. $\lambda \gg d$), то получим ситуацию, изображенную на рис. 9

За одну секунду движущаяся молекула проходит расстояние, равное ее средней скорости $\langle v \rangle$ и столкнется со всеми теми молекулами, центры которых расположены в объеме цилиндра длиной $\langle v \rangle$ и радиусом, равным эффективному диаметру d .

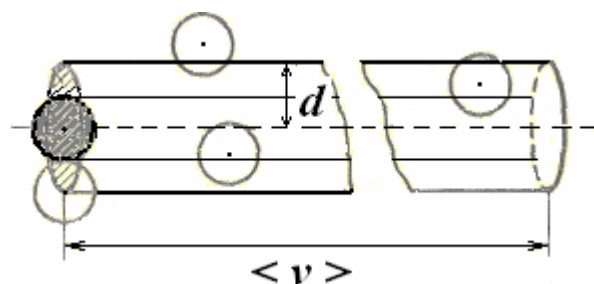


Рис. 9.

Если обозначить количество молекул в единице объема n и эту величину умножить на объем упомянутого цилиндра, то число z' столкновений в единицу времени движущейся молекулы с неподвижными равно

$$\langle z' \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (6.1)$$

На самом деле движется не одна, а все молекулы газа. Это значит, что в выражение для $\langle z' \rangle$ должна входить не абсолютная (относительно стенок сосуда) скорость молекулы, а скорость $v_{отн}$ ее относительно тех молекул, с которыми она сталкивается.

Относительной скоростью двух молекул является векторная разность их абсолютных скоростей:

$$v_{отн} = v_1 - v_2.$$

Скорости молекул при их хаотическом движении направлены случайным образом, поэтому можно утвер-

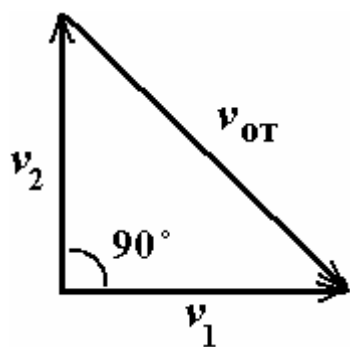


Рис. 10.

ждать, что угол между скоростями двух молекул изменяется в пределах от 0 до 180°. Тогда среднее значение угла между скоростями двух молекул равно 90°. Отсюда (рис. 10) находим

$$v_{\text{от}}^2 = v_1^2 + v_2^2 = 2 \langle v \rangle^2.$$

Подставляя в (6.1)

$$v_{\text{от}} = \sqrt{2} \langle v \rangle,$$

получим для среднего числа столкновений в единицу времени выражение

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle. \quad (6.2)$$

Разделив средний путь, проходимый молекулой за секунду, т.е. $\langle v \rangle$, на число столкновений z , получим среднюю длину свободного пробега молекул

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (6.3)$$

Пример 6.1. Пользуясь формулой (6.3), можно найти численные значения для λ и z . Проведем расчет для азота при нормальных условиях (давление $\approx 10^5$ Па, температура ≈ 273 К). Эффективный диаметр молекулы азота $d \approx 0,3$ нм, число частиц в единице объема при нормальных условиях $n \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, средняя скорость $\langle v \rangle \approx 500$ м/с. Отсюда

$$z = 1,41 \cdot 3,14 \cdot (0,3 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25} \cdot 500 = 4,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, при нормальных условиях молекула азота испытывает в среднем несколько миллиардов столкновений в секунду.

Средняя длина свободного пробега молекулы в тех же условиях $\lambda \approx 100$ нм.

Согласно уравнению состояния идеального газа $p = nkT$ при постоянной температуре концентрация молекул n пропорциональна давлению газа. Следовательно, длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению газа:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.4)$$

Приведем значения длины свободного пробега молекул воздуха при разных давлениях (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Давление, Па	Средняя длина свободного пробега λ , м
10^5	$7 \cdot 10^{-8}$
10^2	$5 \cdot 10^{-5}$
1	$5 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-1}$
10^{-4}	5·10

Из таблицы видно, что при значительном разрежении газа длина свободного пробега молекул может превосходить размеры сосуда. При таких условиях молекула может пролетать через весь сосуд и отражаться от стенок прежде, чем

произойдет столкновение с другой молекулой. Такое разрежение называют *вакуумом*.

§ 7. Распределение Максвелла молекул по скоростям

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории мы считали, что молекулы имеют различные скорости. Следующее рассуждение подтверждает это предположение.

Представим себе, что все молекулы, находящиеся у поверхности Земли имеют одинаковые скорости, вертикальная составляющая которых равна u . Эти молекулы поднялись бы до высоты x , определяемой условием:

$$\frac{mu^2}{2} = mgx, \quad \text{т.е. до высоты} \quad x = \frac{u^2}{2g},$$

после чего они вернулись бы к Земле с первоначальной кинетической энергией, т.е. они вели себя так, как ведет себя любое брошенное вверх тело.

При таких условиях атмосфера имела бы на высоте x резкую границу, за пределами которой её не было бы. Опыт же показывает, что атмосфера резкой границы не имеет. Ее плотность убывает с высотой по экспоненциальному закону. Предположение о равенстве скоростей всех молекул противоречит, таким образом, опыту.

Ввиду грандиозности числа молекул в молекулярных системах мы не можем, пользуясь законами механики, провести динамическое описание системы.

Для решения задач молекулярной физики необходимо пользоваться статистическими закономерностями, основанными на теории вероятностей.

К термину вероятности, в отличие от достоверности, мы прибегаем в тех случаях, когда речь идет о случайных событиях, т.е. таких, которые нельзя предугадать. Вероятностью данного случайного события называют предел, к которому стремится отношение числа опытов, приводящих к его осуществлению, к общему числу опытов

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (7.1)$$

где i – событие происходит N_i раз в N случаях. Так как на практике N всегда конечно, то для вычисления вероятностей стараются, чтобы N и N_i были достаточно большими. Тогда можно считать, что

$$P_i \approx \frac{N_i}{N}. \quad (7.2)$$

Пример 7.1. Покупая билет в трамвае, мы обычно заранее не знаем, будет ли его номер четным или нечетным. Поэтому такое событие можно считать случайным. Если повторять опыт (покупать билет) достаточно большое число раз, то приблизительно в половине случаев билет будет иметь четный номер. Говорят, что вероятность этого события равна $\frac{1}{2}$.

Бросая много раз монету, мы убедимся, что в половине случаев она упадет обращенной вверх стороной с гербом («орлом»). Это будет тем вернее, чем больше будет число бросаний.

При бросании игрального кубика вероятность того, что выпадет 2, равна $\frac{1}{6}$, а вероятность того, что не выпадет 2, равна $\frac{5}{6}$.

В частности, скорость молекул вследствие огромного числа соударений с другими молекулами (миллиарды в секунду) является случайной величиной.

В мире случайностей есть свои так называемые статистические закономерности. Чтобы проиллюстрировать это, обратимся к следующему опыту.

Прямоугольный ящик со стеклянной передней стенкой представляет собой вертикальную панель, в которую равномерно в шахматном порядке вбиты гвоздики. Внизу ящик разделен перегородками на узкие одинаковые вертикальные ячейки. Вверху над гвоздиками помещена воронка (рис. 11).

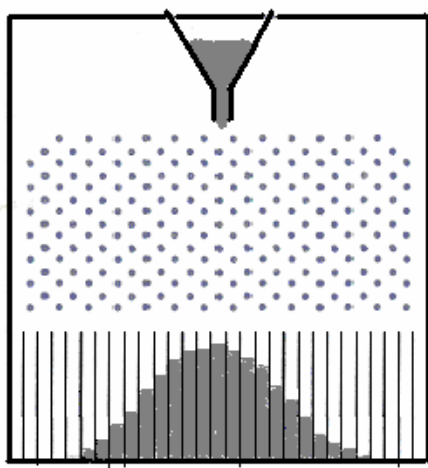


Рис. 11.

Через воронку на гвоздики сыплются мелкие частицы (пшено, песок). Ударяясь о гвоздики, частицы отклоняются в стороны и в силу *случайного характера ударов* могут попадать в различные ячейки.

Если бросить в ячейку одно зернышко, то из-за множества случайных факторов невозможно предсказать, в какую именно ячейку оно попадет.

Если многократно повторять опыт, можно обнаружить, что в различных опытах частица попадает в различные отсеки.

При очень большом числе зернышек возникает вполне определенная статистическая закономерность распределения их по ячейкам (рис. 11) – наибольшее количество частиц всегда попадает в средние отсеки, наименьшее в крайние. Мы получили статистическую кривую распределения.

Такое статистическое распределение описывается т.н. законом нормального распределения (законом Гаусса). Этот закон проявляется в случаях, когда случайная величина является результатом действия большого числа различных факторов, способных вносить с равной погрешностью положительные и отрицательные отклонения. Распределение вероятностей в данном примере описывается функцией

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (7.3)$$

Уровни крупы во всех отсеках образуют кривую Гаусса $f(x)$ (рис. 12).

Функция распределения $f(x)$ случайной величины x (вероятности попадания в ячейку с координатой x) определяет вероятность этой величины оказаться в единичном интервале вблизи значения x .

Из кривой Гаусса следует, что попадание в центральные ячейки более вероятно, чем в крайние, вероятность

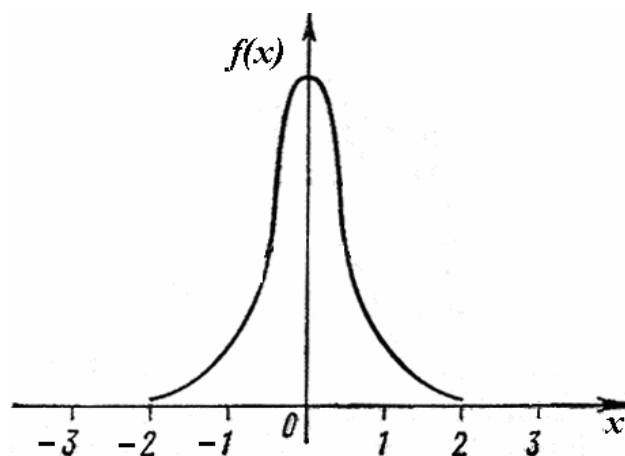


Рис. 12.

падает с удалением ячейки от центра и, наконец, вероятности для положительных и отрицательных значений x симметричны.

Другим примером распределения Гаусса может служить распределение случайных ошибок при измерении любой физической величины.

Благодаря беспорядочным движениям молекул и благодаря их взаимным столкновениям, при которых скорость молекул изменяется случайным образом, молекулы газа каким-то образом распределяются по скоростям, так что среди них имеются как очень быстрые, так и очень медленные.

Прежде, чем сформулировать закон распределения молекул по скоростям, выясним *сущность задачи о распределении*.

Определить распределение молекул по скоростям означает, как будто бы, определить число молекул, обладающих той или иной заданной скоростью.

Однако в такой постановке вопрос не имеет смысла, т.к. вероятное число молекул, имеющих точно (математически точно) заданную скорость, равно нулю. Ведь число различных значений скорости бесконечно большое. Число же молекул конечное. Поэтому число молекул, приходящихся на долю каждого произвольно заданного значения скорости, равно нулю. Вследствие этого вопрос должен быть сформулирован иначе: сколько молекул, или какая часть молекул из общего числа N обладает скоростями, лежащими в некотором *интервале* вблизи заданной скорости. Именно так всегда и ставятся статистические задачи.

Изучая распределение молекул по скоростям, мы будем искать число молекул, скорости которых лежат в определенном интервале значений скорости. Очевидно, что число dN молекул, скорости которых лежат в некотором интервале от v до $v + dv$ тем больше, чем больше интервал

$$dN \sim dv.$$

Ясно также, что dN зависит от самой скорости, т.к. в одинаковых по величине интервалах, но при разных абсолютных значениях скорости, число молекул будет различным. Это значит, что коэффициент пропорциональности должен быть функцией $f(v)$. Наконец, число dN должно быть пропорционально полному числу молекул N . Поэтому формула для величины dN должна иметь вид:

$$dN = N f(v) dv.$$

Эту формулу обычно записывают в таком виде:

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv. \quad (7.4)$$

Величина $\frac{dN}{N}$ представляет собой долю молекул, абсолютные значения скоростей которых лежат в интервале от v до $v + dv$. Функция $f(v)$ называется функцией распределения. Смысл функции распределения ясен из формулы (7.4). В самом деле, при $dv = 1$

$$f(v) = \frac{dN}{N}.$$

Это значит, что $f(v)$ численно равна доле частиц, скорости которых лежат в единичном интервале скоростей вблизи скорости v .

Пример 7.2. Чтобы лучше представить себе функцию распределения рассмотрим аналогию с другим процессом, в котором главную роль играют законы случайности – производится стрельба в мишень, цель – точка в центре. Как бы ни был искусен стрелок и совершенно оружие, пули ложатся вблизи цели. Это объясняется различными факторами, которые нельзя учесть (не вполне одинаковые заряды, порывы ветра, дрожание руки стрелка и т.д.). При достаточном числе выстрелов распределение пуль вокруг цели, т.е. распределение по расстояниям от центра подчиняется определенному закону. А именно Δn – число попаданий в кольцевой полосе, т.е. число попаданий, приходящихся на данное расстояние r в интервале $r, r+\Delta r$ – с увеличением расстояния вначале растет от нуля (в достаточно малый кружок, в точку попасть нельзя), достигая максимума, после чего убывает и на удалении стремится к нулю.

Английский физик Д. Максвелл теоретически решил задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям. Он вывел аналитическое выражение $f(v)$, применив к тепловому хаотическому движению законы теории вероятностей. Закон Максвелла распределения молекул по скоростям имеет следующий вид

$$dN = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (7.5)$$

где N – полное число молекул, v – скорость молекулы, m_0 – ее масса, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана.

Это уравнение и отвечает на вопрос – какая часть молекул газа обладает скоростями в интервале от v до $v+dv$. В формуле (7.5) величина

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 = f(v) \quad (7.6)$$

представляет искомую функцию распределения. Она называется функцией распределения Максвелла.

График функции распределения Максвелла показан на рис. 13.

Как и следовало ожидать, функция обращается в нуль при $v = 0$ и $v = \infty$, т.е. число неподвижных молекул, как и число молекул, движущихся с очень большой скоростью, стремится к нулю.

Существуют три характерные скорости молекул: наиболее вероятная $v_{\text{вер}}$, средняя $\langle v \rangle$ и среднеквадратичная $v_{\text{кв}}$.

Из графика функции распределения Максвелла видно, что существует такая скорость $v_{\text{вер}}$, около которой группируются скорости наибольшего числа молекул газа.

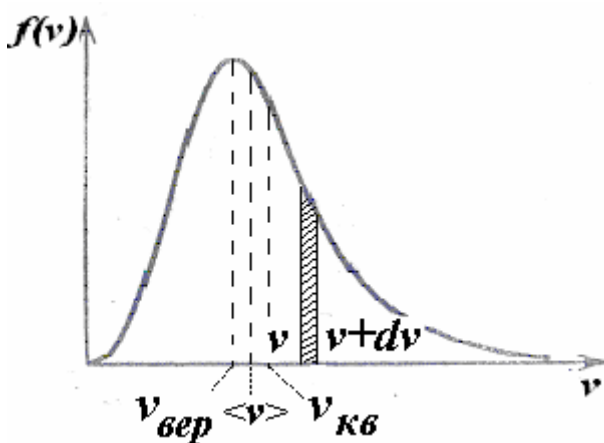


Рис. 13.

Эта скорость называется *наиболее вероятной* и она соответствует максимуму функции $f(v)$. Ее значение можно найти, приравняв нулю производную $df(v)/dv$. Опустив в выражении (7.6) множители, не зависящие от v , получим

$$\frac{d}{dv} \left(\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \right) = 0,$$

или

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

Как уже отмечалось, значения $v = 0$ и $v = \infty$, обращающие это выражение в нуль, соответствуют минимумам функции $f(v)$. Значение v , соответствующее максимуму, получим, приравняв нулю вторую скобку. Отсюда

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (7.7)$$

Определим *среднюю арифметическую скорость*. Пусть:

ΔN_1 молекул имеют скорость v_1 (точнее, лежащих в интервале от v_1 до $v_1 + \Delta v_1$);

ΔN_2 молекул имеют скорость v_2 ;

.....

.....

ΔN_k молекул имеют скорость v_k

Средняя скорость по определению равна

$$\langle v \rangle = \frac{v_1 \Delta N_1 + v_2 \Delta N_2 + \dots + v_k \Delta N_k}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_k} = \frac{\sum v_i \Delta N_i}{N}. \quad (7.8)$$

Переходя к пределу и учитывая, что количество молекул в некотором объеме, скорости которых лежат в интервале $v, v+dv$ равно $dN = f(v) dv$, получим

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} v dN = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} N v f(v) dv. \quad (7.9)$$

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (7.10)$$

Интегрирование по частям дает

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (7.11)$$

Аналогично вычисляется *среднеквадратичная скорость*

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (7.12)$$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (7.13)$$

Кривая распределения Максвелла несимметрична относительно ее наибольшей ординаты. Поэтому средняя арифметическая скорость, равная отношению суммы всех скоростей молекул к их числу, не совпадает с наиболее ве-

роятной. Наконец, численное значение средней квадратичной скорости лежит еще правее. Эти скорости отличаются друг от друга в пропорции

$$v_{\text{вер}} : \langle v \rangle : v_{\text{кв}} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

Пользуясь кривой распределения Максвелла, можно графически определить число молекул, обладающих скоростями в заданном интервале между v и $v+dv$. Это число, очевидно, равно площади заштрихованной полосы (рис.13) с основанием dv и высотой $f(v)$, умноженной на полное число молекул.

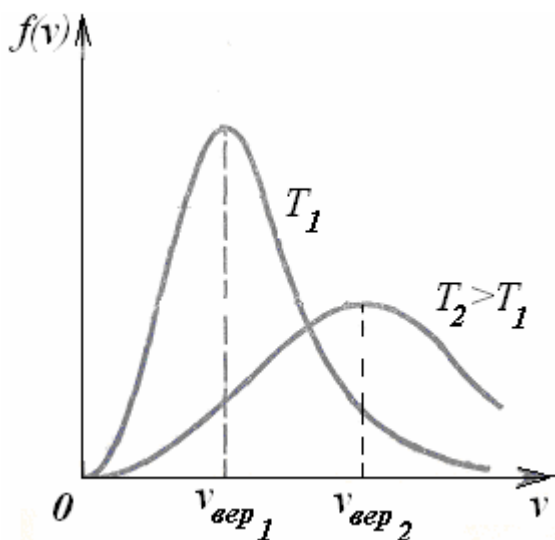


Рис. 14.

Распределение молекул по скоростям зависит, как это видно из формулы, от температуры газа. Для разных температур $T_1 < T_2 < T_3$ кривые распределения молекул по скоростям будут иметь вид, показанный на рис. 14.

Из этих кривых видно, что при повышении температуры T скорости молекул возрастают и вся кривая смещается в сторону больших скоростей. Площади, ограниченные этими кривыми и осью скоростей, пропорциональны общему числу частиц (в единице объема) и не могут, поэтому изменяться вместе с температурой. Вследствие этого максимумы кривых по мере повышения температуры T понижа-

ются.

Пример 7.3. Приведем распределение молекул по скоростям для случая азота при нормальных условиях.

Азот при 20°C и 760 мм рт. ст.	
0 – 100 м/с	1%
100 - 300 м/с	25%
300 - 500 м/с	42%
500 - 700 м/с	27%
700 - 900 м/с	7%
> 900 м/с	1%

Со скоростями от 300 до 700 м/с движется примерно 59% всех молекул. С малыми скоростями от 0 до 100 м/с движется всего лишь 1%. Быстрых молекул со скоростями свыше 1000 м/с всего лишь 5%.

Пример 7.4. Известно, что для того, чтобы какое либо тело могло преодолеть притяжение Земли и покинуть ее, оно должно обладать т.н. второй космической скоростью = 11,19 км/с. Согласно закону распределения Максвелла среди молекул атмосферы имеются и такие, которые покидают земную атмосферу и рассеиваются в мировом пространстве. Формула распределения позволяет найти долю таких молекул. Она равна 10^{-300} . Это число настолько ничтожно, что опасность потери атмосферы Земле не грозит даже через миллиарды лет.

А вот на Луне, масса которой и сила тяготения меньше, чем на Земле, вторая космическая скорость равна 2,4 км/с.. Доля молекул, способных оторваться от Луны, составляет 10^{-17} . Это уже совсем не то, что 10^{-300} и подсчет показывает, что воздух там будет быстро уходить. Вероятно поэтому на Луне и нет атмосферы.

Если при графическом изображении функции распределения Максвелла по горизонтальной оси откладывать отношение скорости к наиболее вероятной скорости, т.е. безразмерную скорость

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}, \quad (7.14)$$

то получается распределение Максвелла в форме

$$f(u) = \frac{1}{N} \frac{dN}{du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (7.15)$$

Эта формула распределения Максвелла по величинам безразмерной скорости и соответствующий ей график (рис. 15) удобны для решения задач. В случаях, когда определяется число ΔN молекул, обладающих скоростями в интервале Δu

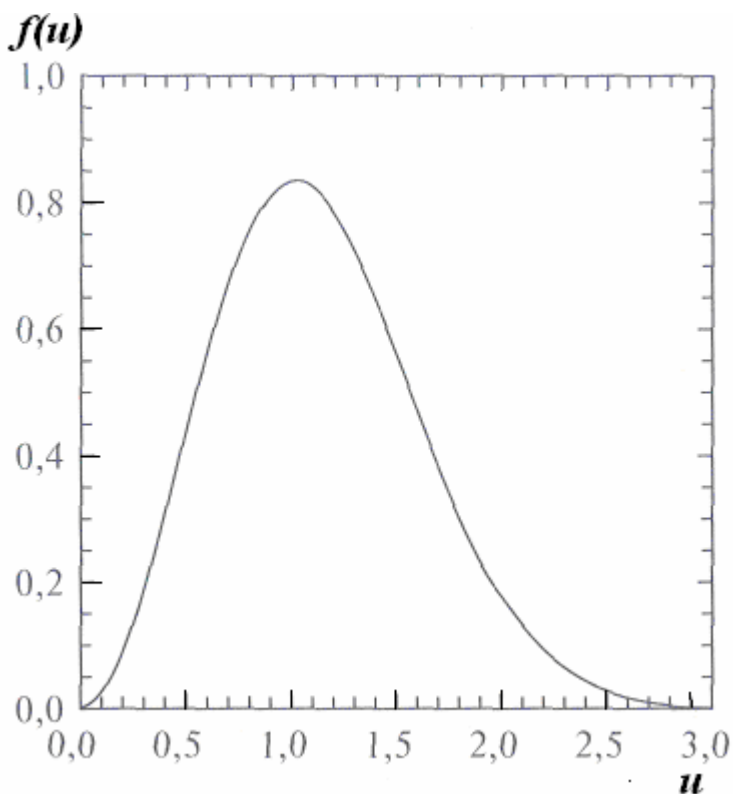


Рис. 15.

$\ll u$, число молекул можно определить по приближенной формуле

$$\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N e^{-u^2} u^2 \Delta u. \quad (7.16)$$

Пример 7.5. В сосуде содержится $\nu = 1,3$ моля кислорода при температуре 27°C . Определить число молекул ΔN :

- 1) скорости которых отличаются от наиболее вероятной на 1%;
- 2) скорости которых лежат в интервале $562 - 572$ м/с.

Воспользуемся распределением молекул по относительным скоростям (7.16). Учтем, что при $\nu = \nu_{\text{вер}}$ $u = 1$. Тогда величина интервала в первом вопросе $\Delta u = 0,02$. Следовательно

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-1} \cdot 1 \cdot \Delta u = \frac{4}{\sqrt{3,14}} \cdot \frac{1}{2,718} \cdot 1 \cdot 0,02 = 0,0166.$$

Выразим число молекул N через число молей ν и постоянную Авогадро N_A

$$\Delta N = 0,0166 \nu N_A = 0,0166 \cdot 1,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,3 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

Вычислим наиболее вероятную скорость:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} = 395 \text{ м/с.}$$

Найдем отношение

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}} = \frac{562}{395} = 1,42.$$

Определим по кривой рис. 15 значение функции $f(u)$ при $u = 1,42$. Получаем $f(u) = 0,62$. Ширина интервала скоростей $\Delta v = 10$ м/с, а $\Delta u = 10/395 = 0,0253$. Следовательно, доля молекул в этом интервале

$$f(u) \Delta u = 0,62 \cdot 0,0253 = 0,0156.$$

Соответственно, число молекул в заданном интервале равно

$$\Delta N = Nf(u)du = vN_A f(u)du = 0,0156 \cdot 1,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,22 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

§ 8. Барометрическая формула

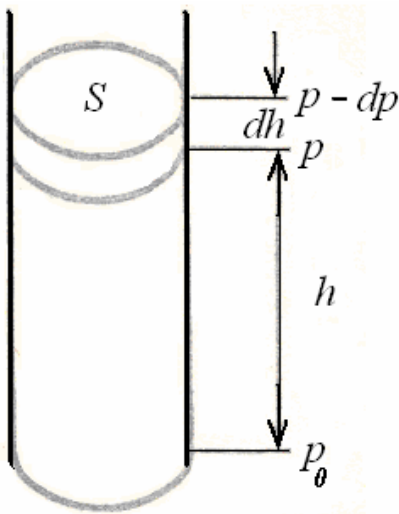


Рис. 16.

