

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика и термодинамика занимают особое место в курсе общей физики. В этом разделе рассматриваются свойства макроскопических систем, состоящих из огромного числа атомов и молекул. Студенты изучают внутреннее строение материи. Понимание этого, несомненно, будет способствовать дальнейшему более глубокому изучению других разделов курса физики: электромагнетизма, оптики, атомной и ядерной физики и физики твердого тела.

При подготовке учебного пособия «Основы молекулярной физики и термодинамики» с целью сохранения объема были исключены исторические обзоры, описание приборов, экспериментальных установок, описание демонстрационных опытов, показываемых на лекциях. Должное внимание обращено на физическую суть явлений; изложение материала в основном дано без громоздких математических выкладок.

Учебное пособие состоит из трех глав. В первой главе излагаются основы молекулярно-кинетической теории идеальных газов, во второй – термодинамика и в третьей – реальные газы и жидкости.

Данная работа написана в соответствии с действующей программой по общей физике для студентов инженерно-технических специальностей ХГТУ.

Автор выражает глубокую признательность доценту кафедры физики Ю. И. Щербакову – научному редактору этого издания.

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

§ 1. Статистический и термодинамический методы исследования

В классической механике изучают движение и взаимодействие макроскопических тел, не интересуясь их внутренним строением. Полагают, что они являются системами материальных точек, жестко связанных между собой (абсолютно твердое тело).

Молекулярная физика изучает явления, происходящие внутри макроскопических тел. Следовательно, молекулярная физика неразрывно связана с теорией строения вещества. Современная наука стоит на позициях атомизма. Доказано, что все тела в природе состоят из мельчайших частиц (атомов и молекул), находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении. Размеры атома $d \approx 10^{-10}$ м. Теория строения вещества, базирующаяся на этом положении, называется молекулярно-кинетической. Основоположником этой теории является М. В. Ломоносов. К середине XIX столетия благодаря работам ученых Д. Джоуля, Р. Клаузиуса, Д. Максвелла, Л. Больцмана и др. молекулярно-кинетическая теория прочно утвердилась в науке.

Основные положения молекулярно-кинетической теории следующие:

1. Все тела состоят из атомов и молекул, в состав которых входят электроны, протоны, нейтроны;
2. Атомы и молекулы вещества находятся в непрерывном хаотическом движении;
3. Между атомами и молекулами действуют силы взаимодействия – притяжения и отталкивания. Природа этих сил электромагнитная.

Непосредственным опытным подтверждением справедливости молекулярно-кинетической теории служат броуновское движение, процессы диффузии, теплопроводности и другие явления. Роль