Благодаря хаотическому движению молекулы газа равномерно распределяются по объему сосуда, так что в каждой единице объема содержится в среднем одинаковое число частиц. Однако это справедливо только в том случае, когда на молекулы не действуют внешние силы. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной. Воздух Земной атмосферы представляет собой газ, находящийся под действием силы тяжести. Если бы не было теплового движения молекул, то все они под действием силы тяжести «упали» бы на Землю. Если бы отсутствовала сила тяжести, молекулы разлетелись бы по всему мировому пространству.

Действие обоих факторов – теплового движения молекул и силы притяжения к Земле – приводят к тому, что устанавливается определенный закон изменения давления с высотой.

Рассмотрим вертикальный столб воздуха в виде цилиндра с площадью основания S (рис. 16).

Пусть у поверхности Земли, где $h = 0$, давление равно p_0 , а на высоте h равно p . На высоте $h + dh$ давление понижается на величину $-dp$ и равно $p - dp$.

Уменьшение давления равно отношению веса воздуха в части цилиндра, заключенной между уровнями h и $h + dh$, к площади S :

$$-dp = \frac{\rho g dV}{S} = \frac{\rho g S dh}{S} = \rho g dh. \quad (8.1)$$

Согласно уравнению Клапейрона-Менделеева

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

плотность воздуха, который в нормальных условиях можно считать идеальным газом, равна

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}. \quad (8.2)$$

Тогда

$$dp = -\frac{Mp}{RT} gdh, \quad (8.3)$$

откуда

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (8.4)$$

Если считать, что молярная масса воздуха и температура на всех высотах одна и та же (что, вообще говоря, неверно), а ускорение свободного падения для небольших высот (не более 10 – 15 км) также не зависит от высоты, то полученное уравнение интегрируется:

$$\ln p = -\frac{Mg}{RT} h + \ln C, \quad (8.5, a)$$

где C – постоянная интегрирования. Отсюда

$$p = Ce^{-\frac{Mg}{RT} h}. \quad (8.5, б)$$

Постоянная C определяется из условия, что при $h = 0$ давление $p = p_0$. Подставив в уравнение (8,5, б) эти значения h и p , получим

$$C = p_0.$$

Окончательно зависимость давления воздуха от высоты над поверхностью Земли имеет вид

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h}, \quad (8.6),$$

где p_0 – давление на высоте $h = 0$.

Уравнение, устанавливающее закон убывания давления с высотой, называется *барометрической формулой*. Этим законом пользуются для определения высоты над Землей путем измерения давления на данной высоте h над уровнем моря. Приборы, служащие для измерения высоты горных вершин, полета самолета, - альтиметры – представляют собой специальные барометры, шкала которых проградуирована непосредственно в метрах.

Пример 8.1. Какова высота горы, если на ее вершине атмосферное давление составляет 380 мм рт ст.? Давление на уровне моря равно 760 мм рт. ст., а температура воздуха равна 0 °С (273 К)

Применим барометрическую формулу (8.6). $\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{Mg}{RT} h}$ Логарифмируя, получим

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h,$$

или

$$h = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}.$$

Используя для воздуха значение молярной массы $M = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, имеем

$$h = \frac{8,31 \cdot 273}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \ln 2 = 5,53 \text{ км.}$$

Мы предполагали здесь, что ускорение свободного падения g не зависит от высоты h и постоянно. Такое упрощение справедливо для сравнительно небольших значений h (порядка десятка километров).

§ 9. Распределение Больцмана.

Разделим правую и левую части уравнения (8.6) на kT и воспользуемся уравнением состояния идеального газа $p = nkT$. Тогда получим зависимость концентрации молекул газа от высоты в поле силы тяжести

$$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h}, \quad (9.1)$$

где n_0 и n – количество молекул в единице объема соответственно на уровне моря и высоте h .

Если заменить $\frac{M}{R} = \frac{m_0 N_A}{k N_A} = \frac{m_0}{k}$, где m_0 – масса молекулы, k – постоянная

Больцмана, то получаем

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} h}. \quad (9.2)$$

Поскольку $m_0 g h = \varepsilon_p$ есть не что иное, как отсчитанная от уровня $h = 0$ потенциальная энергия молекулы в поле тяжести Земли, формулу (9.2) можно записать в виде

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}. \quad (9.3)$$

Доля молекул с заданной энергией ε_p быстро убывает с ростом ε_p . Такое распределение молекул по энергиям во внешнем поле называется *распределением Больцмана* и справедливо для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии теплового движения в произвольном потенциальном поле внешних сил.

Контрольные вопросы

1. Является ли постоянной величиной молярная масса идеального газа? Молярный объем?
2. На чем основаны способы измерения температуры?
3. Сколько молекул содержится в 1 см^3 идеального газа при нормальных условиях?
4. При каких условиях выполняется уравнение состояния Клапейрона-Менделеева?
5. Как истолковывает статистическая физика такие свойства тел, которые можно непосредственно измерить – давление, температуру?
6. Опираясь на физический смысл температуры, поясните, почему абсолютная температура не может быть отрицательной.
7. Почему можно определить лишь часть молекул, скорости которых лежат в некотором интервале, а не часть молекул, имеющих точно заданную скорость?
8. Известно, что температура пропорциональна средней энергии поступательного движения молекул. С помощью ускорителя получен пучок заряженных частиц, движущихся с большой скоростью в одном направлении. Будет ли пучок эквивалентен газу, нагретому до высокой температуры?

9. Скорости газовых молекул близки к скорости звука в этом же газе. Что это физически означает?
10. Как изменяется состав атмосферного воздуха с увеличением высоты?
11. Почему Луна лишена атмосферы?

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 10. Внутренняя энергия. Количество теплоты. Работа газа. Первое начало термодинамики

В основе термодинамики лежат экспериментально установленные законы (начала), которые обладают большой общностью и применяются для анализа разнообразных явлений.

Особую роль в термодинамике играет внутренняя энергия U .

Внутренняя энергия тела (физической системы) есть полная энергия всех частиц тела.

Она включает в себя энергию хаотического (теплого) движения всех частиц системы (молекул, атомов, ионов, свободных электронов и т.д.) и энергию взаимодействия этих частиц. Сюда входит:

- кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекул;
- кинетическая и потенциальная энергия колебательного движения атомов в молекулах;
- потенциальная энергия взаимодействия между молекулами;
- потенциальная энергия взаимодействия атомов или ионов в молекулах;
- энергии электронных оболочек атомов и ионов;
- внутриядерная энергия;
- энергия электромагнитного излучения.

Она, однако, не включает ту кинетическую энергию, которой система может обладать, если она, как целое, движется (например, при движении сосуда с газом), и ту потенциальную энергию, которой система может обладать, если она находится в поле каких-нибудь сил (например, сосуд с газом поднят над поверхностью Земли).

Каждый раз, когда система оказывается в том же состоянии, при той же температуре и давлении, ее внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от того, каким способом система пришла в это состояние. Поэтому внутренняя энергия однозначно определяется теми же параметрами, т.е. является *функцией состояния системы*.

Внутренняя энергия может быть определена только с точностью до постоянного слагаемого U_0 . Однако в термодинамике важно не само значение внутренней энергии системы, а ее изменение при изменении состояния системы. Поэтому полагают $U_0 = 0$, и под внутренней энергией понимают только те ее составляющие, которые изменяются в рассматриваемых процессах.

Известно (см. § 5), что средняя энергия теплового движения молекулы идеального газа определяется выражением $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$. Тогда для газа массой m внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий хаотического движения $\frac{m}{M} N_A$ молекул:

$$U = \frac{i}{2} kT \frac{m}{M} N_A = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT. \quad (10.1)$$

Для идеального газа, где нет сил межмолекулярного взаимодействия и равна нулю потенциальная энергия взаимодействия молекул, внутренняя энергия представляет собой *только кинетическую энергию* хаотического теплового движения.

Внутренняя энергия идеального газа U зависит, как это видно формулы (10.1), от числа степеней свободы молекул и от температуры T , и не зависит ни от давления, ни от объема.

Из приведенной формулы видно, что для изменения температуры T газа нужно изменить его внутреннюю энергию. Изменение же энергии, как это известно из механики, связано с работой: энергия тела изменяется, если тело совершает, или над телом совершается работа, и это изменение как раз равно совершенной работе.

Отсюда как будто бы следует, что изменение температуры T газа может быть достигнуто только за счет механической работы: для нагревания тела над ним надо совершить работу, а для охлаждения нужно создать такие условия, при которых оно могло бы совершить работу.

Опыт показывает, что температуру T тела в самом деле можно изменить путем затраты соответствующей механической работы. Так, например, при трении тел друг о друга они нагреваются (на этом основан древний способ добывание огня).

Известно, однако, что газ, как и всякое другое тело, можно нагреть или охладить и другим способом, при котором работа, на первый взгляд, не играет никакой роли. Способ этот заключается в том, что тело приводится в контакт с другим телом, имеющим температуру, отличную от его собственной. Тот же результат может быть достигнут и без непосредственного контакта, когда два тела разделены какой-нибудь средой или даже пустотой. В первом случае говорят, что нагрев или охлаждение осуществляется путем теплопроводности, во втором — излучением.

Но из формулы (10.1) следует, что изменение температуры газа всегда связано с изменением внутренней энергии. Значит и при «контактном» способе каким-то образом происходит подвод или отвод энергии.

Механизм передачи энергии в «контактном» способе заключается в том, что частицы соприкасающихся тел при взаимных столкновениях обмениваются энергией так, что частицы сильнее нагретого тела теряют энергию, передавая ее частицам менее нагретого тела. Значит, в этом случае вместо изменения энергии за счет затраты работы тот же результат достигается путем передачи энергии хаотически движущихся частиц одного тела частицам другого.

Однако, в силу обстоятельств, связанных с историей развития физики, в том случае, когда изменение температуры происходит контактным способом или излучением, говорят, что к телу подводится или от него отводится некоторое *количество теплоты*.

Значит, количество теплоты представляет собой энергию, которая передается от одного тела к другому при их контакте или путем излучения. По существу, при передаче теплоты мы тоже имеем дело с работой, но работу в этом случае совершают не макроскопические упорядоченно движущиеся тела, а беспорядочно движущиеся микрочастицы.

Никакой другой разницы между теплотой и работой (энергией) нет. Поэтому они должны измеряться в одних и тех же единицах. В СИ за единицу количества теплоты принят 1 джоуль.

Эквивалентность между количеством переданной теплоты и работой позволяет обобщить закон сохранения энергии, известный из механики. Закон сохранения энергии в применении к процессам, в которых происходит передача теплоты, является фундаментальным законом физики и получил название *первого начала термодинамики*.

Математически он записывается следующим образом:

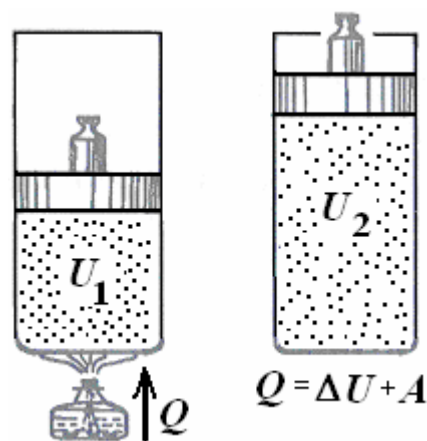


Рис. 17.

$$Q = \Delta U + A . \quad (10.2)$$

Записанное в таком виде первое начало термодинамики утверждает:

количество теплоты Q, сообщенное системе, идет на приращение ΔU её внутренней энергии и на совершение системой работы A над внешними телами (рис. 17).

Под приращением внутренней энергии понимают разность между конечным и начальным значениями, т.е.

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

В дифференциальной форме (для бесконечно малого изменения состояния):

$$\delta Q = dU + \delta A . \quad (10.2, a)$$

Прежде, чем объяснить смысл введенных обозначений, рассмотрим работу при изменении объема газа.

Работа при изменении объема газа. Представим себе, что газ находится в цилиндре, закрытым подвижным поршнем, площадью S . Пусть газ расширяется, действуя на поршень с силой F и поднимая его на расстояние dx (рис.18). Допустим, что это расстояние dx настолько малое, что давление газа p не успевает измениться и остается постоянным.

Тогда элементарная работа, затраченная на бесконечно малое перемещение поршня dx

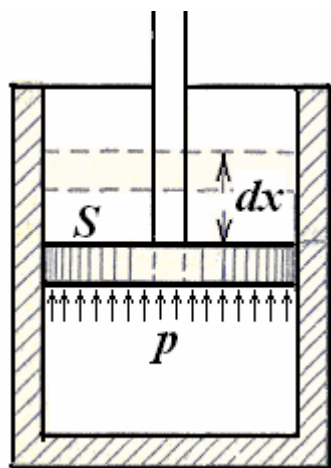


Рис. 18.

$$\delta A = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV, \quad (10.3)$$

поскольку $S dx = dV$ – изменение объема газа.

Работа δA изменения объема газа равна произведению давления, под которым находится газ, на изменение его объема dV .

Можно вычислить работу, когда изменение параметров не является бесконечно малым.

При конечном изменении объема системы ($V_1 \rightarrow V_2$) работа, совершаемая газом, равна сумме всех элементарных работ δA , т.е. интегралу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (10.4)$$

Интеграл можно определить графически. Рассмотрим pV – диаграмму (рис. 19). На оси ординат откладываем давление p , на оси абсцисс – объем V . Состояние газа при некоторых значениях его параметров p, V и T может быть изображено точкой. Кривая же зависимости одного параметра от другого показывает изменение состояния, которое называется *процессом* в газе. Если зависимость $p = f(V)$ построена графически, например, в виде кривой a , то элементарной работе соответствует площадь узкой зачерненной полоски на графике.

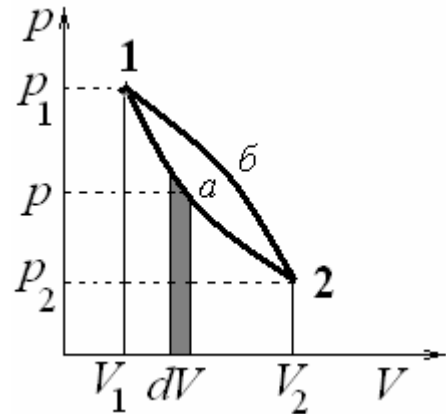


Рис. 19.

Очевидно, что интеграл (10.4) численно равен площади криволинейной трапеции, ограниченной осью V , кривой $p = f(V)$ и ординатами V_1 и V_2 .

Если переход из состояния 1 в состояние 2 происходит так, что изменение давления с объемом изображается кривой β (рис. 19), то связанная с этим переходом работа будет другой.

Таким образом работа при изменении объема зависит от последовательности состояний, которую проходит тело от начального в конечное состояние. Поэтому работа не является функцией состояния системы. Это функция процесса.

Что касается внутренней энергии U , то она однозначно определяется термодинамическим состоянием тела. Изменение внутренней энергии является полным дифференциалом, что отражено в обозначении dU . Поскольку dU не зависит, а δA зависит от пути перехода, то δQ тоже должно зависеть от пути перехода, т.е. способа совершения работы.

Величины δA и δQ являются не полными дифференциалами, а функционалами, они зависят от вида функции, описывающей переход из одного состояния в другое.

Количество теплоты нельзя рассматривать как количество какого-то вида энергии, содержащегося в теле. Говорить о количестве содержащейся в теле теплоты так же бессмысленно, как говорить о количестве содержащейся в теле работы. Теплота – такое же динамическое понятие, как работа, и проявляется лишь в процессе.

Переход по кривой b (рис. 19) сопровождается большей работой, следовательно, количество теплоты δQ , сообщенное телу, больше. А начальное и конечное состояния одинаковы в случаях a и b . Ясно поэтому, что нельзя говорить о том, что тело содержит больше теплоты.

Исторически первое начало термодинамики связано с неудачами осуществления такой машины, которая совершила бы работу, не затрачивая при этом никакого вида энергии и не получая извне тепла. Такая машина называется *вечным двигателем* (perpetuum mobile) *I* рода.

Поэтому первый закон термодинамики формулируют также так.

Невозможно построить вечный двигатель первого рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который производил бы работу в количестве большем, чем количество полученной им извне энергии.

Слова «периодически действующий» означают, что в конце каждого цикла двигатель возвращается к исходному состоянию.

§ 11. Применение первого начала термодинамики к газовым процессам. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Термином «изопрцессы» называют различные процессы в газах, при которых один из параметров остается постоянным.

1. Изохорным называется процесс, происходящий при постоянном объеме ($V = \text{const}$, $m = \text{const}$)

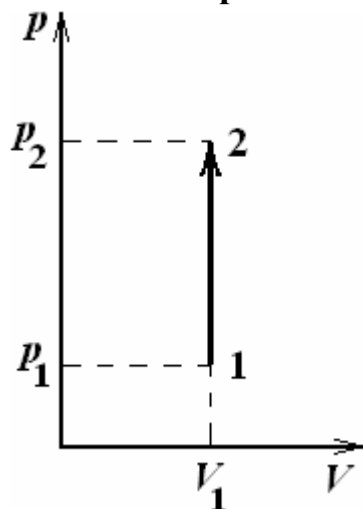


Рис. 20.

График этого процесса в координатах p, V представляет собой прямую, параллельную оси давлений (рис. 20, $1 \rightarrow 2$ – процесс изохорного нагревания).

Уравнение изохорного процесса можно получить из уравнения Клапейрона-Менделеева, если в нем положить массу и объем постоянными:

$$\frac{p}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{V} = \text{const} \quad (m = \text{const}, V = \text{const}). \quad (11.1)$$

В этом состоит *закон Гей-Люссака*: при постоянном объеме и неизменном количестве газа отношение давления газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная.

Уравнение (11.1) есть уравнением изохорного процесса. Оно показывает, что в изохорном процессе давление газа прямо пропорционально температуре. Графически на диаграмме p, T процесс изображается прямой – *изохорой*. Для разных объемов газа изохоры образуют отрезки, лежащие на прямых (рис. 21), которые сходятся в одной точке ($p = 0$, $T = 0$).

Поскольку $V = \text{const}$, то $dV = 0$, и в изохорном процессе газ не совершает работы над внешними телами

$$\delta A = p \cdot dV = 0 \quad (11.2)$$

Это не означает, что изохорный процесс не находит применения. Он может входить как составная часть в цикл, состоящий из нескольких процессов (например, цикл Дизеля, цикл Отто и др).

Из первого закона термодинамики (10.2, а) для $\delta A = 0$ получаем

$$\delta Q_V = dU \quad (11.3)$$

Следовательно, в изохорном процессе подводимое к телу количество теплоты тратится только на изменение внутренней энергии.

Различные тела одинаковой массы нагреваются по-разному при сообщении им одного и того же количества теплоты. Причина в том, что они различаются теплоемкостями.

Теплоемкостью тела $C_{\text{тела}}$ называется физическая величина, равная отношению сообщенного телу количества теплоты δQ к вызванному этим процессом повышению температуры dT .

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (11.4)$$

Другими словами, теплоемкостью тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин.

Теплоемкость $C_{\text{тела}}$ зависит от химического состава, массы и условий, при которых происходит нагревание тела.

Различают *удельную теплоемкость* c – теплоемкость одного килограмма, и *молярную теплоемкость* C – одного моля вещества. Очевидны соотношения:

$$C_{\text{тела}} = \frac{m}{M} C, \quad C_{\text{тела}} = mc, \quad c = \frac{C}{M}. \quad (11.5)$$

$$\delta Q = \frac{m}{M} C dT = mc dT. \quad (11.6)$$

Здесь $\frac{m}{M}$ – количество молей вещества.

Интегрирование (11.6) для небольшого температурного интервала и постоянных теплоемкостей дает

$$Q = mc(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C(T_2 - T_1). \quad (11.6, a)$$

Пример 11.1. Свинцовый шарик массой $m_1 = 20$ г, летящий со скоростью $v_1 = 500$ м/с, попадает в неподвижный медный шар массой $m_2 = 5$ кг и прилипает к нему. На сколько градусов Δt нагреются шары, если полагать, что вся кинетическая энергия свинцового шарика идет на нагревание? Удельные теплоемкости свинца $c_1 = 130$ Дж/(кг·К) и меди $c_2 = 390$ Дж/(кг·К).

По условию $E_k = Q$, или $\frac{m_1 v_1^2}{2} = (c_1 m_1 + c_2 m_2) \Delta t$, откуда

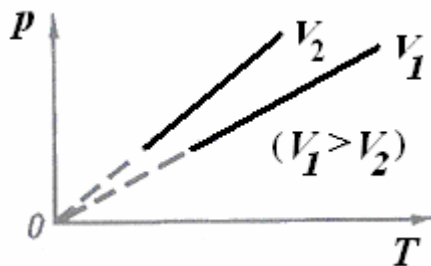


Рис. 21.

$$\Delta t = \frac{m_1 v_1^2}{2(c_1 m_1 + c_2 m_2)} = 1,28 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Выразим количество теплоты δQ_V в формуле первого закона термодинамики для изохорного процесса (11.3) через молярную теплоемкость C_V . Индекс V у теплоемкости означает, что теплоемкость взята при постоянном объеме. Вместо (11.3) получим

$$\frac{m}{M} C_V dT = dU. \quad (11.7)$$

Отсюда следует, что молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{M}{m} \left(\frac{dU}{dT} \right) \quad (V = \text{const}). \quad (11.8)$$

Интегрирование этого соотношения (константу интегрирования для удобства полагаем равной нулю, так как физический смысл имеет разность внутренних энергий системы, см. замечание на стр. 28) дает выражение для внутренней энергии газа массы m :

$$U = \frac{m}{M} C_V T \quad (11.9)$$

2. Изобарным называется процесс, происходящий при постоянном давлении ($p = \text{const}$, $m = \text{const}$).

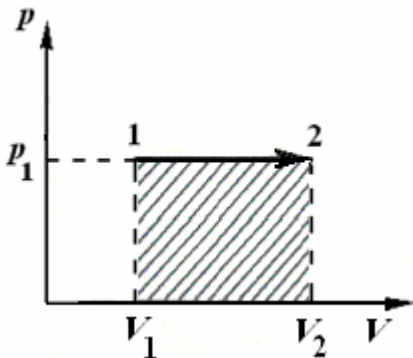


Рис. 22.

График этого процесса в координатах p, V представляет собой прямую, параллельную оси объемов (рис. 22, 1-2 – процесс изобарного расширения).

Из уравнения состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева для $p = \text{const}$ получаем

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (m = \text{const}, p = \text{const}). \quad (11.10)$$

В этом состоит *закон Шарля*: при постоянном объеме и неизменном количестве газа отношение объема газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная. Графически на диаграмме V, T процесс изображается прямой – *изобарой* (рис. 23).

Работа расширения газа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = p_1 (V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) \quad (11.11)$$

численно равна площади заштрихованной фигуры на рис. 22.

Согласно первому закону термодинамики

$$\delta Q_p = dU + p dV.$$

Выражая количество теплоты по формуле (11.6) и обозначая молярную теплоемкость при постоянном давлении через C_p , получим

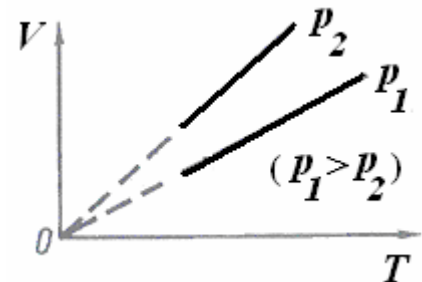


Рис. 23.

$$\frac{m}{M} C_p dT = \frac{m}{M} C_v dT + p dV. \quad (11.12)$$

Для идеального газа справедливо уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

из которого, взяв дифференциал от обеих частей при $p = \text{const}$, получим

$$p dV = \frac{m}{M} R dT.$$

Подставив это выражение в первый закон термодинамики (11.12), найдем после сокращения соотношение для молярных теплоемкостей идеального газа (уравнение *Майера*)

$$C_p = C_v + R \quad (11.13)$$

Пример 11.2. Разность удельных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме равна для некоторого газа $c_p - c_v = 260$ Дж/(кг·К). Определить молярную массу M этого газа.

Поскольку молярные и удельные теплоемкости связаны соотношением $C = Mc$, можно записать

$$C_p - C_v = M(c_p - c_v).$$

Поскольку согласно уравнению Майера (11.13) $C_p - C_v = R$, имеем

$$M(c_p - c_v) = R,$$

откуда

$$M = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{8,31}{260} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль}.$$

Разделим обе части уравнения Майера (11.13) на C_v :

$$1 + \frac{R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v}. \quad (11.14)$$

Обозначим отношение теплоемкостей через γ .

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma. \quad (11.15)$$

Эта величина представляет собой характерную для каждого газа величину и называется *показателем адиабаты*.

Из формул (11.14) и (11.15) следует, что

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = R \frac{\gamma}{\gamma - 1}. \quad (11.16)$$

Тогда для внутренней энергии идеального газа получается еще одно выражение

$$U = \frac{m}{M} C_v T = \frac{m}{M} \frac{RT}{\gamma - 1} \quad (11.17)$$

или с учетом уравнения Клапейрона-Менделеева $(m/M)RT = pV$

$$U = \frac{pV}{\gamma - 1}. \quad (11.18)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа пропорциональна произведению давления на объем.

3. **Изотермическим** называется процесс, происходящий при постоянной температуре ($T = \text{const}$, $m = \text{const}$).

Из уравнения Клапейрона-Менделеева следует, что при изотермическом процессе давление и объем связаны соотношением

$$pV = \text{const}, \quad (11.19)$$

которое называется уравнением *изотермы* идеального газа.

В этом состоит *закон Бойля-Мариотта*: при постоянной температуре и неизменном количестве газа произведение давления газа на объем есть величина постоянная.

Графически на диаграмме p, V изотермический процесс изображается гиперболой (рис. 24). На этом же рисунке приведено семейство изотерм при различных постоянных температурах $T_1 < T_2 < T_3$.

В изотермическом процессе ($T = \text{const}$, $dT = 0$) внутренняя энергия газа не изменяется

$$dU = d\left(\frac{m}{M} C_v T\right) = \frac{m}{M} C_v dT = 0.$$

Тогда из первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$

следует, что все подводимое количество теплоты полностью идет на совершение работы.

$$\delta Q_T = \delta A. \quad (11.20)$$

Чтобы определить работу газа необходимо вычислить интеграл

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (11.21)$$

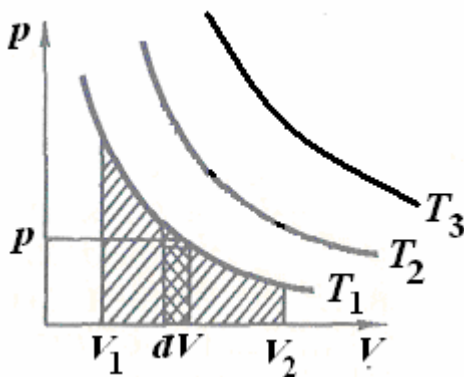


Рис. 24.

Здесь V_1 и V_2 – объем газа в начальном и конечном состояниях.

Из уравнения Клапейрона-Менделеева вытекает, что

$$p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}.$$

Подставляя эту функцию в выражение для работы, получим

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.22)$$

Так как по закону Бойля-Мариотта

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

то работа, совершаемая газом в изотермическом процессе, может быть записана либо через отношение объемов, либо через отношение давлений

Графически на диаграмме p, V (рис. 24) работа газа в изотермическом процессе также численно равна площади фигуры, ограниченной изотермой,

осью V и двумя ординатами начала и конца процесса (при сжатии газа площадь берется со знаком минус).

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.23)$$

Поскольку при изотермическом процессе $dT = 0$, теплоемкость $C = dQ/dT$, которую можно формально ввести, в этом случае следует считать бесконечно большой.

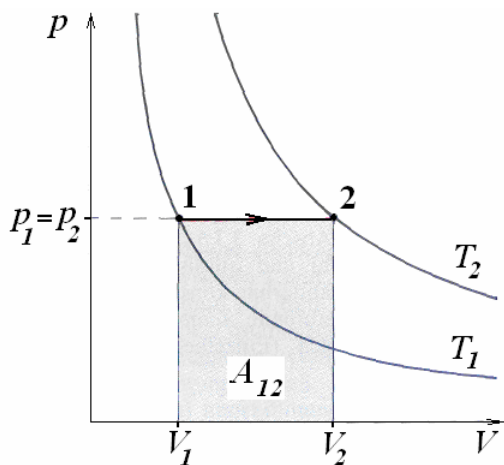


Рис. П.11.1

Пример 11.3. Определить, нагревается или охлаждается газ, если он расширяется при постоянном давлении?

Ответ на этот вопрос можно получить, изобразив на pV -диаграмме две изотермы и график изобарного процесса. Состояние, описываемое точкой 1, характеризуется температурой T_1 , соответственно, состояние 2, (точка 2 лежит на другой изотерме) – температурой T_2 . Лежащая правее и выше изотерма соответствует более высокой температуре. Ответ на поставленный вопрос следует сразу – газ нагревается, т.к. $T_2 > T_1$.

Как показать на этом же рисунке изохорное охлаждение газа?

§ 12. Адиабатный процесс. Уравнение адиабаты идеального газа

*Процесс, при котором тело теплоизолировано и внешние условия, в которых находится тело, меняются достаточно медленно, называется **адиабатным**.*

Практически наиболее часто роль внешних условий играет внешне заданный объем тела. Наиболее просто представить себе адиабатное расширение или сжатие газа, находящегося в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, снабженном поршнем. Оболочка, не пропускающая теплоту, называется адиабатной оболочкой.

В природе целиком не проводящих теплоту оболочек не существует. Приближением к такой оболочке может служить сосуд Дьюара. В таком сосуде с двойными посеребренными стенками, из пространства между которыми выкачан воздух, передачи теплоты через стенки практически не будет.

При достаточно медленном выдвигании поршня газ будет расширяться, следуя за поршнем и имея в каждый момент времени давление, соответствующее занимаемому им объёму. Слова “достаточно медленное” означают здесь *такую медленность процесса, при которой в газе будет успевать устанавливаться тепловое равновесие, соответствующее мгновенному положению поршня.*

Напротив, при слишком быстром выдвигании поршня газ не успевае

в которую бы и расширялся остальной газ (аналогично, при слишком быстром выдвигании поршня под ним возникала бы область повышенного давления). Такой процесс не был бы адиабатным.

С практической точки зрения это условие медленности осуществляется легко. “Медленный” адиабатный процесс практически может быть довольно быстрым. Так, например скорость поршня должна быть малой лишь по сравнению со скоростью звука в газе.

Поскольку давление в цилиндре под поршнем устанавливается с помощью волн сжатия и разрежения, фронты которых распространяются со скоростью звука, то при $v_{\text{поршня}} \ll v_{\text{звука}}$, давление успевает выровняться по всему объёму газа. Напомним, что скорость звука в газах при нормальных условиях измеряется сотнями м/с, поэтому скорость поршня практически может быть очень большой.

Поэтому при осуществлении адиабатного расширения или сжатия на первый план выдвигается условие теплоизоляции, требующее “достаточной быстроты” процесса. За время его протекания газ не должен успеть обменяться теплом с внешней средой.

Ясно, что это условие зависит от тщательности теплоизоляции и можно сказать имеет второстепенный характер, условие же достаточной медленности носит принципиальный характер.

Итак, процесс называется адиабатным, если он протекает без теплообмена с внешней средой (т.е. $\delta Q = 0$). Для адиабатного процесса первое начало термодинамики принимает вид

$$\delta A + dU = 0. \quad (12.1)$$

т.е. работа расширения газа ($\delta A = p dV > 0$) выполняется за счет убыли внутренней энергии

$$\delta A = -dU, \quad (12.1,а)$$

и, наоборот, механическая работа при сжатии ($\delta A = p \cdot dV < 0$) переходит во внутреннюю энергию системы.

Учитывая, что для идеальных газов

$$U = \frac{m}{M} C_v T,$$

из (12.1) получаем

$$pdV + \frac{m}{M} C_v dT = 0 \quad (12.2)$$

Взяв дифференциал от обеих частей уравнения Клапейрона - Менделеева $pV = \frac{m}{M} RT$, получим

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT. \quad (12.3)$$

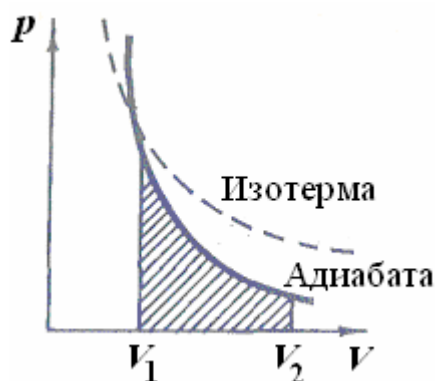


Рис. 25.

Умножим уравнение (12.2) на дробь $\frac{R}{C_V}$ и сложим его с уравнением (12.3). В результате получим

$$pdV\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) + Vdp = 0. \quad (12.4)$$

Соотношение (12.4) приобретает вид

$$\gamma pdV + Vdp = 0. \quad (12.5)$$

Умножая уравнение (12.5) на $V^{\gamma-1}$, получаем в левой части полный дифференциал

$$\gamma pV^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = d(pV^{\gamma}) = 0.$$

Отсюда следует уравнение адиабаты идеального газа (уравнение Пуассона)

$$pV^{\gamma} = \text{const} \quad (12.6)$$

Графически адиабатный процесс описывается на p, V – диаграмме кривыми, похожими на изотермы, но идущими круче, так как $\gamma > 1$ (поскольку $C_p > C_V$). Адиабата спадает с ростом объема быстрее, чем изотерма, поскольку с увеличением объема будет уменьшаться температура, что по сравнению с изотермическим процессом является дополнительной причиной, ускоряющей падение давления.

Учитывая уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = \frac{m}{M}RT$, представим уравнение адиабаты в виде

$$pV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{m}{M}RT \cdot V^{\gamma-1} = \text{const},$$

откуда получаем уравнение адиабаты идеального газа в переменных T и V

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (\text{или} \quad VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}) \quad (12.7).$$

Из уравнения (12.7) вытекает, что с увеличением объема V температура T уменьшается – при адиабатном расширении идеальный газ охлаждается. Соответственно, при сжатии – нагревается.

Адиабатные процессы играют важную роль в природе и в технике.

Известно, что в атмосфере верхние слои воздуха холоднее, чем нижние, что, вообще говоря, противоречит явлению конвекции. Это можно объяснить адиабатным расширением воздуха в атмосфере. Огромные массы воздуха, нагреваясь вблизи поверхности Земли, поднимаются вверх, попадают в область пониженного давления и расширяются. В связи с плохой теплопроводностью воздуха теплообменом можно пренебречь, и процесс, следовательно, будет адиабатным. Выполняя работу расширения против внешнего давления, воздух в тропосфере охлаждается, а водяной пар при этом конденсируется.

Адиабатное расширение газа с совершением работы против внешних сил вызывает охлаждение газа. Такое охлаждение лежит в основе процесса получения жидких газов.

Напротив, при адиабатном сжатии газа газ не успевает отдать выделившуюся теплоту и сильно нагревается. Это используется в двигателях Дизеля для воспламенения горючей смеси.

Пример 12.1. Начальная температура горючей смеси в двигателе Дизеля $T_1 = 350$ К. Считая процесс адиабатным с показателем адиабаты для смеси $\gamma = 1,4$ и степенью сжатия смеси 17,5, определить температуру, при которой воспламеняется горючая смесь.

Воспользуемся уравнением адиабаты в форме

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 350 \cdot (17,5)^{0,4} \approx 1100 \text{ К}.$$

§ 13. Работа газа в адиабатном процессе

Применяя первый закон термодинамики к адиабатному процессу, имеем из (12.1, а) после интегрирования

$$A = -\Delta U.$$

Подставляя выражение для внутренней энергии U согласно (11.18), получим выражение для работы газа в адиабатном процессе:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}. \quad (13.1)$$

С помощью уравнения Клапейрона – Менделеева можно также выразить работу через температуры в начале T_1 и в конце T_2 процесса

$$A = \frac{m}{M} R \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1}. \quad (13.2)$$

Наконец, третье выражение для работы можно получить непосредственным интегрированием выражения для элементарной работы:

$$dA = p dV, \quad p V^\gamma = p_1^\gamma V_1^\gamma, \quad p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}, \quad dA = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV,$$

$$A = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

После интегрирования и использования уравнения состояния, получим

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (13.3)$$

Пример 13.1. В цилиндре с подвижным поршнем газ занимает объем $V_1 = 0,25$ л и находится под давлением $p_1 = 100$ кПа. Сначала газ нагревают при постоянном объеме V_1 до некоторого давления p_2 . Затем газ расширяется адиабатно до некоторого объема V_2 . При этом его давление становится $p_3 = 50$ кПа, а температура – первоначальной. Начертить график этого процесса. 1) Определить объем V_2 и давление p_2 . 2) Каковы в этом процессе:

- работа газа;
- изменение внутренней энергии;
- количество теплоты, которое подводится или отводится от газа?

Показатель адиабаты газа $\gamma = 1,4$.

Поскольку процесс происходит с изменением температуры, удобно на pV -диаграмме нарисовать две изотермы. Лежащая правее и выше изотерма соответствует более высокой температуре газа. Исходное состояние обозначим точкой 1, промежуточное – точкой 2, конечное – точкой 3.

А) Изохорное нагревание, участок $1 \rightarrow 2$. Работа $A_{12} = 0$, так как объем газа не изменяется. Тогда из первого закона термодинамики (10.2) следует, что количество теплоты, полученное газом, равно приращению его внутренней энергии :

$$Q_{12} = \Delta U_{12} = \frac{p_2 V_1 - p_1 V_1}{\gamma - 1}. \quad (\text{П. 13.1})$$

Б) Адиабатное расширение, участок $2 \rightarrow 3$. Теплообмен отсутствует, поэтому $Q_{23} = 0$. Тогда из (10.2) следует, что работа газа совершается за счет убыли его внутренней энергии:

$$A_{23} = -\Delta U_{23} = \frac{p_2 V_1 - p_3 V_2}{\gamma - 1}. \quad (\text{П. 13.2})$$

Точки 1 и 3 по условию лежат на одной изотерме. Поэтому

$$p_1 V_1 = p_3 V_2, \quad (\text{П. 13.3})$$

откуда

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_3} = \frac{10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^4} = 5 \cdot 10^{-4} (\text{м}^3) \quad (\text{П. 13.4})$$

Точки 2 и 3 по условию лежат на адиабате. Поэтому давления и объемы связаны между собой соотношениями

$$p_2 V_1^\gamma = p_3 V_2^\gamma. \quad (\text{П. 13.5})$$

Отсюда

$$p_2 = p_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = p_3 \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^\gamma = 5 \cdot 10^4 \left(\frac{10^5}{5 \cdot 10^4} \right)^{1,4} = 5 \cdot 10^4 \cdot 2^{1,4} = 1,32 \cdot 10^5 (\text{Па}). \quad (\text{П. 13.6})$$

Для ответа на второй вопрос задачи вычислим работу на адиабатном участке процесса.

$$A_{23} = \frac{p_2 V_1 - p_3 V_2}{\gamma - 1} = \frac{V_1 (p_2 - p_1)}{\gamma - 1} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} (1,32 - 1) \cdot 10^5}{1,4 - 1} = 20 (\text{Дж}) \quad (\text{П. 13.7})$$

Подстановкой полученных выше результатов (П. 13.1) и (П. 13.2) в формулу для изменения внутренней энергии

$$\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23},$$

можно определить общее изменение внутренней энергии газа. Оно получится равным нулю. Этот вывод можно было получить и проще – начальное и конечное состояния, точки 1 и 3, имеют одинаковую температуру. Откуда сразу следует, что внутренняя энергия газа не изменится.

Наконец, в данном примере количество теплоты Q_{12} , полученное газом в изохорном процессе, должно быть равно работе газа A_{23} при адиабатном расширении

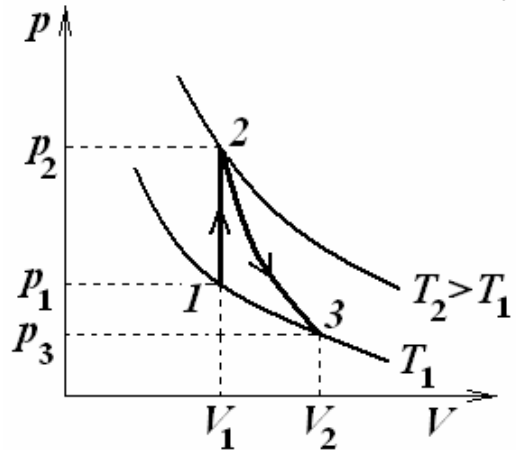


Рис. П.13.1

$$Q_{12} = \frac{p_2 V_1 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = 20 \text{ Дж}.$$

§ 14. Классическая теория теплоемкости идеального газа

Используя введенное в статистической физике понятие числа степеней свободы молекул, можно теоретически рассчитать внутреннюю энергию и вычислить теплоемкости идеальных газов.

Внутреннюю энергию одного моля идеального газа можно представить как произведение средней энергии одной молекулы $\langle \varepsilon \rangle$ на число молекул в одном моле – постоянную Авогадро

$$U = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k N_A T = \frac{i}{2} RT \quad (14.1)$$

Поскольку молярная теплоемкость при постоянном давлении равна производной от внутренней энергии по температуре

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (14.2),$$

получим

$$C_V = \frac{i}{2} R \quad (14.3)$$

Таким образом, молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме есть величина, одинаковая для всех газов, молекулы которых имеют одинаковое число степеней свободы. Аналогичное соотношение получим для молярной теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R \quad (14.4)$$

Из выражений (14.3) и (14.4) находим отношение теплоемкостей для идеальных газов

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (14.5)$$

По формулам (14.3) – (14.5) можно вычислить теплоемкости газов C_V , C_p и их отношение γ :

а) для одноатомных газов $i = 3$

$$C_V = \frac{3}{2} R, C_p = \frac{5}{2} R, \gamma = \frac{5}{3} = 1,67;$$

б) для двухатомных газов $i = 5$

$$C_V = \frac{5}{2} R, C_p = \frac{7}{2} R, \gamma = \frac{7}{5} = 1,40;$$

в) для трех- и более атомных газов $i = 6$

$$C_V = \frac{6}{2} R, C_p = \frac{8}{2} R, \gamma = \frac{8}{6} = 1,33.$$

Полученные значения C_V и C_p для одноатомных и многих двухатомных газов при комнатных температурах хорошо согласуются с экспериментом. Однако у трехатомных газов отклонения от теории становятся систематическими.

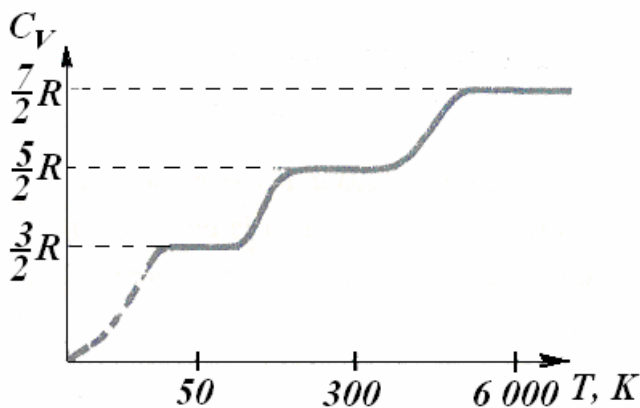


Рис. 26.

По классической теории теплоемкость газов не должна зависеть от температуры. Опыты же показали, что теплоемкости всех веществ с повышением температуры возрастают, а с понижением — уменьшаются. Графически эта зависимость для водорода выражается характерной ступенчатой кривой (рис. 26).

На графике выделяются параллельные оси температур участки постоянной теплоемкости, независимой от температуры. В интервале низких температур теплоемкость

водорода $C_V = \frac{3}{2}R$, в интервале средних температур $C_V = \frac{5}{2}R$, а в интервале

высоких температур $C_V = \frac{7}{2}R$. Выходит, что в интервале низких температур молекулы водорода ведут себя как системы со степенями свободы только поступательного движения, при средних температурах возникают вращательные степени свободы, а при высоких — колебательные.

В соответствии с классической теорией теплоемкость должна быть целой кратной $R/2$, поскольку число степеней свободы может быть только целым. Степень свободы либо есть, либо ее нет. Классическая теория не в состоянии объяснить ход температурной зависимости C_V , даже если предположить, что с повышением температуры постепенно «включаются» степени свободы вращательного и колебательного движений.

Пояснить температурную зависимость теплоемкости дает возможность только квантовая теория.

Следовательно, закон равномерного распределения энергии между всеми степенями свободы молекул лишь приближенно применим для простейших газов при не очень низких температурах.

Пример 14.1. Определить удельные теплоемкости при постоянном объеме c_V и при постоянном давлении c_p неона и водорода, принимая эти газы за идеальные.

Удельную теплоемкость c , т.е. теплоемкость одного килограмма вещества можно получить, разделив молярную теплоемкость C на массу моля M :

$$c = \frac{C}{M}.$$

Молярные теплоемкости молекулярно-кинетическая теория позволяет выразить через число i степеней свободы молекул:

$$C_V = \frac{i}{2}R \text{ и } C_p = \frac{i+2}{2}R,$$

Для неона(одноатомный газ) $i_1 = 3$, $M_1 = 20 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

$$c_{V1} = 624 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}; \quad c_{p1} = 1,04 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

Для водорода (двухатомный газ) $i_2 = 5$, $M_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

$$c_{V2} = 10,4 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}; \quad c_{p2} = 14,6 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

Пример 14.2 . Кислород массой $m = 160$ г нагревают при постоянном давлении от температуры $T_1 = 320$ К до $T_2 = 340$ К. определить количество теплоты, которое поглощает газ, изменение внутренней энергии и работу расширения газа.

Количество теплоты, необходимое для нагревания газа при постоянном давлении:

$$Q = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1).$$

Здесь C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении. Согласно классической теории теплоемкости идеального газа

$$C_p = \frac{i+2}{2}R.$$

Для всех двухатомных газов (в случае жестких молекул) $i = 5$, $C_p = \frac{7}{2}R$; $C_p = 29,09$ Дж/(моль К). $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса кислорода.

Изменение внутренней энергии определим по формуле

$$\Delta U = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1),$$

где C_V – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме. Для всех двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_V = 20,78$ Дж/(моль К).

Работа расширения газа в изобарном процессе

$$A = p\Delta V,$$

где $\Delta V = (V_2 - V_1)$ – изменение объема газа, которое можно определить из уравнения Клапейрона – Менделеева.

Уравнения для начального и конечного состояний:

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1,$$

$$pV_2 = \frac{m}{M} RT_2.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1),$$

поэтому работа газа

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1).$$

Подставив числа, найдем

$$Q = 2,91 \text{ кДж}; \quad \Delta U = 2,08 \text{ кДж}; \quad A = 831 \text{ Дж}.$$

Пример 14.3. Объем аргона, находящегося под давлением $p = 80$ кПа, увеличился от $V_1 = 1$ л до $V_2 = 2$ л. Насколько изменится внутренняя энергия газа, если расширение происходило: а) изобарно; б) адиабатно?

Запишем еще одно выражение для внутренней энергии. Уже было получено, что $U = \frac{m}{M} C_V T$. Подставляя $C_V = \frac{i}{2} R$ и учитывая уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = \frac{m}{M} RT$, получим

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (\text{П 13.1})$$

Изменение внутренней энергии в изобарном процессе (при $p = \text{const}$) будет иметь вид

$$\Delta U = \frac{i}{2} p(V_2 - V_1). \quad (\text{П 13.2})$$

Теперь перейдем к вычислению ΔU для адиабатного процесса. Первый закон термодинамики $Q = \Delta U + A$ для адиабатного процесса ($Q = 0$) запишется в виде

$$0 = \Delta U + A,$$

или

$$\Delta U = -A. \quad (\text{П 13.3})$$

Работа газа в адиабатном процессе

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right], \quad (\text{П 13.4})$$

где γ – показатель адиабаты, равный отношению теплоемкостей:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i}.$$

Для аргона – одноатомного газа – число степеней свободы молекул $i = 3$, поэтому $\gamma = 5/3 = 1,67$.

Изменение внутренней энергии аргона в адиабатном процессе расширения определим из формул (П 13.3) и (П 13.4):

$$\Delta U = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right]. \quad (\text{П 13.5})$$

Последнюю формулу преобразуем с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева $p_1 V_1 = (m/M) RT_1$:

$$\Delta U = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right]. \quad (\text{П 13.6})$$

Подстановка числовых значений дает:

а) для изобарного расширения

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 0,8 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 121 \text{ Дж},$$

б) для адиабатного расширения

$$\Delta U = \frac{0,8 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{(1,67 - 1)} \left[\left(\frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,67 - 1} - 1 \right] = -44,6 \text{ Дж}.$$

§ 15. Обратимые и необратимые процессы. Тепловые машины и их КПД. Второе начало термодинамики

Особое положение термодинамики в физике связано с тем, что любая форма энергии при ее превращении, в конце концов, переходит в энергию тепловых движений. Если, например, в процессе механического движения энергия тела уменьшается из-за действия сил трения, то это происходит потому, что она переходит в тепло – трущиеся тела нагреваются. В тепло переходит и энергия электрического тока, энергия света, энергия химических реакций и т.д. Любой вид энергии в процессе превращений может пройти через многие формы энергии, но конечным результатом всех таких превращений непременно явится энергия тепловая.

Наибольший практический интерес имеет превращение механической энергии в тепловую и обратный процесс получения механической работы за счет тепловой энергии. В свое время, изобретение методов получения механической работы за счет теплоты (паровая машина) явилось началом новой эпохи в истории цивилизации. Наше время является эпохой использования ядерной энергии для получения работы. Но и ядерная энергия в настоящее время превращается в механическую работу не непосредственно, а через посредство опять-таки теплоты.

Первым законом, связывающим механическую и тепловую энергии, является закон сохранения энергии. Этот закон называется первым началом термодинамики.

Прежде, чем перейти к содержанию второго закона термодинамики остановимся на необратимости тепловых процессов.

Обратимым процессом называется такое изменение состояния системы, которое, будучи проведено в обратном направлении возвращает ее в исходное состояние, так чтобы система прошла через те же промежуточные состояния, что и прямом процессе, но в обратной последовательности, а состояние тел не системы осталось неизменным.

Замечательным свойством механических движений является их обратимость. Каково бы ни было механическое движение тела, всегда возможно обратное движение (кроме тех, в которых участвуют силы трения).

Пусть, например, тело брошено в поле тяжести под некоторым углом к горизонту; описав определенную траекторию, оно упадет на землю в некотором месте. (рис. 27).

Если теперь бросить тело из этого места под тем же углом, под которым оно упало и с той же скоростью, то тело опишет ту же траекторию, только в обратном направлении, будет проходить те же точки пространства с теми же скоростями, что и в прямом движении и упадет в первоначальном месте. Если заснять движение брошенного тела, а затем прокрутить заснятое в обратном направлении, то мы увидим истинное обратное движение.

Другой пример – падение упругого шара на упругую горизонтальную поверхность. При подъеме шар проходит через те же промежуточные состояния,

определяемые его координатами и скоростями, что и при падении, но в обратном порядке.

Необратимым термодинамическим процессом называются процесс, не допускающий возможности возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

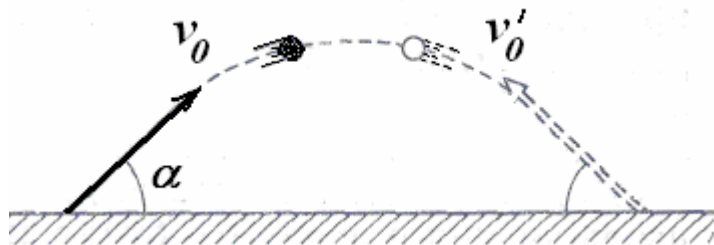


Рис. 27.

Пример необратимого процесса – торможение тела в результате трения. Энергия механического движения расходуется на увеличение энергии теплового движения частиц. Возрастает внутренняя энергия тела и среды. Этот прямой процесс протекает самопроизвольно: для его осу-

ществления не требуется протекания еще каких-либо процессов в окружающих телах. Однако обратный процесс сам по себе идти не может – хаотическое движение не может самопроизвольно вызвать появление упорядоченного движения частиц.

Как правило, процессы в молекулярных системах являются необратимыми. Если снять, например, как капля чернил падает в воду и растекается в сосуде с водой, то при прокручивании съемки в обратном направлении мы увидим процесс, который никогда не происходит.

Если система по каким-либо причинам не находится в состоянии равновесия или выведена из него и после этого предоставлена сама себе (это значит, что она не подвергается внешним воздействиям), то, как показывает опыт, сам собой происходит переход к равновесному состоянию. В состоянии равновесия параметры системы не меняются с течением времени, а давление и температура выравниваются во всем объеме и тоже остаются постоянными.

Но когда равновесие уже установилось, то система не может, как показывает опыт, сама собой возвратиться к первоначальному неравновесному состоянию. Другими словами, все тепловые явления, сопровождающиеся процессами приближения к тепловому равновесию, необратимы.

Так, например, если два соприкасающихся тела обладали вначале разностью температур и были предоставлены самим себе, то, в конце концов, температуры обоих тел выравниваются, но обратный процесс – увеличение разности температур между ними – без внешнего воздействия не происходит.

Столь же необратимым является процесс расширения газа в пустоту. Газ сам по себе распределяется равномерно по всему объему сосуда, и такое состояние соответствует равновесию, но он никогда без постороннего вмешательства не соберется самопроизвольно вновь в одной половине сосуда.

Необратимыми являются все явления переноса: частиц или массы (диффузия), энергии (теплопроводность), импульса (внутреннее трение). Из сказанного ясно, что для достижения обратимости следует по возможности исключить в системе всякие процессы, имеющие характер приближения к тепловому

равновесию. Так, не должно происходить непосредственного перехода тепла от более нагретого к менее нагретому телу и не должно быть трения при движении тел.

Примером процесса в высокой степени обратимого является адиабатное расширение или сжатие газа. Условие теплоизолированности исключает непосредственный обмен теплом с окружающей средой. Достаточная же медленность движения поршня обеспечивает отсутствие необратимых процессов расширения газа в пустоту.

Как известно, результатом произведенной механической работы может явиться в определенных случаях возникновение равного ей количества теплоты. Это значит, что энергия макроскопического движения целиком переходит в энергию микроскопических движений молекул вещества.

Рассмотрим теперь обратный процесс преобразования теплоты в механическую работу. Для того чтобы теплота могла быть использована для получения работы, необходимо, очевидно, каким-то образом отнять от какого-нибудь

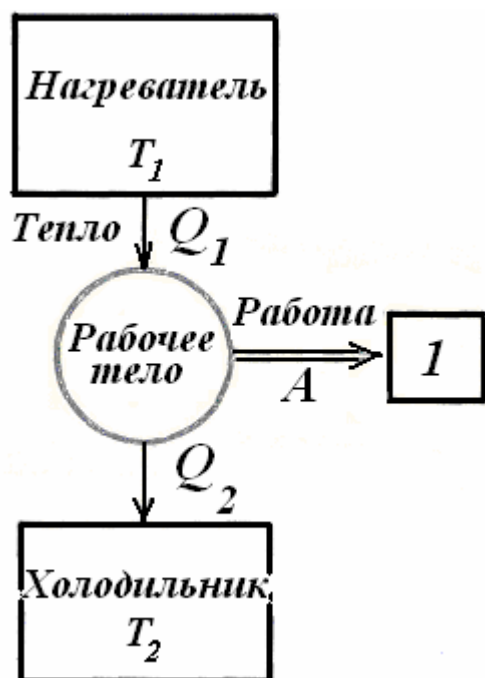


Рис. 28.

тела часть его тепловой энергии. Это можно сделать, например, приведя с ним в соприкосновение другое тело более низкой температуры. Благодаря теплопроводности будет проходить процесс выравнивания температур обоих тел и передача тепла от одного из них к другому.

Однако необратимый процесс теплопроводности сам по себе не сопровождается совершением работы, т.к. при этом процессе нет никакого перемещения тел. Значит, простой обмен теплом двух соприкасающихся тел с различными температурами не может привести к совершению работы. Необходимо третье промежуточное тело, которое принимало бы тепло от более нагретого тела и совершало бы работу перемещения первого тела в пространстве. Его называют поэтому *рабочим телом*.

Более нагретое тело, от которого рабочее тело получает теплоту, называют *нагревателем*, а холодное тело, которому тепло передается, носит название *холодильника*.

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла, называется *тепловой машиной*. Схематически тепловую машину можно представить, как показано на рис. 28.

Будем считать, что рабочее тело, совершив определенные процессы, при которых через его посредство от нагревателя к холодильнику было передано некоторое количество теплоты, а им самим совершена некоторая работа, возвращается в исходное состояние, чтобы снова начать весь процесс. Совокуп-

ность изменений состояния тела, в результате которых состояние восстанавливается, называется круговым процессом или *циклом*.

На p, V -диаграмме цикл изображается замкнутой кривой.

Цикл, который выполняет рабочее тело, например газ, можно разбить на процессы расширения ($1 \rightarrow 2$) и сжатия

($2 \rightarrow 1$) газа (рис. 29). Работа расширения, которая численно равна площади фигуры $1a2V_11$, положительна ($dV > 0$), работа сжатия, которая численно равна площади фигуры $2b1V_1V_22$, отрицательна ($dV < 0$). Работа, которая выполняется за цикл,

$$A = A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 1}$$

определяется заштрихованной площадью, которая охватывается кривой $1a2b1$. Если за цикл выполняется положительная работа $A > 0$, то он называется *прямым* (цикл производится по часовой стрелке).

Для того, чтобы работа, совершаемая за цикл, была положительна, давление (а следовательно, и температура) при расширении должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему телу нужно в ходе расширения сообщать теплоту (Q_1 на рис. 29), а в ходе сжатия отнимать от него теплоту (Q_2 на рис. 29).

Запишем уравнения первого закона термодинамики для расширения и сжатия.

При расширении рабочему телу сообщается количество теплоты Q_1 и тело выполняет работу расширения A_{12} . Внутренняя энергия изменяется на $U_2 - U_1 = \Delta U$.

$$Q_1 = \Delta U + A_{12} \quad (15.1)$$

Затем рабочее тело сжимается, над ним совершается работа A_{21} , которая меньше, чем A_{12} , и от него отбирается количество теплоты Q_2 . Внутренняя энергия изменяется на величину $U_1 - U_2 = -\Delta U$. Работа сжатия обычно выполняется за счет использования части работы, выполненной при расширении рабочего тела, например, за счет кинетической энергии маховика, который начал вращаться при расширении рабочего тела.

$$Q_2 = -\Delta U - A_{21} \quad (15.2)$$

Если уравнения (15.1) и (15.2) сложить, то получим, что работа, совершенная тепловой машиной, равна разности между полученным и отданным количеством теплоты:

$$Q_1 - Q_2 = A_{12} - A_{21} = A.$$

После окончания цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, внутренняя энергия его не изменяется. Поэтому работа цикла может выполняться только за счет внешних источников, которые подводят к телу теплоту.

Цикл с совершением работы использует, по крайней мере, два разных процесса (например, изотермический и изохорный). Таким образом, в тепловой машине превращается в работу только часть полученного от нагревателя тепла

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (15.3)$$

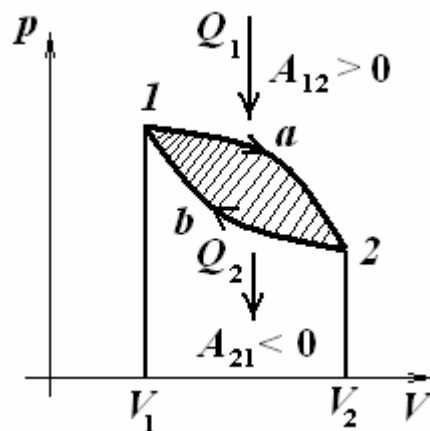


Рис. 29.

Возникает вопрос: не может ли рабочее тело целиком превратить в работу полученное тепло Q_1 ?

Схема такого процесса изображена на рис. 30.

Ответ на такой вопрос дает второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики, как и первый, является обобщением опытных фактов. Он может быть сформулирован в следующем виде:

Невозможно осуществить циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение в работу теплоты, отнятой у какого-нибудь тела, без того, чтобы произошли какие-либо изменения в окружающих телах.

(Формулировка Д.Томсона)

Другими словами, невозможно получить работу за счет систематического охлаждения одного тела без каких-либо изменений во всех других телах.

Таким образом, теплота, отнятая от источника, может быть превращена в работу при непременном условии, что кроме этого превращения должно измениться состояние каких-то других тел. Этими другими телами, в частности, являются холодильники, которым рабочее тело отдает часть полученного тепла.

Значит, возможность получать работу за счет тепла оплачивается, вообще говоря, высокой ценой в виде бесполезно теряемого тепла Q_2 , отдаваемого холодильнику.

Если бы это было не так, то это означало бы, что холодильник не нужен для превращения теплоты в работу. Тогда для получения работы можно было бы воспользоваться такими телами, как вода океана, Земная атмосфера и т.д. от которых можно заимствовать практически неограниченные количества теплоты. Поскольку запасы энергии в морях и океанах, в атмосфере, в Земной коре можно считать неисчерпаемыми, такая машина практически не отличалась бы от вечного двигателя. Описанная гипотетическая тепловая машина, действие которой заключается только в том, что в ней за счет теплоты совершается механическая работа, называется *вечным двигателем второго рода*, в отличие от вечного двигателя первого рода, который бы совершал работу из ничего, без затрат энергии.

КПД тепловой машины, равный отношению произведенной работы за цикл ко всему количеству теплоты, взятой у нагревателя

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (15.4)$$

Для вечного двигателя второго рода $Q_2 = 0$, $\eta = 1$.

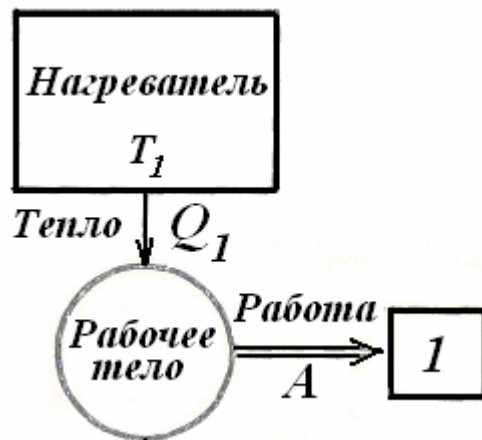


Рис. 30.

Опыт показывает, что *вечный двигатель второго рода неосуществим*. Этот принцип запрета вечного двигателя второго рода также является формулировкой второго закона термодинамики.

Уже отмечалось, что в системе тел, находящихся в тепловом равновесии без внешнего вмешательства никаких процессов происходить не может. Это обстоятельство имеет другой аспект – *невозможно получить работу за счет энергии тел, находящихся в тепловом равновесии*, т.к. работа связана с механическим движением, т.е. с переходом энергии в кинетическую энергию тел.

Второй закон термодинамики устанавливает направление течения процессов, происходящих в природе. Приведем еще одну формулировку второго закона термодинамики:

теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

(Формулировка Клаузиуса).

§ 16. Цикл Карно

Рассмотрим круговой процесс, при помощи которого тепло, отнятое у какого-нибудь тела, можно превратить в работу и притом наилучшим образом, т.е. так, чтобы полученная работа была максимально возможной.

Для этого цикл должен использовать одни только обратимые процессы. Такой обратимый круговой процесс, в котором совершается превращение теплоты в работу, был предложен французским физиком С.Карно. Цикл состоит из последовательно чередующихся двух изотермических и двух адиабатических процессов.

В качестве рабочего тела выберем один моль идеального газа.

Пусть газ первоначально сжат до некоторого давления и находится в кон-

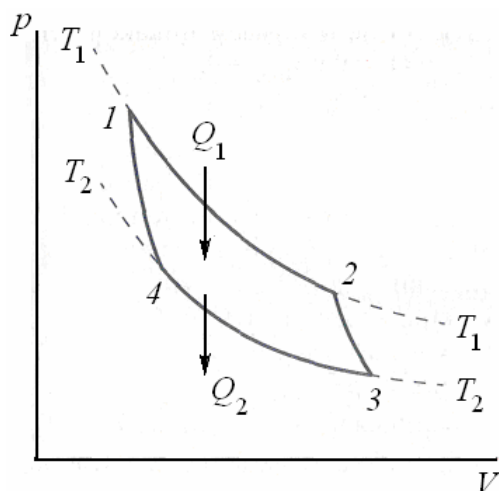


Рис. 31

такте с нагревателем при температуре T_1 (точка 1, рис. 31). Процесс теплопроводности при этом не происходит т.к. нет разности температур. Не происходит и передачи тепла без совершения работы. Предоставим теперь рабочему телу возможность расширяться (участок $1 \rightarrow 2$), не прерывая его контакта с нагревателем. Расширение, следовательно, будет изотермическое. При этом будет совершена работа

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1, \quad (16.1)$$

где Q_1 - количество тепла, отнятое га-

зом от нагревателя.

Полученное рабочим телом тепло нужно передать холодильнику. Эту передачу не следует осуществлять прямым соприкосновением рабочего тела с холодильником, т.к. температура рабочего тела выше температуры холодильника

и передача тепла при контакте не будет сопровождаться совершением полезной работы. Поэтому рабочее тело надо сначала охладить до температуры холодильника, и уже после этого их можно привести в контакт. Для охлаждения рабочего тела отсоединим его от нагревателя, теплоизолируем и подвергнем адиабатному расширению, до тех пор, пока оно не примет температуру холодильника (участок $2 \rightarrow 3$),.

Рабочее тело дополнительно совершает механическую работу

$$A_2 = C_V (T_1 - T_2). \quad (16.2)$$

На этом заканчивается первая половина цикла, во время которой тело совершило полезную работу за счет тепла, полученного от нагревателя.

Теперь необходимо вернуть рабочее тело в исходное состояние. Для этого рабочее тело сжимают, не прерывая его контакта с холодильником, т.е. изотермически (участок $3 \rightarrow 4$),.

Работа изотермического сжатия:

$$A_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = Q_2 \quad (16.3)$$

выделяется в виде тепла и передается холодильнику.

Затем, изолировав рабочее тело от холодильника, его дополнительно сжимают адиабатно (участок $4 \rightarrow 1$), так чтобы оно нагревалось до температуры нагревателя. После этого рабочее тело приводят в контакт с нагревателем, и цикл на этом завершается: рабочее тело находится в исходном состоянии и процесс может быть снова начат.

При адиабатном сжатии тело нагревается за счет внешней работы, совершаемой над ним.

Адиабатные участки цикла не влияют на общий результат, поскольку работы на них равны и противоположны по знаку.

$$A'' = C_V (T_2 - T_1) = -C_V (T_1 - T_2) = -A' \quad (16.4)$$

Полезная работа за цикл

$$A = Q_1 - Q_2$$

КПД цикла

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (16.5)$$

Подставляя значения Q_1 и Q_2 , получим

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (16.6)$$

Т.к. состояния 2 и 3 лежат на одной адиабате, то параметры газа связаны уравнением Пуассона

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (16.7)$$

То же имеет место для состояний, описываемых точками 4 и 1

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (16.8)$$

Разделив уравнение (16.7) на уравнение (16.8) и извлекая корень $\gamma - 1$ степени получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (16.9)$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (16.10)$$

Как видно из (16.10), КПД тепловой машины даже в идеальном случае полностью обратимого цикла всегда меньше единицы и зависит от соотношения между температурами нагревателя и холодильника. В цикле Карно – наилучшей из мыслимых тепловых машин – были обеспечены все условия для использования тепловой энергии. Поэтому более высокий КПД, чем в цикле Карно, получить принципиально нельзя.

КПД реальной тепловой машины всегда меньше КПД цикла Карно из-за неизбежно происходящих в ней необратимых процессов.

Температурой T_2 является обычно температура окружающего воздуха, так что она не может быть понижена. Поэтому для уменьшения доли бесполезно теряемого тепла в технике стремятся добиться работы двигателя по возможности при более высокой температуре нагревателя T_1 . В частности, современные паровые турбины работают на перегретом паре при температурах 900 – 950 К при давлениях 100-200 атмосфер.

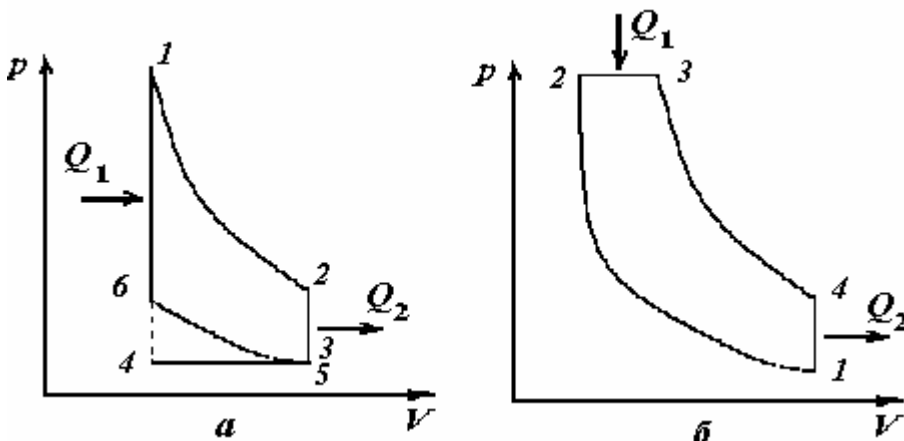
Пример 16.1. В водо-водяном ядерном реакторе ВВЭР перегретый водяной пар генерируется в активной зоне реактора и направляется в турбину. При давлениях 12– 60 атм температура пара составляет 330 °С. Отработанный пар направляется в озеро-отстойник при температуре около 20 °С. Каков максимально возможный термический КПД атомной электростанции?

Воспользуемся формулой (16.10), предварительно перейдя от шкалы Цельсия к шкале Кельвина.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(273 + 330) - (273 + 20)}{(273 + 330)} = 51,4\%.$$

Конечно, реальный КПД станции гораздо ниже.

Пример 16.2. Для иллюстрации реальных технических циклов приведем цикл четырехтактного двигателя внутреннего сгорания – цикл Отто (рис. П. 16.1, а), состоящий из изобары, двух изохор и двух адиабат.



КПД цикла равен

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}$$

Рис. П.16.1

Отношение V_2/V_1 называется степенью сжатия. Чем больше степень сжатия, тем больше КПД.

На рис. П. 16.1, б изображен цикл Дизеля, состоящий из двух адиабат, изохоры и изобары. КПД цикла

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma - 1}{\gamma \left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}.$$

На всех стадиях рассмотренного цикла Карно процесса нигде не допускается соприкосновение тел с различными температурами и, таким образом, избегается возникновения необратимого процесса теплопроводности. Весь цикл проводится, следовательно, обратимым путем.

Если обратить цикл Карно, то полученное устройство (*холодильная машина*) будет за счет работы внешних сил отбирать теплоту у более холодного тела и передавать его более нагретому. (Для описания работы холодильной машины нужно на рис. 28,а все стрелки повернуть в обратную сторону). Эффективность холодильной машины принято характеризовать *холодильным коэффициентом*

$$\eta_x = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}, \quad (16.11)$$

где Q_2 – количество теплоты, отобранное у более холодного тела, A – затрачиваемая на это работа, Q_1 – количество теплоты, отданное более нагретому телу.

Если холодильная установка работает по обратимому обратному циклу Карно, то

$$\eta_x = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (16.12)$$

Отметим, что в отличие от традиционного понятия КПД, холодильный коэффициент может быть больше единицы, что, конечно, не нарушает закон сохранения энергии.

Пример 16.3. Мотор домашнего холодильника потребляет мощность 200 Вт. Полагая, что холодильник работает по обратному циклу Карно, определить количество теплоты, поступающее в комнату в секунду. Считать, что в камере холодильника поддерживается температура -5°C , а температура окружающего воздуха в комнате 23°C .

Из формул (16.11) и (16.12) для холодильного коэффициента холодильника имеем

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{Q_1 - A}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

$$Q_1 = A \frac{T_1}{T_1 - T_2} = Nt \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 200 \frac{296}{296 - 268} = 2114 \text{ Дж.}$$

Таким образом, домашний холодильник неплохо обогревает комнату – как печь мощностью примерно 2 кВт! Следует, правда, заметить, что в холодильнике основная передача тепла основана не на цикле Карно, а на фазовых переходах — испарении и конденсации.

§ 17. Энтропия

Понятие энтропии было введено в термодинамику немецким физиком Р. Клаузиусом. *Энтропией* S называется функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества тепла, сообщенного системе, к абсолютной температуре системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (17.1)$$

По знаку изменения энтропии системы можно судить о направлении теплообмена. Если система получает тепло ($\delta Q > 0$), то ее энтропия возрастает, $dS > 0$, если отдает ($\delta Q < 0$), – энтропия убывает, $dS < 0$. Из формулы (17.1) следует, что энтропия измеряется в единицах теплоемкости.

Энтропия системы может быть определена только с точностью до прибавления постоянного слагаемого. Поскольку в соотношения обычно входит изменение энтропии, нахождение постоянной интегрирования оказывается ненужным. Физический смысл имеет не сама энтропия, а разность энтропий.

Изменение энтропии в обратимом процессе, переводящем систему из состояния 1 в состояние 2 соотношению (1) записывается в интегральной форме

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (17.2)$$

Если количество тепла δQ сообщается системе в ходе *необратимого процесса*, энтропия возрастает. Вместо формулы (17.1) можно записать

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (17.3)$$

где знак равенства относится к обратимым, знак неравенства – к необратимым процессам.

Если соединить формулу для энтропии (17.1) с первым началом термодинамики $\delta Q = dU + pdV$, то для обратимых процессов получим так называемое *основное уравнение термодинамики*

$$TdS = dU + pdV. \quad (17.4)$$

Вычислим *изменение энтропии идеального газа*. Пусть начальное и конечное состояния газа определяются параметрами p_1, V_1 и p_2, V_2 .

С учетом того, что $dU = \frac{m}{M} C_v dT$ и $pV = \frac{m}{M} RT$, имеем

$$dS = \frac{m}{M} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}. \quad (17.5)$$

Прологарифмировав уравнение состояния $pV = \frac{m}{M}RT$ и взяв дифференциал логарифма, получим соотношение

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}. \quad (17.6)$$

С учетом уравнения $C_p = C_v + R$, формуле (17.5) придадим вид

$$dS = \frac{m}{M}C_p \frac{dV}{V} + \frac{m}{M}C_v \frac{dp}{p}. \quad (17.7)$$

Интегрируя последнее выражение от состояния 1 до состояния 2, получим

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \right). \quad (17.8)$$

Если начальное состояние газа описывается параметрами V_1, T_1 , а конечное состояние – V_2, T_2 , то изменение энтропии идеального газа описывается формулой

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (17.9)$$

Наиболее важной особенностью энтропии является ее поведение при необратимом процессе.

Пример 17.1. Найдем изменение энтропии при расширении идеального газа в пустоту – явно необратимом процессе. Пусть в одном из двух теплоизолированных сосудов, соединенных трубкой с закрытым вентилем, находится некоторая масса m идеального газа, а в другом сосуде – вакуум (рис. П. 17.1). Объемы сосудов V_1 и V_2 .

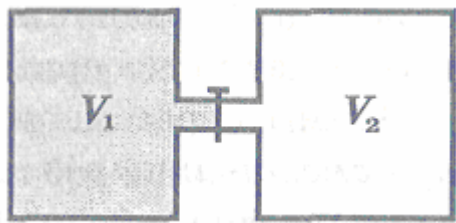


Рис. П 17.1

После открывания вентиля газ заполняет оба сосуда и приходит в состояние термодинамического равновесия. При этом процесс проходит без теплообмена ($\Delta Q = 0$) и без совершения работы ($A = 0$). Значит, по первому началу термодинамики $\Delta U = 0$, т. е. конечная температура равна начальной. Это позволяет провести расчет приращения энтропии по обратимому изотермическому процессу:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}. \quad (\text{П } 17.1)$$

Под знаком логарифма стоит величина, всегда большая единицы. Поэтому $\Delta S > 0$, т.е. энтропия при расширении идеального газа в пустоту увеличилась.

Аналогично можно показать увеличение энтропии при теплопередаче, при взаимной диффузии газов и т.д. Таким образом, для любых процессов общим законом природы является закон возрастания энтропии в необратимых процессах в замкнутых системах.

Если замкнутая (т.е. теплоизолированная) система в некоторый момент времени находится в неравновесном состоянии, то процессы, протекающие в ней, приводят к возрастанию энтропии,

Принцип возрастания энтропии замкнутых систем представляет еще одну формулировку второго начала термодинамики.

Величина возрастания энтропии в замкнутой системе может служить мерой необратимости процессов. В предельном случае, когда процессы имеют обратимый характер, энтропия замкнутой системы остается постоянной.

Если процесс происходит вдоль адиабаты, то энтропия системы не меняется ($\delta Q = 0$ и $S = \text{const}$). Значит, адиабаты – это одновременно и *изоэнтропы*.

Все самопроизвольно протекающие в природе процессы – от теплообмена до химических реакций – протекают так, что энтропия возрастает. Необходимо специальное взаимодействие с окружающей средой, чтобы препятствовать возрастанию энтропии. Примером могут служить живые существа.

Именно потому, что энергия обладает свойством сохраняться в замкнутой системе, она не может служить функцией, показывающей, в каком направлении идут процессы. В замкнутой системе энергия в начале и в конце одна и та же. Энтропия же, в естественно идущих процессах всегда возрастающая, позволяет судить, какое направление процесса возможно и какое нет, какое состояние является начальным и какое конечным.

Рост энтропии в любом процессе продолжается не беспредельно, а лишь до определенного **максимального значения**, которое соответствует **состоянию равновесия**. После того, как оно достигнуто, какие бы то ни было изменения в состоянии без внешнего воздействия идти не могут.

Пример 17.2. Определить изменение ΔS энтропии при изотермическом расширении азота массой $m = 10$ г, если давление газа уменьшилось от $p_1 = 1,1$ МПа до $p_2 = 50$ кПа.

Для изотермического процесса в выражении для приращения энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

температуру как постоянную величину можно вынести за знак интеграла

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}, \quad (\text{П } 17.2)$$

т.е. изменение энтропии равно отношению сообщенной газу теплоты к абсолютной температуре.

В соответствии с первым законом термодинамики, количество теплоты, которое получил газ, равно сумме приращения внутренней энергии и совершаемой системой работы

$$Q = \Delta U + A.$$

Для изотермического процесса $\Delta U = 0$, поэтому $Q = A$. Работа A газа в изотермическом процессе

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{П } 17.3)$$

Подставляя (П 17.3) в (П 17.2), найдем искомое изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{П } 17.4)$$

Вычисляя, найдем

$$\Delta S = 9,17 \text{ Дж/К.}$$

§ 18. Статистический смысл второго начала термодинамики

Рассмотрим содержание второго начала термодинамики с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Будем называть состояние системы, заданное с помощью макроскопических параметров – объема, давления, температуры, числа молей – ее **макросостоянием**.

Состояние системы, которое можно задать, описав состояние каждой из входящих в состав системы молекул, назовем **микросостоянием**.

Если система находится в равновесии, то ее параметры будут постоянными, а макросостояние – не изменяющимся. Вместе с тем молекулы все время перемещаются, сталкиваются, меняют свою скорость. Поэтому микросостояние системы все время изменяется. Ясно, что одному и тому же макросостоянию может соответствовать множество различных микросостояний.

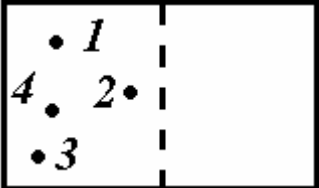
*Число различных равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует данное макросостояние, называется **статистическим весом** макросостояния и обозначается буквой Ω .*

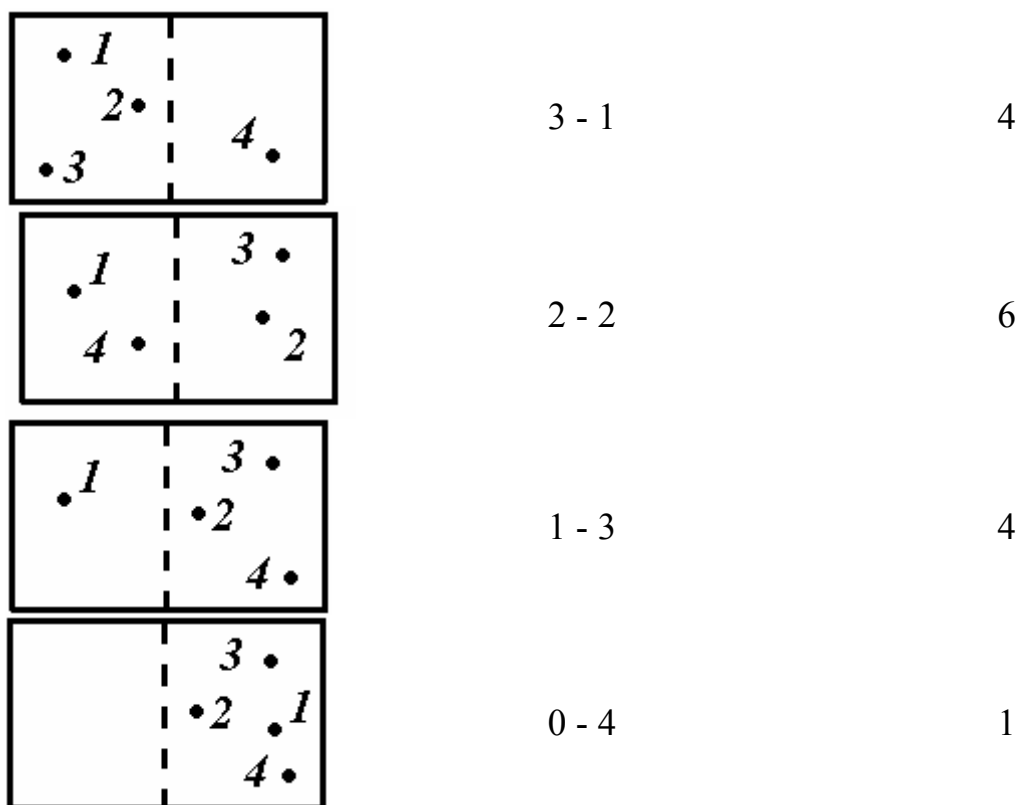
Поясним это примером. Представим себе сосуд, мысленно разделенный на две половины, и пусть в нем находится, например, 4 молекулы. Молекулы могут хаотически перемещаться и, располагаясь тем или иным порядком, создавать определенные макросостояния. Каждой из молекул мы припишем определенный номер – 1, 2, 3, 4, по которому их можно отличать друг от друга.

Под макросостояниями будем понимать различные способы размещения молекул в обеих половинах. Например, в левой половине сосуда может находиться одна молекула (любая), а в правой половине – три молекулы. Назовем это состоянием 1 – 3. Такое макросостояние реализуется четырьмя способами (микросостояниями) – в левой половине может побывать каждая из четырех молекул.

Нетрудно, например, видеть, что только одно размещение создает такое состояние, при котором в правой части сосуда вовсе нет ни одной молекулы.

Все возможные распределения четырех молекул по половинам сосуда приведены в таблице 18.1. Определить статистические веса в этом простейшем случае можно простым подсчетом.

		Таблица 18.1	
		Макросо- стояние	Число способов (статистический вес Ω)
	4 - 0	1	



Наибольшим числом способов – шестью – осуществляется состояние, при котором слева и справа по две молекулы, т.е. равномерное распределение молекул. Статистический вес этого макросостояния максимальный.

Пусть вначале все четыре молекулы находились в левой половине сосуда. С течением времени, двигаясь беспорядочно, некоторые из молекул окажутся в правой половине. Это будет означать, что газ расширился. Возможно ли, чтобы все молекулы снова сами по себе за счет хаотического движения собрались снова в левой половине? Это означало бы, что газ сначала расширился, а затем самопроизвольно сжался, т.е. процесс расширения будет обратимым. Такое возможно в одном из 16 размещений – вероятность достаточно велика.

Однако так обстоит дело только при очень малом числе молекул. Можно показать, что если в сосуде имеется N молекул, и они нумерованы, то между двумя половинами сосуда их можно распределить 2^N способами. Из этого общего числа различных размещений, при которых в одной половине (например, в левой) находится n молекул, а в другой ($N - n$) молекул, число Z размещений определяется равенством

$$Z = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (\text{при этом считается, что } 0! = 1). \quad (18.1)$$

Уже для $N = 10$ молекул число их возможных размещений составит 1024, и газ может снова собраться в одну половину сосуда только в одном из 1024 случаев. Это уже гораздо меньшая вероятность, чем в случае четырех молекул.

В действительности число молекул газа не просто очень большое, оно фантастически огромно – при нормальных условиях в 1 см^3 содержится $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул. Ясно, что вероятность того, что после расширения газа в пустоту он самопроизвольно сожмется в одной половине сосуда, настолько ма-

ла, что это событие практически неосуществимо (хотя и не запрещено законами механики).

Таким образом, процесс расширения газа в пустоту является необратимым в том смысле, что его протекание в обратном направлении практически невероятно.

Вместе с тем, значение Z будет наибольшим при $n = N/2$, т.е. наибольшим числом способов осуществляется равномерное распределение молекул в объеме сосуда.

На опыте установлено, что если система первоначально не находилась в состоянии равновесия и была предоставлена самой себе, то сам по себе произойдет переход к равновесному состоянию. Если полагать, что все состояния равновероятны, то это означает, что предоставленная самой себе макросистема стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным – равновесным. В этом суть необратимости. В принципе, обратный процесс возможен, но вероятность его ничтожно мала.

Можно прийти к заключению, что второй закон термодинамики является статистическим, т.е. **наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание**.

Обращает на себя внимание сходство поведения обеих величин – энтропии и статистического веса: обе они растут при переходе к равновесию. Связь энтропии со статистическим весом установлена Л. Больцманом, постулировавшим, что энтропия пропорциональна логарифму статистического веса:

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (18.2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, Ω – число распределений молекул по энергиям и по пространству, которыми может осуществляться данное макросостояние.

Легко видеть, что любое упорядочение в системе приводит к уменьшению статистического веса, так как упорядоченное состояние можно получить меньшим числом способов, чем полностью хаотическое, беспорядочное. Поэтому энтропия является количественной мерой отсутствия упорядоченности в данной системе, или другими словами, *энтропия – мера молекулярного беспорядка*.

Пример 18.1. Как изменяется энтропия идеального газа при его:

- а) изохорном нагревании;
- б) изотермическом расширении;
- в) адиабатном расширении?

Какое статистическое толкование можно дать этим процессам?

Статистическая физика связывает энтропию с вероятностью осуществления данного макроскопического состояния системы. Энтропия определяется через логарифм статистического веса Ω :

$$S = k \ln \Omega (\varepsilon, N),$$

Как было отмечено, энтропия S характеризует степень беспорядка в макросистеме – состояниям с большим беспорядком отвечает больший статистический вес Ω , чем у более упорядоченного состояния.

Характеризуя степень беспорядка, необходимо учитывать как разброс молекул по скоростям (энергиям), так и по пространству. С повышением температуры молекулы больше

разбросаны по скоростям, следовательно, беспорядок становится больше. С увеличением объема пространственный беспорядок также растет и, наоборот, с уменьшением объема – уменьшается. В каждом случае необходимо оценивать, какой из двух процессов превалирует.

а). Энтропия возрастает. Сообщение системе теплоты приводит к повышению температуры, усилению хаотического движения молекул, увеличению степени беспорядка в системе, увеличению средней энергии молекул и поэтому к возрастанию числа Ω возможных энергетических состояний. А это означает по определению ($S = k \ln \Omega$) возрастание энтропии.

б) Температура остается постоянной, однако с увеличением объема увеличивается пространственный беспорядок – количество мест, которые могут занимать молекулы, число которых неизменно. Следовательно, увеличивается количество разнообразных возможностей размещения на этих местах, т.е. количество микросостояний Ω . По определению ($S = k \ln \Omega$) энтропия растет.

в) Энтропия не изменяется. При адиабатном расширении газа за счет увеличения объема (см. ответ п. б) энтропия возрастает. Но за счет уменьшения температуры, которое при этом происходит, энтропия уменьшается (см. ответ п. а). Эти две тенденции полностью компенсируют друг друга.

§ 19. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Мы определили идеальный газ как газ, состоящий из молекул, не взаимодействующий между собой, а сами молекулы мы при этом считали материальными точками, т.е. мы пренебрегаем их размерами и объемом.

Отсутствие взаимодействия между молекулами означает, что на молекулы в промежутках между столкновениями не действуют какие-либо силы, что они движутся свободно. Между тем, при столкновениях молекул между собой, они изменяют свою скорость, что очевидно, невозможно без действия силы. Следовательно, межмолекулярные силы существуют, но они становятся заметными только при столкновениях, когда расстояния между молекулами очень малы.

Отсутствие объема у молекул означает, что объем сосуда весь целиком доступен для движения каждой молекулы, т.к. все прочие молекулы, будучи точками, не занимают объема. Мы знаем, что молекулы действительно имеют определенные размеры. Радиус молекул большинства газов $\sim 0,1$ нм. Для объема одной молекулы получается $4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. В одном кубическом метре газа при нормальных условиях содержится $2,68 \cdot 10^{25}$ молекул. Их суммарный собственный объем составляет $4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^3 \approx 10^{-4} \text{ м}^3$. Таким образом, на долю молекул приходится только одна десятитысячная часть всего объема газа.

Оба допущения, положенные в основу теории идеального газа являются приближенными. Уравнение Клапейрона-Менделеева так же является приближенными. Оно справедливо только при достаточно малых давлениях. При повышении давления наблюдаются отклонения от таких газовых законов, как законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, являющихся прямыми следствиями уравнения состояния Клапейрона-Менделеева.

Пример 19.1. Приведем для сравнения опытные и рассчитанные по уравнению Клапейрона-Менделеева значения объема, занимаемого одним моле углекислого газа при температуре 320 К и различных давлениях..

Таблица 19.1

Давление, атм	Объем, л	
	Опытные данные	По уравнению Клапейрона-Менделеева
1	26,2	26,3
10	2,52	2,63
40	0,54	0,66
100	0,098	0,26

Как видно из приведенных данных, уже при давлениях в несколько десятков атмосфер наблюдаются заметные отклонения от законов идеального газа, а при давлении 100 атм уравнение Клапейрона-Менделеева совершенно неприменимо.

Опыт, таким образом, показывает, что реальные газы значительно отличаются по своим свойствам от идеальных.

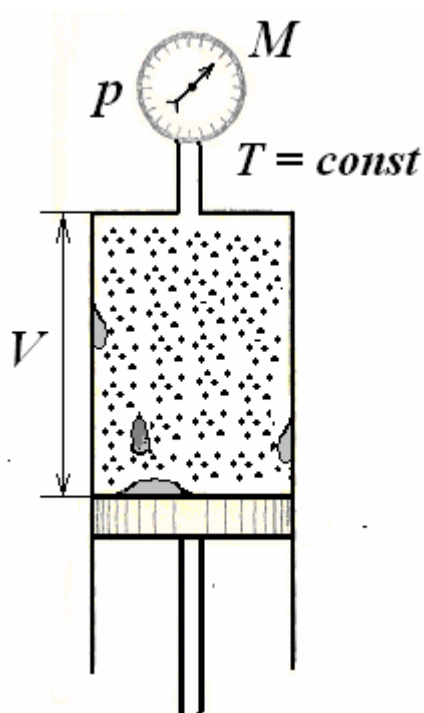


Рис. 32.

Несоответствие данных опыта о зависимости объема газа от давления уравнению состояния идеального газа носит не только количественный характер, но с ним связаны важные качественные изменения.

Известно, что при определенных значениях давления и температуры газы конденсируются, т.е. переходят в жидкое состояние. Такое явление ни в какой мере не следует из уравнения состояния идеального газа. Этот процесс можно исследовать экспериментально в следующей установке.

Пусть исследуемый газ помещен в сосуд, закрытый подвижным поршнем (рис. 32). Будем поддерживать его температуру постоянной, но ниже характерной для каждого газа значения. Процесс сжатия удобно графически изобразить изотермой.

По оси ординат будем откладывать давление, измеряемое манометром, по оси абсцисс – молярный объем газа p

(или удельный объем).

По мере подъема поршня и, значит, уменьшения объема давление непрерывно растет, сначала обратно пропорционально объему (AB). Так продолжается до тех пор, пока объем не уменьшится до V_1 (рис. 33).

Дальнейшее уменьшение объема до значения V_2 не вызывает изменения давления. Как раз в это время можно заметить, что на поверхности поршня и на стенках сосуда появляются

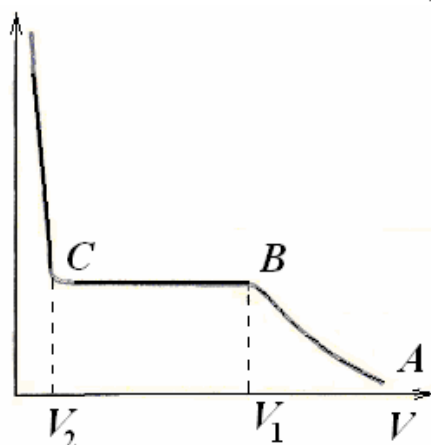


Рис. 33.

капельки жидкости. Дальнейшее продвижение поршня вверх сопровождается увеличением количества жидкости над поршнем и уменьшением количества газа. Давление остается постоянным, пока весь объем не окажется заполненным жидкостью. V_2 – объем жидкости.

Если продолжать и после этого поднимать поршень, т.е. сжимать уже жидкость, то давление резко увеличится – жидкости мало сжимаемы.

При давлениях и объемах, соответствующих участку BC часть объема занята жидкостью, другая часть – газом, который в этом случае называется насыщенным паром. Ордината, соответствующая участку BC , определяет давление насыщенного пара.

Повторим этот опыт при других температурах и получим семейство экспериментальных изотерм (рис.34).

С повышением температуры горизонтальные линии – изобары насыщающих паров, соответствующих двухфазному состоянию, становятся все короче. Это связано с тем, что при повышении температуры удельный объем насыщающих паров становится меньше и точка B передвигается влево. С другой стороны, удельный объем жидкости растет, точка C перемещается вправо. При некоторой температуре обе точки сливаются, и тогда исчезает разница между жидким и газообразным состояниями.

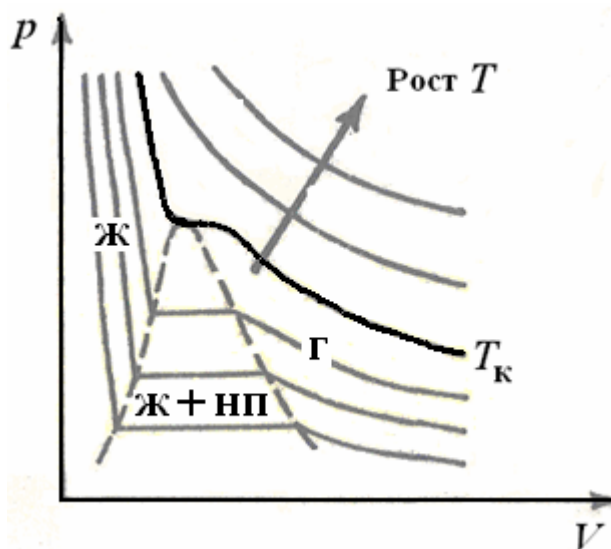


Рис. 34

Это состояние называется *критическим* и та температура, при которой оно наступает, – *критической температурой* $T_{кр}$. Если на различных изотермах соединить все точки, при которых начинается процесс кипения и конденсации, то получится область, очерченная пунктиром. Эта пунктирная линия разделяет pV -диаграмму на три области.

Справа от очерченной области – газ, однофазное состояние. Слева жидкость – тоже однофазное состояние. Внутри очерченной области двухфазная система – жидкость плюс насыщенный пар. Выше критической изотермы опять находится однофазная область. Выше критической температуры $T_{кр}$ вещество может быть только однородным при любом сжатии. Критической температуре $T_{кр}$ соответствуют определенные значения критического объема $V_{кр}$ и критического давления $p_{кр}$.

Существует ряд приближенных уравнений, описывающих поведение реальных газов. Простейшее из них было предложено голландским физиком Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение вносит поправки в уравнение состояния идеального газа $pV = RT$. Для одного моля реального газа оно имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (19.1)$$

Здесь a и b – экспериментальные постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения и учитывающие отклонение свойств реального газа от свойств идеального.

Наличие у молекул собственного объема приводит к тому, что часть объема сосуда становится недоступной для движения молекул. Эту часть объема характеризует поправка b . Она учитывает и отталкивание молекул на близких расстояниях.

Поправка a/V^2 имеет размерность давления, она характеризует добавку к внешнему давлению и учитывает притяжение молекул в результате межмолекулярного взаимодействия. Из-за притяжения молекул друг к другу газ сжимает сам себя.



Рис. 35.

Силы притяжения, называемые *силами Ван-дер-Ваальса*, действуют между молекулами при сравнительно больших расстояниях.

По природе эти силы являются электрическими и обусловлены тем, что атомы и молекулы содержат электрически заряженные частицы.

Слабые силы притяжения возникают из-за того, что хотя молекулы в целом нейтральны, электрические заряды в них разделены и могут смещаться относительно друг друга (рис. 35). В электрическом отношении молекула превращается в диполь, т.е. два разноименных одинаковых по абсолютному значению, расположенных на близком расстоянии друг от друга заряда. На малых расстояниях (порядка размеров самих молекул) силы притяжения переходят в силы отталкивания.

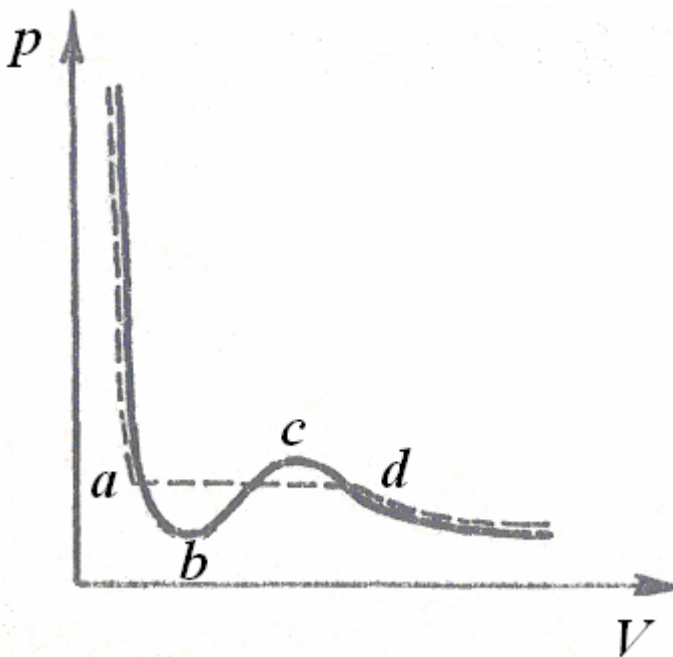


Рис. 36.

Универсальной формулы, описывающей зависимость сил Ван-дер-Ваальса от расстояния, не существует, так как в молекулах содержится по многу заряженных частиц. Расчет показывает, что сила Ван-дер-Ваальса убывает с расстоянием очень быстро – в большинстве случаев прямо пропорционально расстоянию между молекулами в седьмой степени.

Построенный в соответствии с уравнением Ван-дер-Ваальса график зависимости давления газа от занимаемого им объема при постоянной температуре (изотерма Ван-дер-Ваальса) показан на рис. 36 сплошной линией. Одновремен-

но пунктиром дана экспериментальная изотерма для того же газа. Из рисунка видно, что изотерма Ван-дер –Ваальса удовлетворительно совпадает с опытными данными, за исключением участка $abcd$.

Участок резкого роста кривой левее точки a на опыте отвечает жидкости. Участок ad соответствует конденсации газа, т.е. его переходу в жидкое состояние. При этом давление газа над поверхностью жидкости равно давлению насыщенного пара и остается постоянным. Состояния, соответствующие участкам ab – перегретой жидкости– и cd – пересыщенного пара– в принципе могут быть реализованы. Состояния, соответствующие участку bc , не могут существовать, т.к. в природе не существует такие вещества, которые при росте давления увеличивали бы свой объем.

Контрольные вопросы

1. Каков молекулярный механизм передачи теплоты от горячего тела к холодному телу?
2. Какое состояние термодинамической системы определяется как равновесное?
3. Каково минимальное число параметров, характеризующих состояние теплового равновесия?
4. Можно ли говорить о количестве тепла, содержащегося в теле?
5. Как определить работу сил давления на pV -диаграмме?
6. Почему работа газа зависит от вида процесса изменения объема?
7. Система совершила круговой процесс, в результате которого была выполнена некоторая работа. Как изменилась при этом внутренняя энергия?
8. Обогреватель нагревает воздух в комнате, и его температура растет. Изменится ли при этом внутренняя энергия воздуха в комнате?
9. Что означает фраза «адиабатный процесс протекает достаточно быстро»? Чем определяется «достаточная быстрота» процесса?
10. Какой из приведенных процессов является обратимым: изохорный, изобарный, изотермический, адиабатный?
11. При изотермическом расширении идеального газа вся теплота, полученная газом, целиком затрачивается на совершение работы. Не нарушается ли при этом второй закон термодинамики?
12. Каким является изменение энтропии в системе, совершающей замкнутый процесс?
13. Чем обусловлена максимальность КПД обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно?
14. Перечислите основные свойства энтропии.
15. Как изменяется энтропия изолированной системы при увеличении объема? При повышении температуры?
16. Как изменяется энтропия двух тел при теплообмене между ними?
17. Как изменяется энтропия идеального газа при его изохорном нагревании? При изотермическом расширении? При адиабатном расширении? При адиабатном расширении газа в вакуум? Какое статистическое толкование можно дать этим процессам?
18. Как связаны термодинамическая вероятность состояния и состояние равновесия системы?
19. Исходя из того, что изменение энтропии в цикле равно нулю, доказать, что КПД теплового двигателя меньше единицы.
20. Какими являются силы взаимодействия между молекулами – гравитационными или электрическими? Являются ли эти силы силами притяжения или отталкивания?

Глава 3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Если первоначально газ не находится в состоянии равновесия (например, разные части газа имеют разные температуры или концентрации молекул) и предоставлен самому себе, то как показывает опыт сам по себе происходит переход газа в равновесное состояние.

Беспорядочное тепловое движение молекул, непрерывные столкновения между ними приводят к тому, что температуры или концентрации стремятся выровняться.

Это сопровождается передачей (переносом) от одной части газа к другой массы (диффузия), импульса (вязкость или внутреннее трение) и внутренней энергии (теплопроводность).

Такие процессы называются *явлениями переноса*.

§ 20. Диффузия

Диффузию определяют как взаимное проникновение и перемешивание молекул двух соприкасающихся газов (а также жидкостей и твердых тел) вследствие их теплового движения.

Пусть к газу, занимающему некоторый объем, добавлена примесь другого газа. При одинаковых во всем объеме давлении и температуре концентрация n_1 примеси в одной части объема будет больше, чем в остальных частях (рис. 37). Для простоты положим, что концентрация n_1 изменяется только в одном направлении, например, вдоль оси x . Быстрота этого изменения характеризуется производной $\frac{dn}{dx}$.

Как показывает опыт, через некоторое время примесь распространится по всему объему и смесь газов станет однородной.

Такое выравнивание концентраций происходит благодаря тепловому движению молекул.

Расположим перпендикулярно оси x воображаемую площадку S . За счет теплового движения через площадку S проходят молекулы как слева направо, так и справа налево.

Однако число молекул примеси, проходящих через площадку S слева направо, превышает число этих молекул, проходящих справа налево. При этом такое же количество молекул основного газа переходит через площадку S в обратном направлении, т.е. суммарное число молекул обеих компонент в единице объема (концентрация) остается одинаковым. В итоге тепловое движение приводит к направленному переносу молекул примеси. Таким образом, происходит *про-*

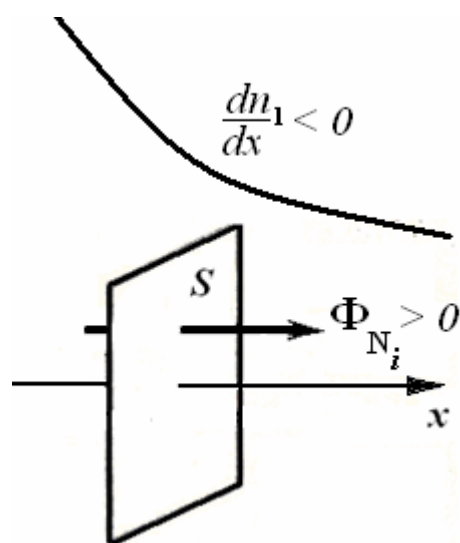


Рис. 37.

цесс выравнивания концентрации газовых молекул – диффузия.

Интенсивность процесса диффузии характеризуется потоком молекул примеси.

Потоком какой-либо величины (частиц, массы, энергии и т.п.) называется количество этой величины, проходящее в единицу времени через некоторую воображаемую поверхность.

Опытным путем установлено, что диффузионный поток молекул пропорционален градиенту концентрации, взятому с обратным знаком (закон Фика).

Градиентом какой-нибудь скалярной величины, зависящей от координат, называется вектор, характеризующий быстроту изменения этой величины в пространстве. Этот вектор направлен в сторону наиболее быстрого возрастания величины. Если скалярная величина изменяется только вдоль какого-нибудь одного направления, например оси x , то численное значение градиента равно просто производной

$$(\text{grad} \cdot n_1)_x = \frac{dn_1}{dx}. \quad (20.1)$$

Согласно закону Фика поток молекул

$$\Phi_{N_1} = -D \frac{dn_1}{dx} S. \quad (20.2)$$

Знак минус в формуле (20.2) указывает, что перенос молекул примеси происходит в направлении убывания концентрации. Коэффициент D называется *коэффициентом диффузии*. Коэффициент диффузии измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$. Типичное значение коэффициента диффузии газов при нормальных условиях $D \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ (медленнее происходит диффузия в жидкостях, например, для поваренной соли в воде $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, еще медленнее – в твердых телах, например, для золота в свинце $D \sim 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

Молекулярно-кинетическая теория дает для коэффициента диффузии значение

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle. \quad (20.3)$$

Таким образом, коэффициент диффузии определяется средней длиной свободного пробега λ и средней арифметической скоростью $\langle v \rangle$ теплового движения молекул.

Если параметры системы в некотором процессе с течением времени изменяются, процесс называется *нестационарным*. В *стационарном* процессе величины, характеризующие систему, не изменяются со временем.

Диффузия – процесс необратимый и, как правило, нестационарный, поскольку со временем происходит выравнивание разностей концентраций. Если искусственно поддерживать разности концентраций, то можно создать стационарную диффузию.

Несмотря на то, что диффузия происходит благодаря тепловому движению молекул с довольно большими скоростями (для молекул воздуха при комнатной температуре средняя скорость молекул примерно 500 м/с, а для молекул водорода 1800 м/с), диффузионное перемешивание в газах является медленным

процессом. Причина несоответствия состоит в том, что в процессах установления равновесия (релаксации) важную роль играют не только скорости движения молекул, но и столкновения между ними и обусловленная столкновениями длина пробега. Так диффузионное время релаксации τ (время, за которое выравнивается концентрация диффундирующего вещества) имеет порядок величины

$$\tau \approx \frac{L^2}{D}, \quad (20.4)$$

где L – линейный размер области, в которой в начальный момент времени концентрация вещества распределена неравномерно, D – коэффициент диффузии. Вследствие малости коэффициента диффузии это время значительно.

Пример 20.1. Оценим время, за которое за счет диффузии запах духов распространится в воздухе на расстояние 1 м. Полагая коэффициент диффузии духов в воздухе $D \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, согласно (20.4) будем иметь

$$\tau \approx \frac{1 \text{ м}^2}{10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}} = 10^5 \text{ с} \approx 27,8 \cdot \text{ часов}.$$

Полученный ответ не соответствует повседневному опыту. Вывод – определяющим процессом в распространении запахов является не диффузия, а конвекция, т.е перенос молекул духов потоками воздуха.

Пример 20.2. Определить зависимость коэффициента диффузии D от температуры T при следующих процессах: 1) изобарном; 2) изохорном.

По формуле (20.3) коэффициент диффузии $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$. Раскроем значения сред-

ней длины свободного пробега $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$ и средней арифметической скоро-

сти молекул $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$. Тогда получим: 1) при изобарном процессе ($p = \text{const}$)

$D \sim T \sqrt{T}$, 2) при изохорном процессе, для которого $p \sim T$, $D \sim \sqrt{T}$.

§ 21. Теплопроводность

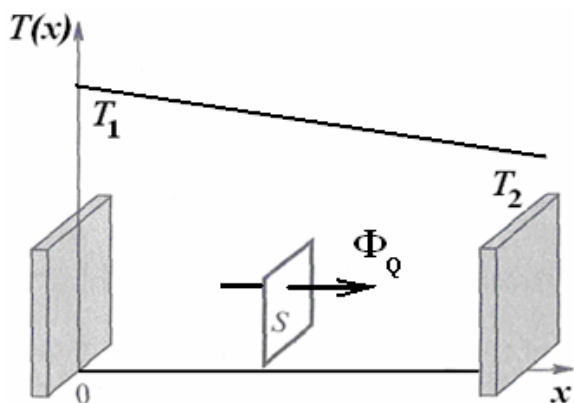


Рис. 38.

Предположим, что есть два источника тепла в виде широких пластин различной температуры T_1 и T_2 , расположенных перпендикулярно оси x . Между пластинами помещается газ, в начальный момент времени одинаково разогретый по всему объему (рис. 38).

За счет теплового движения через площадку S проходят молекулы как слева направо, так и справа налево, и если

давление газа во всех точках одно и то же, то числа этих молекул одинаковы.

Но молекулы, движущиеся слева, несут с собой большую энергию, чем молекулы, приходящие к площадке справа, потому что они приходят из области высокой температуры. В результате непосредственной передачи энергии от молекул, обладающих большей энергией, молекулам с меньшей энергией возникает поток тепла слева направо, равный разности энергий, переносимых молекулами слева и справа.

Газ, заполняющий зазор между пластинами, передает внутреннюю энергию от горячего тела к более холодному, вследствие чего происходит выравнивание температуры. Этот процесс называется *теплопроводностью*.

При этом в газе устанавливается некоторое распределение температур $T(x)$ и температурный градиент dT/dx .

Закон теплопроводности был сформулирован *Фурье*. Тепловой поток Φ_Q через поверхность S удовлетворяет уравнению

$$\Phi_Q = -\kappa \frac{dT}{dx} S \quad (21.1)$$

Постоянная κ называется *теплопроводностью* и имеет размерность $[\kappa] = \text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$. Знак минус показывает, что поток теплоты направлен в сторону понижения температуры, т.е. против градиента температуры dT/dx .

Для идеального газа согласно кинетической теории газов

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \lambda c_V \langle v \rangle, \quad (21.2)$$

где ρ – плотность газа, c_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Пример 21.1. Современные окна, например, однокамерные стеклопакеты, состоят из двух стекол толщиной 4 мм и воздушной прослойки толщиной $d = 14$ мм.

Теплопроводность стекла $\kappa_{\text{ст}} \approx 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, теплопроводность воздуха в 50 раз меньше – $\kappa = 0,026 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Поэтому главную роль в сохранении тепла в комнате играет воздушная прослойка между стеклами.

Если в комнате поддерживается постоянная температура t_1 , а на улице t_2 , то имеет место стационарная теплопроводность, и в воздушном промежутке устанавливается линейное распределение температуры. Поэтому градиент температуры равен

$$\frac{T_1 - T_2}{d}, \quad (\text{П.21.1})$$

а поток тепловой энергии

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa S \frac{T_1 - T_2}{d}. \quad (\text{П. 21.2})$$

Пусть площадь окна составляет 2 м^2 , а температура на улице $t_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$. Оценим поток тепловой энергии через такое окно:

$$\frac{dQ}{dt} = 0,026 \cdot 2 \cdot \frac{30}{0,014} = 111,4 \text{ Вт}$$

Потери тепловой энергии через окно за месяц

$$Q = 111,4 \cdot 24 \cdot 30 = 80,2 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

§ 22. Вязкость

Вязкость или внутреннее трение – это свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

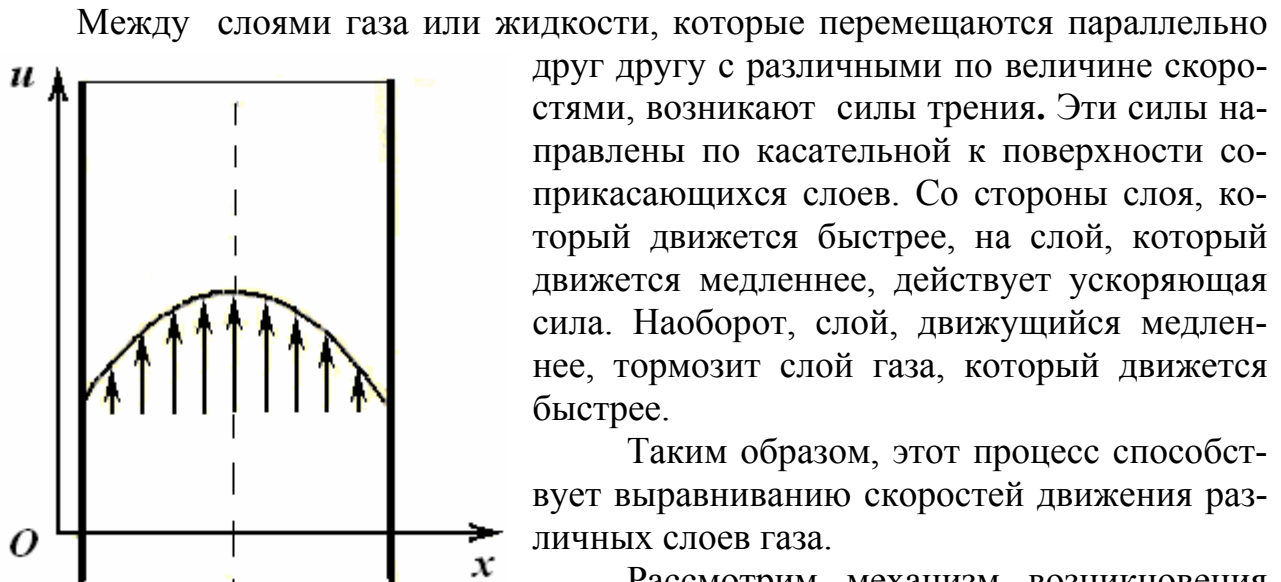


Рис. 39.

Рассмотрим механизм возникновения вязкости. Представим себе газ(или жидкость), текущий вдоль трубы (рис. 39). При этом скорости разных слоев распределены так, как показано на рис.39, где стрелки представляют векторы скоростей u слоев, перпендикулярные оси x .

Наибольшая скорость наблюдается в средней прилегающей к оси части трубы, по мере приближения к стенкам скорость уменьшается, а слой, непосредственно прилегающий к стенкам трубы, неподвижен.

В результате теплового движения молекулы перелетают из одного слоя газа в другой, перенося при этом свой импульс mu упорядоченного движения из одного слоя в другой. В итоге обмена молекулами между слоями, движущимися с различными скоростями, импульс упорядоченного движения быстрее движущегося слоя уменьшается, а медленнее движущегося слоя – увеличивается. Другими словами, быстрее движущийся слой тормозится, а медленнее движущийся – ускоряется.

Согласно второму закону Ньютона сила равна скорости изменения импульса, т.е. производной импульса по времени.

Это значит, что на каждый из слоев, движущийся относительно соседнего, действует сила, равная изменению импульса в единицу времени.

Сила эта – сила трения между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Отсюда и название – *внутреннее трение*.

Уравнение для силы внутреннего трения между соседними слоями установлено Ньютоном и называется законом Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dx} \right| S. \quad (22.1)$$

Здесь η – динамическая вязкость, S – площадь поверхности, лежащей на границе между слоями, du/dx – быстрота изменения скорости течения жидкости или газа в направлении x , перпендикулярном к направлению движения слоев (градиент u).

Согласно кинетической теории газов

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (22.2)$$

Вязкость измеряется в килограммах на метр·секунду (кг/м·с) или, что то же самое, в паскаль·секундах (Па·с). Употребляется также единица измерения г/с·см, называемая *пуазом*.

В качестве примера приведем значения динамической вязкости некоторых газов и жидкостей при температуре 20° С.

Таблица 22.1

Вещество	η , кг/с·м	Вещество	η , кг/с·м
Водород	$0,88 \cdot 10^{-5}$	Вода	$1 \cdot 10^{-3}$
Воздух	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Ртуть	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Бензол	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Глицерин	1,5

Пример 22.1. Используя данные для водяного пара при нормальных условиях: плотность $\rho = 0,7 \text{ кг/м}^3$, средняя арифметическая скорость молекул $\langle v \rangle = 566 \text{ м/с}$, средняя длина свободного пробега $\lambda = 1,24 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, концентрация молекул $n = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, произведем численные оценки коэффициентов переноса.

Коэффициент диффузии $D = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$;

теплопроводность (для $i = 6$) $\kappa = 0,02 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$;

динамическая вязкость $\eta = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Эти данные характерны при нормальных условиях для большинства газов.

Контрольные вопросы

1. Возможны ли стационарные, но неравновесные состояния системы?
2. Почему при жаре массивные металлические предметы на ощупь кажутся горячими, а деревянные – нет?
3. Почему шерстяная одежда хорошо сохраняет тепло?
4. Как зависит теплопроводность к идеального газа от давления?
5. Почему в ветреную погоду более прохладно, чем в отсутствие ветра?
6. При медленном выдыхании воздуха на руку ощущается тепло, а при быстром – холод. Почему?
7. Каков механизм возникновения сил трения в газах и жидкостях?
8. Каким явлением объясняется тот факт, что ветер с течением времени утихает?

Глава 4. ЖИДКОСТИ

§ 23 Строение жидкостей. Поверхностное натяжение

По своей структуре жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Силы взаимодействия между молекулами жидкости являются силами Ван-дер-Ваальса, то есть силами притяжения, которые на очень малых расстояниях переходят в силы отталкивания.

Когда средняя кинетическая энергии молекул становится меньше модуля средней потенциальной энергии их притяжения, возникает связанное состояние системы молекул, т.е. жидкость.

В газах расстояние между молекулами в среднем большое, поэтому они быстро изменяют взаимное положение. Молекулы газов движутся совершенно хаотично, в их расположении отсутствует какой бы то ни было порядок.

В жидкостях расстояние между молекулами гораздо меньше, чем в газах. Поэтому молекулы сравнительно медленно меняют свое взаимное положение. Группы молекул могут образовывать агрегаты молекул, напоминающие по своим свойствам твердое тело. Говорят, что в жидкостях наблюдается *ближний порядок* – упорядоченное расположение только соседних молекул. На больших расстояниях порядок «размывается» и переходит в «беспорядок».

Молекулы жидкости совершают тепловые колебания около временных положений равновесия. Время от времени молекула скачком перемещается в новое положение равновесия, отстоящее на расстояние порядка размеров самих молекул.

Если газы всегда занимают объем сосуда, в котором они находятся, то жидкости имеют собственный объем и ограничивающую его поверхность.

Молекулы жидкости располагаются так близко друг к другу, что силы притяжения между ними (силы Ван-дер-Ваальса) имеют значительную величину. Однако силы притяжения между молекулами с увеличением расстояния между ними быстро убывают. Поэтому заметное воздействие молекул друг на друга осуществляется в пределах небольшого расстояния $r_{\text{м.д.}}$, называемого *радиусом молекулярного действия*. Сфера радиуса $r_{\text{м.д.}}$ называется *сферой молекулярного действия*. Радиус молекулярного действия равен нескольким эффективным диаметрам молекулы.

Таким образом, каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех молекул, находящихся внутри сферы молекулярного действия, центр которой совпадает с цен-

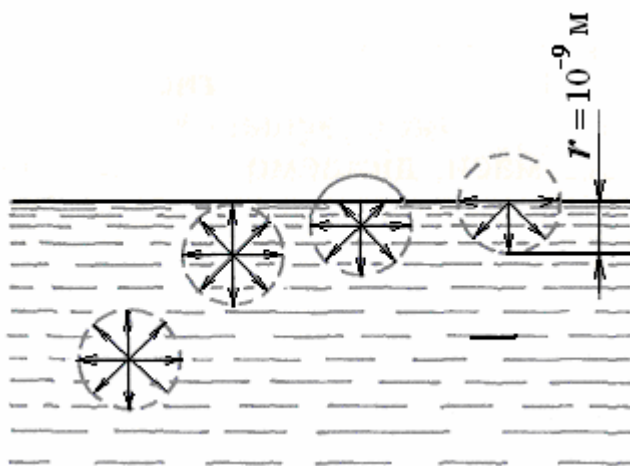


Рис. 40.

тром данной молекулы.

Когда молекула находится внутри жидкости, то ее со всех сторон симметрично окружают другие молекулы. Результирующая сила притяжения к соседним молекулам в среднем равна нулю (рис. 40).

У молекулы, которая находится на поверхности жидкости, окружение несимметричное (рис. 40). Взаимодействие молекул жидкости с молекулами пара и воздуха над жидкостью настолько незначительны, что ими можно пренебречь. Все молекулы, которые расположены в поверхностном слое жидкости, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, находятся под действием результирующих сил молекулярных взаимодействий, направленных внутрь жидкости. Эти силы создают поверхностное молекулярное давление на жидкость.

Молекулярное давление поверхностного слоя в жидкостях достаточно сильное, например, для воды оно равно 10^9 Па. Наличием такого большого молекулярного давления можно объяснить малую сжимаемость жидкостей.

Переходя из глубины жидкости в поверхностный слой, молекулы выполняют работу *против* результирующих сил молекулярных действий нижних слоев. За счет этого потенциальная энергия молекулы увеличивается. Поэтому молекулы поверхностного слоя имеют большую потенциальную энергию, чем молекулы остального объема жидкости.

Положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии. Поэтому в отсутствие внешних сил жидкость принимает форму с минимальной поверхностью, т.е. форму шара. В условиях невесомости жидкость принимает форму шара, а в условиях земного тяготения такую форму принимают только небольшие капли.

Наличие поверхностной энергии обуславливает стремление жидкости к сокращению своей поверхности. Жидкость ведет себя так, как если бы она была заключена в упругую растянутую пленку, стремящуюся сжаться. Естественно, что никакой пленки, ограничивающей жидкость снаружи, нет. Поверхностный слой состоит из тех же молекул, что и вся жидкость.

Выделим мысленно участок поверхности жидкости, ограниченный замкнутым контуром. Стремление этого участка к сокращению приводит к тому, что он действует на остальную часть поверхности с касательными к поверхности силами, перпендикулярными в каждом месте к соответствующему элементу контура. Эти силы называют *силами поверхностного натяжения*.

Сила, приходящаяся на единицу длины контура, называется **поверхностным натяжением** и обозначается буквой σ . Измеряют ее в ньютонах на метр (Н/м).

Действием сил поверхностного натяжения объясняется сокращение мыльной пленки, которая затягивает проволоочный каркас с подвижной сто-

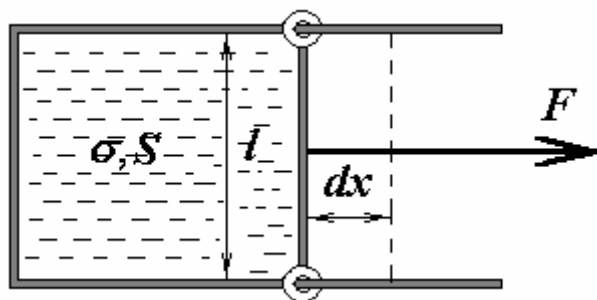


Рис. 41.

роной (рис. 41). Чтобы удержать перемычку каркаса от перемещения в сторону сокращения площади пленки, к ней нужно приложить внешнюю силу F , уравновешивающую силу поверхностного натяжения.

У пленки две поверхности, поэтому слой жидкости граничит с перемычкой по контуру длиной $2l$ и, следовательно, действует на перемычку с силой, равной

$$F = 2\sigma l. \quad (23.1)$$

Увеличив внешнюю силу F на пренебрежимо малую величину, сместим перемычку вправо на расстояние dx . При этом перемычка совершит над жидкой пленкой работу

$$dA = F dx = 2\sigma l dx = \sigma dS, \quad (23.2)$$

где dS – приращение площади поверхностного слоя пленки.

Результатом совершения работы (23.2) являются увеличение площади поверхностного слоя на dS и, следовательно, возрастание поверхностной энергии на $dE_{\text{пов}}$

$$dA = dE_{\text{пов}}. \quad (23.3)$$

Из сравнения выражений (23.2) и (23.3) вытекает, что поверхностное натяжение σ представляет собой дополнительную энергию, которой обладает единица площади поверхностного слоя. В соответствии с этим σ можно измерять не только в ньютонах на метр, но также и в джоулях на квадратный метр ($\text{Дж}/\text{м}^2$).

У большинства жидкостей поверхностное натяжение имеет при 20°C порядок от 10^{-2} до 10^{-1} Н/м. Например, у эфира $1,71 \cdot 10^{-2}$, ацетона $2,33 \cdot 10^{-2}$, бензола $2,89 \cdot 10^{-2}$, глицерина $6,57 \cdot 10^{-2}$, воды $7,27 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Однако у ртути $0,465$ Н/м

Пример 23.1. Один из методов экспериментального определения поверхностного натяжения связан с наблюдениями над отрывом капель жидкости, вытекающих из узкой трубки. При выходе из трубки размер капли постепенно возрастает и отрывается она тогда, когда достигает вполне определенной величины.

Перед отрывом капли образуется шейка, радиус которой $r_{\text{ш}}$ несколько меньше радиуса трубки. Вдоль окружности этой шейки действует сила поверхностного натяжения, которая удерживает ее. Отрыв произойдет тогда, когда вес капли P станет равным силе поверхностного натяжения.

Если радиус шейки примерно равен радиусу трубки r , а поверхностное натяжение жидкости σ , то сила поверхностного натяжения равна $2\pi r \cdot \sigma$. Следовательно, условие отрыва капли

$$2\pi r \cdot \sigma = P \quad (\text{П } 23.1)$$

Обычно в целях повышения точности измерения отсчитывают определенное количество капель, измеряют их общий вес и, полагая, что капли имеют сферическую форму, определяют их радиус. Вес висящей сферической капли радиуса R равен $(4/3)\pi R^3 \cdot \rho \cdot g$, где ρ – плотность жидкости. Условие отрыва капли

$$(4/3)\pi R^3 \cdot \rho \cdot g = 2\pi r \cdot \sigma. \quad (\text{П } 23.2)$$



Рис.42.

Пусть на опыте установлено, что радиус капли воды $R = 2,26 \cdot 10^{-3}$ м, радиус трубки $r = 10^{-3}$ м. Определим по этим данным поверхностное натяжение воды. Из формулы (П. 23.2) находим

$$\sigma = \frac{2R^3 \rho g}{3r} = \frac{2 \cdot (2,26 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10^3 \cdot 9,81}{3 \cdot 10^{-3}} = 7,55 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м} \quad (\text{П. 23.3})$$

§ 24. Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело. Смачивание

Если на поверхность твердого тела поместить каплю жидкости, то зависимости от соотношения поверхностных натяжений возможны два варианта (рис. 43). Капля воды растекается на стекле, в то же время как ртуть на той же поверхности превращается в сплюснутую каплю.

Обозначим через dl элемент длины, направленный вдоль линии соприкосновения трех сред – твердой, жидкой и газообразной. Отметим, что элемент длины dl направлен перпендикулярно плоскости чертежа.

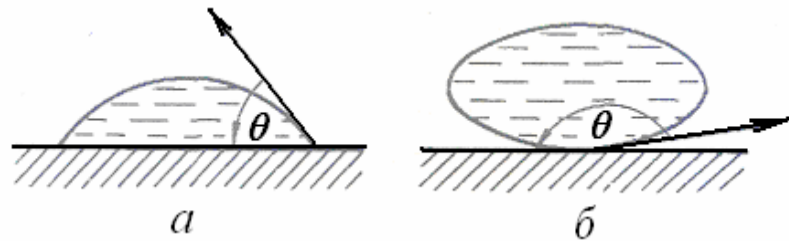


Рис. 43.

Обозначим далее поверхностное натяжение на границе твердого тела и жидкости через $\sigma_{т, ж}$, на границе твердого тела и газа – через $\sigma_{т, г}$, на границе жидкости и газа – через $\sigma_{ж, г}$.

Силы поверхностного натяжения, действующие на элемент длины, равны соответственно

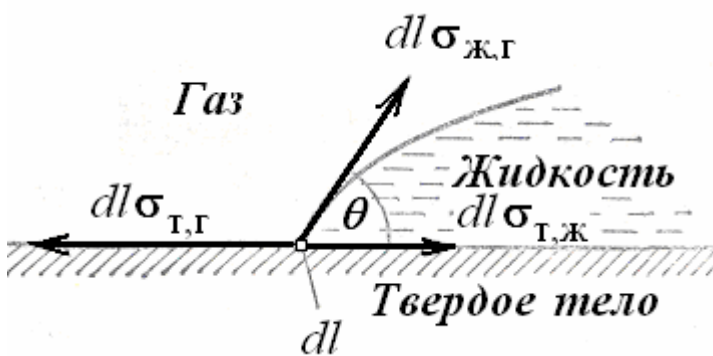


Рис. 44.

$\sigma_{т, ж} dl$, $\sigma_{т, г} dl$, $\sigma_{ж, г} dl$. (рис. 44)

Условием равновесия элемента длины dl является обращение в нуль касательной к поверхности составляющей всех сил, действующих на элемент:

$$\sigma_{т, г} = \sigma_{т, ж} + \sigma_{ж, г} \cos \theta. \quad (24.1)$$

Угол θ между касательными к поверхности твердого тела и жидкости отсчитывается внутри жидкости и называется *краевым углом*.

Из уравнения (24.1) следует, что

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т, г} - \sigma_{т, ж}}{\sigma_{ж, г}} \quad (24.2)$$

В зависимости от соотношения между поверхностными натяжениями краевого угол может принимать значения от 0 до 180°.

Если $\sigma_{т, г} > \sigma_{т, ж}$, угол θ оказывается острым, если $\sigma_{т, г} < \sigma_{т, ж}$, угол θ – тупой. Первый случай называется *частичным смачиванием* (рис. 43, а), второй случай – *частичным несмачиванием* (рис. 43, б).

Если $\sigma_{т, г} - \sigma_{т, ж} = \sigma_{ж, г}$, краевой угол равен нулю и жидкость растекается по поверхности твердого тела тонким слоем. Имеет место полное смачивание. Это же будет наблюдаться и при $\sigma_{т, г} - \sigma_{т, ж} > \sigma_{ж, г}$.

Соответственно, при

$$\sigma_{т, ж} = (\sigma_{т, г} + \sigma_{ж, г})$$

краевой угол равен 180° и жидкость полностью отделяется от поверхности твердого тела, касаясь ее в одной точке – имеет место полное несмачивание. Оно наблюдается, например, для воды на парафине.

Взаимодействие частиц жидкости с частицами твердого тела влияет и на форму поверхности, налитой в сосуд. Плоская и горизонтальная поверхность в широкой части сосуда искривляется у самых стенок, образуя вогнутый *мениск* у смачивающих жидкостей и выпуклый у несмачивающих (рис. 45).

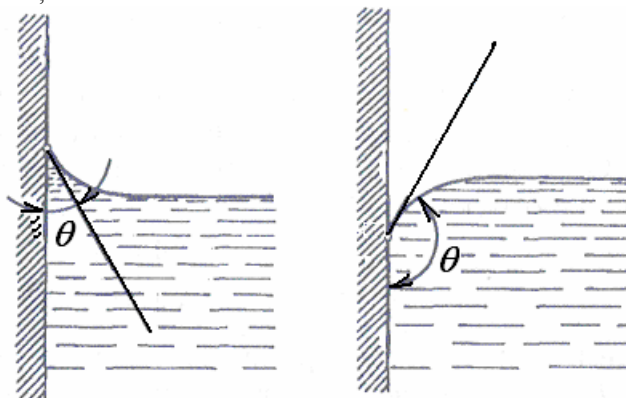


Рис. 45.

При плавании тел в жидкости из-за эффектов смачивания и несмачивания возникают дополнительные силы, которые либо увеличивают подъемную силу, либо уменьшают ее. Когда жидкость смачивает твердое тело, то поверхностное натяжение направлено против подъемной силы и стремится погрузить брусок в жидкость (рис. 46, а). Когда жидкость не смачивает твердое тело, поверхностное натяжение направлено вверх и стремится вытолкнуть брусок из жидкости (рис. 46. б).

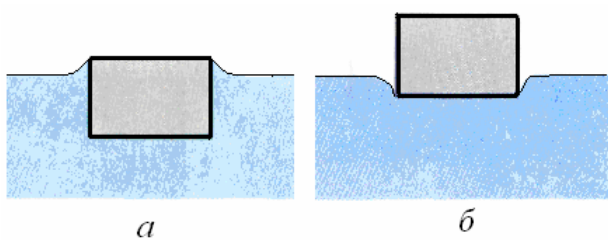


Рис. 46.

На различном смачивании веществ основано явление флотации. *Флотация* состоит в разделении смеси порошков на основе их избирательного смачивания различными жидкостями. При флотации предварительно раздробленную породу (0,1 – 0,01 мм) перемешивают в воде, которая содержит незначительные концентрации поверхностно-активных веществ (например, дешевых масел), и вспенивают. Пустая порода (кварц, силикаты, известняки и т.д.) оседает на дно, поскольку она смачивается. Частицы ценных материалов втягиваются в масло, притягиваются к пузырькам воздуха и выносятся с пеной в отстойники.

Флотация — один из основных методов обогащения руд, углей и других полезных ископаемых.

§ 25. Давление под искривленной поверхностью. Формула Лапласа

Всякая поверхностная пленка жидкости под действием сил поверхностного натяжения сокращается до минимальной площади, т. е. стремится стать плоской. Стремясь стать плоской, выпуклая пленка увеличивает давление на жидкость, а вогнутая уменьшает его (рис. 47). Здесь p_0 – атмосферное давление, Δp – дополнительное давление.

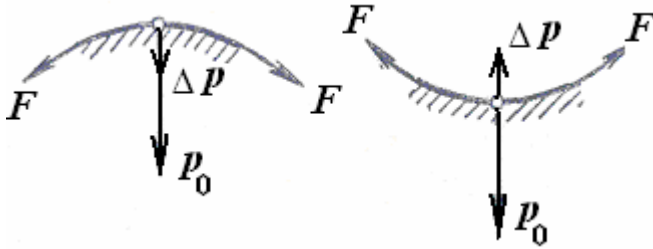


Рис. 47.

Определим величину дополнительного давления Δp под искривленной поверхностью. Пусть жидкость ограничена сферической поверхностью радиуса R .

Выделим на этой поверхности площадку S , опирающуюся на круглое основание S_0 радиуса $r = R \cos \theta$.

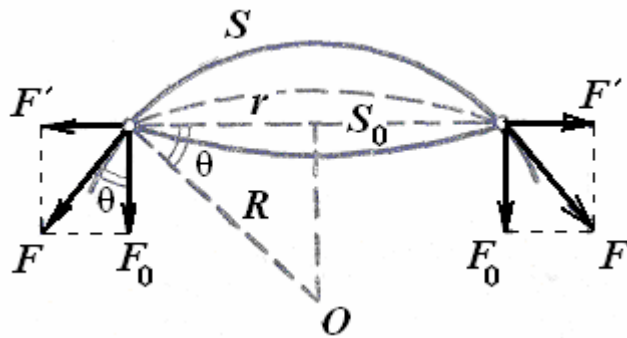


Рис. 48.

К любому элементу длины окружности приложены силы поверхностного натяжения F , направленные по касательной к поверхности сферы.

Каждую из этих сил можно разложить на составляющие, как показано на рис. 48.

Составляющие F' взаимно компенсируются.

Тогда сумма всех сил поверхностного натяжения, действующих по

периметру основания S_0 , дает равнодействующую, перпендикулярную S_0 и равную

$$F_0 = \sigma \cdot 2\pi r \cdot \cos \theta. \quad (25.1)$$

Разделив эту силу на площадь основания $S_0 = \pi r^2$, получим дополнительное давление на жидкость от сил поверхностного натяжения, обусловленное кривизной поверхности

$$\Delta p = \frac{F_0}{S_0} = \frac{\sigma \cdot 2\pi r \cdot \cos \theta}{\pi r^2} = 2\sigma \frac{\cos \theta}{r} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (25.2)$$

В общем случае поверхности любой формы дополнительное давление, обусловленное кривизной поверхности, выражается уравнением

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (25.3)$$

(формула Лапласа).

Здесь R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности в данной точке. Если через нормаль к поверхности провести пересекающиеся плоскости, то линии

пересечения этих плоскостей с поверхностью будут иметь какие-то радиусы кривизны. *Главные радиусы кривизны* поверхности в данной точке – это R_1 – минимальный и R_2 – максимальный, которые лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Для сферы оба главных радиуса кривизны совпадают и равны радиусу сферы и формула (25.3) переходит в (25.2). У цилиндра один из главных радиусов кривизны равен бесконечности, а другой совпадает с радиусом цилиндра.

Пример 25.1. Каково дополнительное давление внутри мыльного пузыря диаметром $d = 10$ см. Какую работу необходимо выполнить, чтобы выдуть этот пузырь?

Пленка мыльного пузыря имеет две сферических поверхности: внутреннюю и внешнюю. Обе поверхности давят на воздух, который находится внутри. Толщина пленки очень мала, поэтому диаметры обеих поверхностей практически одинаковы. Дополнительное к атмосферному давлению, обусловленное кривизной поверхности

$$\Delta p = 2 \frac{2\sigma}{r},$$

где r – радиус пузыря. Поскольку $r = \frac{d}{2}$, то $\Delta p = \frac{8\sigma}{d}$.

Работа, которую необходимо выполнить, чтобы, растягивая пленку, увеличить ее поверхность на ΔS , выражается формулой

$$A = \sigma \Delta S = \sigma(S - S_0).$$

В данном случае S – общая площадь двух сферических поверхностей пленки мыльного пузыря, S_0 – общая площадь двух поверхностей плоской пленки, которая затягивала отверстие трубки до выдувания пузыря.

Пренебрегая S_0 , получим

$$A = \sigma S = 2\pi d^2 \sigma.$$

Подставив числовые значения, найдем

$$\Delta p = 3,2 \text{ Па.}$$

$$A = 2 \cdot 3,14 \cdot (0,1)^2 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж)} = 2,5 \text{ мДж.}$$

§ 26. Капиллярные явления

Если расстояние между поверхностями, ограничивающими жидкость, сравнимо с радиусом кривизны поверхности жидкости, то такие сосуды называются *капиллярными*.

Следствием дополнительного давления, вызванного кривизной поверхности, является так называемый *капиллярный подъем*.

Поднятие (при смачивании) или опускание (при несмачивании) жидкости объясняется тем, что давление под вогнутой

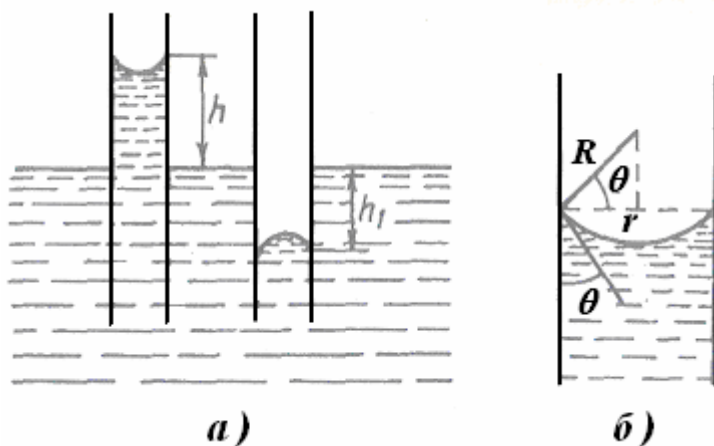


Рис. 49.

поверхностью меньше, чем давление под плоской поверхностью, а под выпуклой – больше (рис. 49, а).

На рис. 49, б изображена узкая трубка, опущенная в широкий сосуд с жидкостью. Пусть стенки сосуда смачиваются жидкостью. Тогда жидкость в трубке образует вогнутый мениск, и давление на жидкость становится меньше, чем в широком сосуде. Поэтому жидкость переходит в капилляр и поднимается в нем до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости высотой h , равное ρgh (ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения) не станет равным лапласовскому давлению Δp :

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R}. \quad (26.1)$$

Это равенство определяет высоту подъема жидкости в капилляре. Радиус кривизны мениска R , очевидно, не совпадает с радиусом капиллярной трубки r . Как видно из рис. 49, б

$$R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (26.2)$$

Тогда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gr} \cos \theta. \quad (26.3)$$

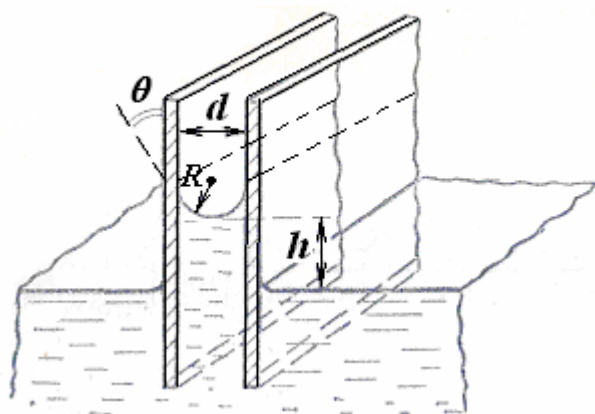


Рис. П. 26.1.

Капиллярным подъемом объясняется ряд широко известных явлений, например, подъем грунтовых вод в почве, подъем воды из почвы по стволам деревьев и проч. Так же точно поднимается влага по каменистому фундаменту к стенам строения, если не предусмотреть гидроизоляцию.

Пример 26.1. На какую высоту поднимается вода между двумя параллельными стеклянными пластинами, если расстояние между ними равно $d = 0,3$ мм?

Вода смачивает стекло, образуя вогнутый мениск, и поднимается за счет капиллярности. Давление столба жидкости, поднятой на высоту h , компенсируется давлением, создаваемым поверхностным натяжением искривленной поверхности и направленным вверх. С учетом формулы Лапласа имеем

$$\rho gh = \frac{\sigma}{R}. \quad (\text{П. 26.1})$$

Здесь учтено, что один из главных радиусов кривизны равен бесконечности, а другой совпадает с радиусом мениска. Аналогично формуле (26.2) установим связь между радиусом мениска R и расстоянием между пластинами d :

$$R = \frac{d}{2 \cos \theta}. \quad (\text{П. 26.2})$$

Тогда для высоты капиллярного подъема получим

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}. \quad (\text{П.26.3})$$

Полагая, что имеет место полное смачивание, определим высоту подъема

$$h = \frac{2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3}} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 5 \text{ см}.$$

§ 27. Испарение и кипение жидкостей

Процессами, происходящими на границе между жидкостью и газом или паром, являются *испарение, кипение и конденсация*.

Испарением называется процесс парообразования, который происходит только на свободной поверхности жидкости. Вследствие теплового движения молекул испарение происходит при любой температуре, но его интенсивность возрастает с увеличением температуры. Скорость испарения пропорциональна свободной поверхности жидкости и ее температуре. Испарение объясняется вылетом из поверхностного слоя жидкости молекул, обладающих наибольшей скоростью (кинетической энергией), так что в результате испарения внутренняя энергия жидкости уменьшается, и она охлаждается.

Если число молекул, покидающих жидкость за некоторое время, равно числу молекул, возвращающихся в жидкость за то же время, наступает состояние динамического равновесия. Пар в состоянии динамического равновесия с жидкостью называется *насыщенным*.

Очевидно, что с повышением температуры плотность, а следовательно, и давление насыщенного пара увеличиваются.

Кипением называется процесс интенсивного испарения жидкости не только с ее свободной поверхности, но и по всему объему жидкости внутри образующихся при этом пузырьков пара. Пузырьки образуются как в объеме самой жидкости, так и на границе со стенками сосуда. По мере испарения жидкости внутри этих пузырьков давление пара в них повышается, пузырьки быстро увеличиваются в размерах и, всплывая на поверхность, лопаются. Вследствие этого возникает характерное бурление кипящей жидкости. Содержащийся в пузырьках насыщенный пар переходит в паровую фазу над жидкостью

Давление p внутри газового пузырька, находящегося в жидкости, представляет собой сумму внешнего давления p_0 , гидростатического давления вышележащих слоев жидкости $p_{\text{ж}}$ и добавочного давления Δp , вызванного поверхностным натяжением на поверхности пузырька

$$p = p_0 + p_{\text{ж}} + \Delta p, \quad (27.1)$$

причем

$$p_{\text{ж}} = \rho g h, \quad \Delta p = \frac{2\sigma}{r},$$

где r – радиус пузырька пара, h – расстояние от его центра до поверхности жидкости, ρ и σ – плотность и поверхностное натяжение жидкости.

Рост пузырьков пара, т.е. кипение жидкости, возможно только в том случае, когда температура жидкости такова, что давление p_n насыщенного пара внутри пузырька несколько превышает давление p , вычисленного по формуле (27.1):

$$p_n \geq p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}. \quad (27.2)$$

Если условие (27.2) не выполняется, происходит «захлопывание» пузырька и конденсация находящегося в нем пара.

Кипение возникает при более низкой температуре, если в жидкости имеются пылинки, пузырьки растворенных газов, бугорки шероховатости на стенках сосуда и другие *центры парообразования*.

Если кипение жидкости происходит при постоянном давлении p_0 , то ее температура – *температура кипения* – также остается неизменной.

Для поддержания кипения к жидкости необходимо подводить теплоту. Теплота, подводимая к кипящей жидкости, расходуется на отрыв молекул от жидкости и перевод их в паровую фазу, а также на работу пара против внешнего давления при увеличении объема паровой фазы.

Теплота r_k , необходимая для испарения единицы массы жидкости, нагретой до температуры кипения, называется *удельной теплотой парообразования*. Для превращения килограмма воды в пар при 100 °С необходимо затратить энергию $2,26 \cdot 10^6$ Дж.

Кипение жидкости и конденсация пара являются примерами **фазовых переходов первого рода**. Фазовым переходом первого рода называется процесс, при котором скачком изменяется плотность, внутренняя энергия и энтропия тела.

Характерной особенностью всех фазовых переходов первого рода является то, что в этих процессах *одновременно постоянны давление и температура*, но зато изменяется соотношение между массами двух фаз.

Второй особенностью этих процессов является то, что для их осуществления необходимо подводить к системе или отводить от нее некоторое количество теплоты, называемое *теплотой фаз перехода*.

Другими примерами фазовых превращений первого рода являются переход твердого состояния в жидкое (*плавление*), и обратный переход (*кристаллизация*). Превращение твердого тела в газ называется *сублимацией или возгонкой*.

В термодинамике доказывается, что теплота r фазового перехода единицы массы вещества выражается следующим образом:

$$r = (v_2 - v_1)T \frac{dp}{dT}, \quad (27.3)$$

где v_1 , и v_2 – удельные объемы (объемы единицы массы) вещества в исходной и конечной фазах, соответственно, T и p – температура и давление фазового перехода, $\frac{dp}{dT}$ – быстрота изменения давления с температурой.

Соотношение (27.3) называется **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**. Оно справедливо для любого фазового перехода первого рода (например, испарения, плавления, кристаллизации, сублимации и т.п.).

Для случая кипения жидкости уравнение (27.3) переписывается в виде

$$r_k = (v_n - v_{жк})T \frac{dp}{dT},$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(v_n - v_{жк})T}{r_k}, \quad (27.4)$$

где v_n и $v_{жк}$ – удельные объемы пара и жидкости при температуре кипения T .

Поскольку удельный объем газа всегда больше удельного объема жидкости $v_n > v_{жк}$ и $r_k > 0$, то из (27.4) следует, что $\frac{dT}{dp} > 0$, т.е. температура кипения возрастает при увеличении давления.

Пример 27.1. На атомных электростанциях паровые котлы работают при давлении в них $p_0 > 125$ атм ($1,25 \cdot 10^7$ Па). При этом вода нагревается до температуры порядка 330 °С, а кипения ее все еще не происходит. Если давление в таком котле уменьшить, то происходит бурное кипение воды, давление выделившегося пара почти мгновенно возрастает до огромных величин и может вызвать разрушение котла. Это обстоятельство учитывают при эксплуатации паровых котлов.

§ 28. Понятие о жидких кристаллах

Жидкие кристаллы – это особое состояние некоторых органических веществ, в котором они обладают как свойствами жидкости (текучестью), так и сохраняют определенную упорядоченность в расположении молекул и анизотропию физических свойств, присущую твердым кристаллам.

Особенностью жидких кристаллов с молекулярной точки зрения является

вытянутая структура их молекул. Такая форма молекул определяет приблизительную параллельность их взаимной укладки и приводит к анизотропии их физических свойств.

Различают три основных типа жидких кристаллов – *сметические*, *нематические* и *холестерические*.

Наименьшую упорядоченность имеют *нематические* жидкие кристаллы. Молекулы их параллельны, но сдвинуты вдоль своих осей одна относительно

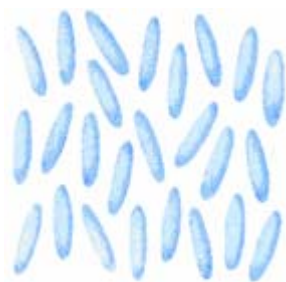


Рис. 50.

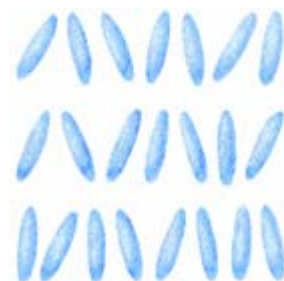


Рис. 51.

другой (рис. 50). Примером может служить параазоксианизол.

В *сметических* жидких кристаллах молекулы параллельны друг другу и расположены слоями. Сметики характеризуется одномерной пространствен-

ной упорядоченностью. Молекулы в слоях жидкости ориентированы в среднем перпендикулярно к поверхности слоев (рис. 51).

Структура *холестерических* жидких кристаллов (пример – эфиры холестерина) похожа на структуру нематических, но отличается дополнительным закручиванием молекул в направлении, перпендикулярном их длинным осям. Холестерики характеризуются спиральной структурой ориентации молекул (рис. 52).

Жидкие кристаллы обладают очень важными оптическими свойствами, в оптическом отношении смектики и нематики являются одноосными кристаллами, свойства которых легко изменяются внешними воздействиями.

Наиболее характерным свойством жидких кристаллов является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей

Это обеспечило их широкое применение в системах обработки и отображения информации.

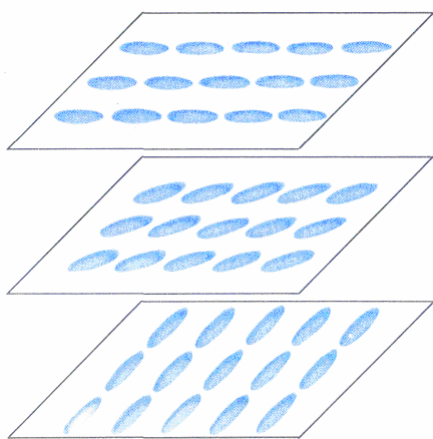


Рис. 52.

Монитор с жидкокристаллическим дисплеем состоит из высокоточной электроники, обрабатывающей входной видеосигнал, жидкокристаллической матрицы (стеклянных пластин, между которыми располагаются жидкие кристаллы), источников света для подсветки (мониторы не излучают, а используют свет от внешнего источника), блока питания и корпуса с элементами управления.

В настоящее время жидкокристаллические мониторы являются основным направлением в технологии мониторов.

Контрольные вопросы

1. Какие факторы делают структуру жидкости промежуточной между твердыми телами и газами?
2. Почему жидкости мало сжимаемы?
3. Какой характер носит тепловое движение молекул жидкости? Чем отличаются траектории движения молекул в газе и жидкости?
4. Каковы причины особых свойств поверхностного слоя жидкости?
5. Почему капли жидкости имеют шарообразную форму?
6. Как, пользуясь методом отрыва капель, можно измерить поверхностное натяжение жидкости?
7. Почему существование поверхностного натяжения четко проявляется только в маленьких каплях и узких трубках?
8. Почему трудно разделить две стеклянные пластинки, если между ними находится тонкий слой воды?
9. Существует ли поверхностное натяжение в твердых телах?
10. Какие свойства жидких кристаллов используются на практике?

Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 29. Особенности кристаллического состояния. Физические типы кристаллов

За исключением гелия все вещества при низких температурах переходят в твердое состояние. При этом скорости тепловых движений частиц (молекул, атомов, ионов) становятся настолько малыми, что силы взаимодействия между ними ограничивают перемещения частиц, и тело сохраняет способность сохранять свою форму.

Агрегатное состояние вещества, характеризующееся постоянством формы и характером теплового движения атомов, которые совершают малые колебания вокруг положений равновесия, называется *твердым телом*.

Существуют, однако, вещества, которые по признаку сохранения формы должны быть отнесены к твердым телам, но которые во всем остальном отличаются от жидкостей. К числу таких веществ, называемых *аморфными* веществами, относятся стекло, различные смолы, пластмассы. Они ведут себя как жидкости с аномально большой вязкостью, благодаря которой они при обычных температурах не могут течь. Однако при повышении температуры они приобретают обычную для жидкостей способность течь.

В отличие от этого, у кристаллических веществ переход в жидкое состояние при повышении температуры происходит скачком, при вполне определенной для данного вещества температуре - температуре плавления.

Свойства твердых тел обусловлены тем, что атомы (или другие частицы) расположены в них не хаотически, как в жидкостях или газообразных веществах, а в определенном, характерном для каждого вещества порядке. Такие тела с правильным расположением частиц называются *кристаллическими*.

Особенностью аморфных тел является отсутствие так называемого дальнего порядка, т.е. отсутствие присущего кристаллам строгого повторения во всех направлениях одного и того же элемента структуры. В аморфных телах упорядоченное расположение частиц распространяется только на соседние атомы (ближний порядок). Аморфные вещества изотропны, т.е. их физические свойства одинаковы во всех направлениях.

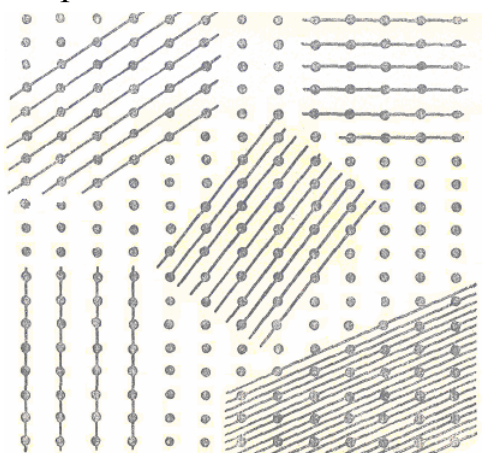


Рис. 53.

Следствием того, что частицы, образующие кристалл (атомы, ионы, молекулы) располагаются в правильном порядке, является неодинаковость свойств кристалла в различных направлениях, которая называется *анизотропией*.

На рис. 53 изображена двумерная модель кристалла, таким же образом атомы расположе-

ны и в пространстве, образуя *кристаллическую решетку*, в узлах которой находятся атомы.

Если провести через узлы решетки в разных направлениях плоскости, то видно, что густота расположения атомов в этих плоскостях различна.

Тогда все те свойства вещества, которые зависят от расстояний между частицами (модули упругости на растяжение или сжатие, скорость распространения звука, теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, скорость распространения света для прозрачных тел и т.д.), будут различаться по разным направлениям.

Правильность внешней огранки и анизотропия кристаллов не всегда проявляются, поскольку кристаллические тела встречаются, как правило, в виде *поликристаллов* – совокупности множества беспорядочно расположенных сросшихся мелких кристалликов. Таковы все металлы. Искусственно в специальных условиях можно получить из раствора или расплава большие монокристаллы. Монокристаллы встречаются также в природе у некоторых минералов.

Различают четыре типа кристаллов в зависимости от природы частиц в узлах решетки и от характера сил взаимодействия между частицами. Это *ионные, атомные, металлические и молекулярные кристаллы*.

1. Ионные кристаллы. Некоторые атомы легко теряют электроны, в результате чего образуется положительный ион. Другие атомы, наоборот, захватывают электрон и превращаются в отрицательно заряженный ион. Между разноименно заряженными ионами действуют электростатические (кулоновские) силы притяжения.

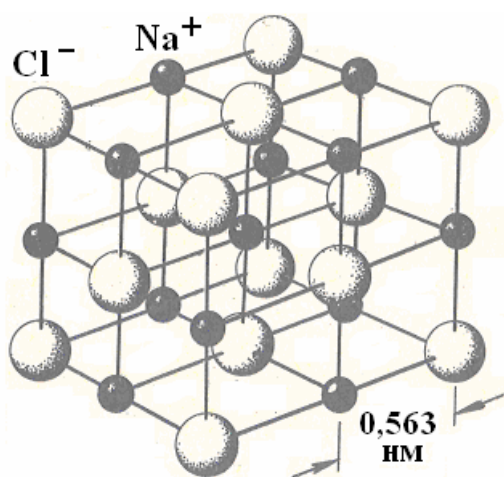


Рис. 54.

На рис. 54 изображена решетка каменной соли (NaCl) – типичный пример ионной решетки. Эта решетка принадлежит к кубической системе. В ее узлах расположены чередующиеся положительные ионы Na^+ и отрицательные ионы Cl^- . Ближайшими соседями иона данного знака являются ионы противоположного знака. Весь кристалл можно рассматривать, как одну гигантскую молекулу.

2. Атомные кристаллы. В узлах решетки этих кристаллов расположены нейтральные одинаковые атомы. Связь между двумя атомами, возникающая при обобществлении электронов, принадлежащих этим атомам, называется *ковалентной*. Силы взаимодействия имеют также электрический характер, однако строгое их объяснение может быть дано только на основе квантовой теории.

В рамках же классической теории можно привести такое наглядное представление о ковалентной связи.

Пусть два положительных заряда отталкиваются кулоновскими силами (рис. 55,а). Если на середине расстояния между ними поместить отрицательный заряд, по абсолютному значению равный положительным зарядам (рис. 55,б),

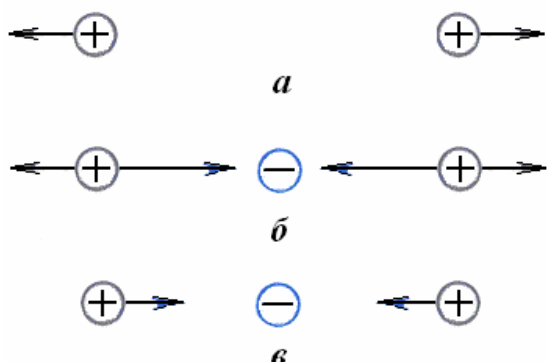


Рис. 55.

то со стороны этого заряда на положительные заряды будут действовать силы притяжения, в четыре раза большие, чем силы отталкивания положительных зарядов. В результате (рис. 55,в) на положительные заряды действует сила притяжения, стремящаяся их сблизить, а силы, действующие на отрицательный заряд со стороны положительных, взаимно компенсируются.

Однако статическое равновесие такой системы невозможно. В квантовой механике объясняется, что некоторые электроны при своем движении большую часть времени проводят между положительно заряженными ядрами. Обычно это два электрона, движение которых *обобществляется*, поэтому нельзя сказать, какому из атомов молекулы они принадлежат. Так возникает ковалентная связь.

Таким образом, ковалентная связь (от лат. «со» – совместно) осуществляется электронными парами — в ней участвует по одному электрону от каждого атома. Она имеет направленный характер, т. е. воздействие направлено на тот атом, с которым у данного атома имеется совместная электронная пара. Данная связь может осуществляться только валентными электронами.

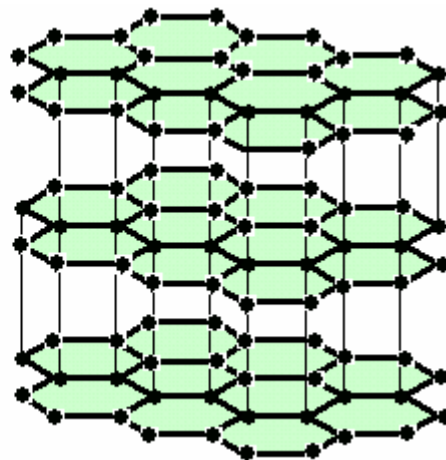
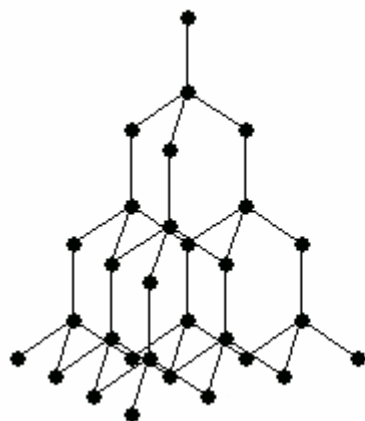


Рис. 56.

Поскольку каждый электрон может обеспечить связь только с одним атомом, число связей, в которых может участвовать данный атом (число соседей, с которыми он может быть связан), равно его валентности.

Типичные примеры атомных кристаллов — это графит и алмаз. Оба они состоят из атомов углерода, но резко отличаются кристаллическим строением (рис. 56). В отличие от алмаза, атомы углерода в графите расположены слоями. Расстояние между соседними слоями в 2,3 раза превосходит расстояние между соседними атомами углерода внутри слоя. Это оказывает сильное влия-

ние на различие свойств графита и алмаза. Алмаз — самый твердый минерал, графит, наоборот, легко расслаивается и крошится.

3. Металлические кристаллы. В узлах решетки этих кристаллов расположены положительные ионы. Пространство между ними заполнено электронным газом, который компенсирует силы отталкивания между ионами, удерживая их вместе (рис. 57) В противном случае решетка просто распалась бы. При

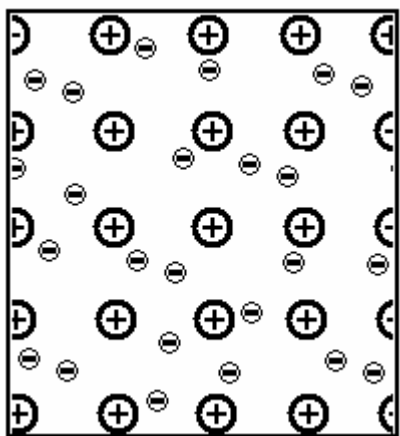


Рис. 57

этом и электронное облако удерживается в пределах решетки и не может ее покинуть. По своей физической природе металлическая связь является тоже ковалентной, но обобществляются многие электроны.

4. Молекулярные кристаллы. В узлах решетки этих кристаллов расположены определенным образом ориентированные молекулы. Молекулы в таком кристалле связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами или водородной связью.

Водородная связь осуществляется с участием

атома водорода, расположенного между атомами внутри молекулы. Например, молекулярную решетку образует лед H_2O . Один из типов льда показан на рис. 58, здесь большие шары – атомы кислорода, малые шары – атомы водорода.

Электрон атома водорода слабо связан с протоном и может легко смещаться к ближайшему атому кислорода. В результате протон почти «оголяется» и создаются условия для притяжения атомов кислорода.

Молекулярные решетки образуют также углекислота (CO_2) - сухой лед, азот (N_2), кислород (O_2) и водород (H_2).

Большинство молекулярных кристаллов – это кристаллы органических соединений (нафталин и др.), полимеров, белков, нуклеиновых кислот (биологические кристаллы).

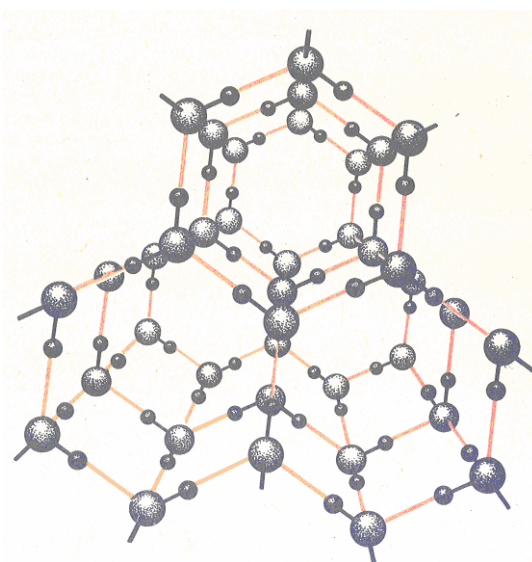


Рис. 58.

§ 30. Краткие сведения об упругих свойствах твердых тел

Деформацией твердых тел называется изменение формы тела под действием внешних механических сил. Под действием внешней силы происходит деформация кристаллической решетки, т.е. изменение взаимного расположения частиц и расстояний между ними. Вследствие этого возбуждаются упругие силы притяжения и отталкивания, противодействующие внешним силам.

Основные виды деформаций: продольное и всестороннее растяжение и сжатие, сдвиг и кручение.

Деформация называется *упругой*, если она исчезает после прекращения действия вызвавшей ее силы, и *пластической*, если она сохраняется и после прекращения нагрузки. При достаточно малых силах твердые тела деформируются упруго.

Мерой деформации является относительная деформация ε , равная отношению абсолютной деформации Δx к первоначальному значению величины x , характеризующей форму или размеры тела

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x}. \quad (30.1)$$

Все возможные деформации твердых тел могут быть сведены к двум элементарным деформациям: *однородному растяжению (сжатию) и сдвигу*.

Деформация растяжения и сжатия. Пусть цилиндрический стержень длиной l и площадью поперечного сечения S подвергается действию силы F , направленной параллельно его оси (рис. 59).

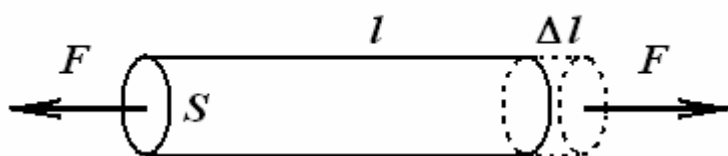


Рис. 59.

Под действием этой силы длина стержня увеличивается на некоторую величину Δl . Относительное удлинение стержня

$$\varepsilon = \Delta l / l. \quad (30.2)$$

Опыт показывает, что деформация определяется не силой, приложенной к телу, а отношением этой силы к площади поперечного сечения поверхности, к которой приложена эта сила:

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (30.3)$$

Эта величина называется **напряжением**. Единица измерения напряжения – паскаль. Если сила F направлена по нормали к площадке S , напряжение называется *нормальным*, если она направлена по касательной к площадке – *касательным*.

По закону Гука значение нормального напряжения в зависимости от относительного удлинения дается формулой

$$\sigma = \varepsilon E, \quad (30.4)$$

где E – модуль упругости, называемый *модулем Юнга*. Это одна из основных характеристик упругих свойств твердого тела. Его размерность совпадает с размерностью давления.

Если переписать закон Гука в виде

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E}, \quad (30.5)$$

то модуль Юнга можно определить как нормальное напряжение, при котором длина растягиваемого образца удваивается ($\Delta l = l$). Заметим, что такое определение модуля Юнга носит отвлеченный характер, поскольку закон Гука выполняется только при малых деформациях ($\Delta l/l \ll 1$).

При одностороннем растяжении или сжатии изменяется не только длина стержня, но и его поперечные размеры (например, радиус для цилиндра, изображенного на рис. 59, при растяжении уменьшается, при сжатии увеличивается).

Можно и эту деформацию характеризовать относительным изменением ε' поперечных размеров образца.

$$\varepsilon' = \frac{\Delta r}{r}. \quad (30.6)$$

Постоянная для данного вещества величина μ , равная отношению относительных поперечного и продольного удлинений, называется *коэффициентом Пуассона*:

$$\mu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}. \quad (30.7)$$

Знак минус учитывает, что при растяжении поперечные размеры тела уменьшаются, а при сжатии – увеличиваются. Коэффициент Пуассона характеризует изменение объема тела при одностороннем сжатии или растяжении. Положительность μ для всех известных материалов означает, что при удлинении они только уменьшаются в поперечном сечении.

Из определения коэффициента Пуассона следует, что относительное поперечное растяжение или сжатие ε' можно выразить через относительное удлинение или укорочение ε :

$$\varepsilon' = -\mu \varepsilon. \quad (30.8)$$

Покажем, что значением коэффициента Пуассона определяется изменение объема деформируемого образца.

Объем цилиндрического образца (рис.59)

$$V = \pi r^2 l.$$

Изменение объема

$$dV = \pi (2lrdr + r^2 dl).$$

Для того, чтобы объем тела не изменялся при деформации, необходимо выполнение равенства

$$dV = 0,$$

или

$$2lrdr = -r^2 dl.$$

Отсюда находим

$$\frac{\Delta r}{r} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l},$$

то есть

$$\mu = -\frac{\frac{\Delta r}{r}}{\frac{\Delta l}{l}} = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, для того, чтобы объем тела при деформации не изменялся, т.е. изменение длины Δl образца компенсировалось соответствующим изменением радиуса Δr (для цилиндрического образца), необходимо, чтобы

$$\mu = \frac{1}{2}. \quad (30.9)$$

В действительности для большинства тел коэффициент Пуассона меньше $\frac{1}{2}$ и находится в пределах 0,30 – 0,40, т.е. объем тела при линейной деформации увеличивается (у пробки коэффициент Пуассона равен нулю). Для жидкостей коэффициент Пуассона $\mu = 0,5$.

Деформация сдвига. Этот вид деформации возникает под действием сил, приложенных к двум диагонально противоположным граням тела (рис. 60).

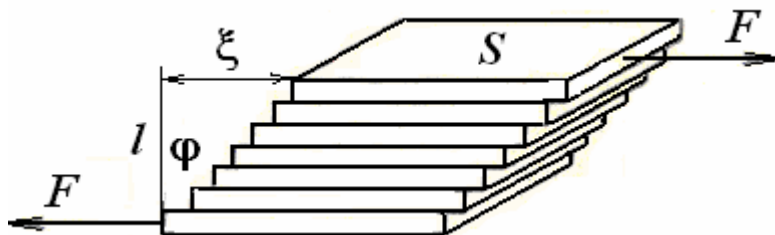


Рис. 60.

Такая система сил вызывает смещение плоских слоев, параллельных направлению сил, друг относительно друга. Из рис. 60 видно, что при этом крайние грани смещаются на некоторое расстояние ξ . Если первоначальная длина образца равна l , то величина деформации может характеризоваться отношением ξ/l . Т к это отношение при малом ξ равно $\operatorname{tg} \varphi \approx \varphi$, где φ – угол сдвига плоскостей, то мерой деформации принимается именно этот угол. Из опыта следует

$$\varphi = \frac{F}{GS}, \quad (30.10)$$

где G – модуль сдвига; F – тангенциальная сила, направленная по касательной к поверхности; $F/S = \tau$ – касательное напряжение. Тогда формула (30.10) записывается в виде

$$\tau = G \varphi.$$

Между модулем сдвига и модулем Юнга существует соотношение

$$G = E/(2(1 + \mu)) \quad (30.11)$$

Модули сдвига и Юнга для твердых материалов имеют одинаковый порядок $10^{10} - 10^{11}$ Па. Например, для стали $E = 2,2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0,8 \cdot 10^{11}$ Па; для меди $E = 1,2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0,44 \cdot 10^{11}$ Па; для свинца $E = 1,6 \cdot 10^{10}$ Па, $G = 0,6 \cdot 10^{10}$ Па.

Пример 30.1. К стальному стержню длиной $l = 3$ м и диаметром $d = 2$ см подвешен груз массой $m = 2,5 \cdot 10^3$ кг. Определить напряжение σ в стержне, его относительное ε и абсолютное Δl удлинение.

Выберем начало координат в точке подвеса стержня. Напряжение σ в любом сечении стержня с координатой x создается весом груза mg и весом той части стержня, которая находится ниже сечения (рис. П.30.1):

$$\rho \frac{\pi d^2}{4} (l - x) g . \quad (\text{П. 30.1}).$$

Тогда зависимость напряжения в стержне от координаты x произвольного сечения будет иметь вид

$$\sigma(x) = \frac{P}{S} = \frac{m + \rho \frac{\pi d^2}{4} (l - x)}{\frac{\pi d^2}{4}} g . \quad (\text{П. 30.2}).$$

Подставив числовые значения массы груза, длины стержня и плотности стали $\rho_{\text{ст}} = 7.8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, получим

$$\sigma(x) = 7,81 \cdot 10^7 + 7,65(3 - x) \cdot 10^4 . \quad (\text{П. 30.3})$$

Здесь σ – в паскалях, x – в метрах. Поскольку напряжение зависит от координаты линейно, среднее значение напряжения

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sigma(0) + \sigma(l)}{2} . \quad (\text{П. 30.4})$$

Используя закон Гука $\varepsilon = \frac{\langle \sigma \rangle}{E}$ и значение модуля Юнга для стали $E_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^{11} \text{ Па}$, найдем абсолютное удлинение

$$\Delta l = \varepsilon l = \frac{\langle \sigma \rangle}{E} l . \quad (\text{П.30.5})$$

$$\varepsilon = 3,91 \cdot 10^{-4}, \Delta l = 1,17 \text{ мм}.$$

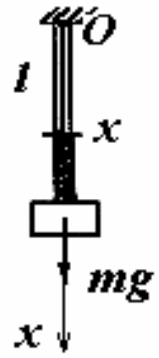


Рис. П. 30.1

Контрольные вопросы

1. Как соотносятся кинетическая и потенциальная энергия молекул в газах, жидкостях и твердых телах?
2. Чем обусловлена неодинаковость физических свойств кристаллов по различным направлениям?
3. Как подразделяются кристаллы по физическому признаку?
4. Согласно одному из основных положений электростатики система покоящихся точечных зарядов, находящихся на конечном расстоянии друг от друга, не может быть устойчивой. Не противоречит ли существование ионных кристаллов этому положению?
5. Каков механизм ковалентной связи по классическим представлениям?
6. Какова роль свободных электронов, образующих электронный газ, в образовании металлической связи?
7. К каким двум элементарным деформациям можно свести любую деформацию твердого тела?

Рекомендованная литература

1. Савельев И.В. Курс физики. В 3-х т. Т 1: Механика. Молекулярная физика. – М.: «Наука», 1989, – 352с.,
2. Кучерук І. М., Горбачук І.Т, Луцик П.П. Загальний курс фізики. У 3 т. Т.1: Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.; «Техніка», 1999, – 536 с
3. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – М. «Высш. шк.», 1989, – 609 с.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М., «Академия», 2005, – 560 с.
5. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – 2-е изд., дополн. - М.: «Лабора-тория базовых знаний».2001.– 208 с.
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики. – М.: «Наука», 1977-1980.– Т. 2
7. И.К.Кикоин, А.К.Кикоин. Молекулярная физика.Учебное пособие. М.Физматгиз. 1963. – 500 с.
8. Калашников Н.П.,Смондырев М.А. Основы физики. Учебник для вузов. В 2-х то-мах. Т. 2. М.Дрофа. 2004. – 432 с.
9. Бушок Г.Ф., Є.Ф.Венгер. Курс фізики. У 2 кн.: Кн.2. Оптика. Фізика атома і атомно-го ядра.Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.:«Либідь», 2001. – 448с.
10. Акоста В. И др. Основы современной физики. Пер с англ. .– М. : Просвещение, 1981.– 495 с.
11. Чертов А.Г. Воробьев А.А. Задачник по физике. – М.: «Физмат лит», 2005 – 640 с.
12. Гаркуша І.П., Горбачук І.Т., Курінний В.П. та ін. Загальний курс фізики: Збірник задач – К.: «Техніка», 2004,– 560 с.

Навчальне видання

Гаркуша Ігор Павлович
Курінний Володимир Павлович

ФІЗИКА
Частина 2
МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

Навчальний посібник

(Російською мовою)

Друкується в редакційній обробці авторів.

Підп. до друку 30.11.2012. Формат 30x42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 5,4.
Обл.-вид. арк. 5,4. Тираж 100 пр. Зам. №

Підготовлено до друку та видруковано
У Державному вищому навчальному закладі
«Національний гірничий університет».
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1842 від 11.06.2004.

49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19.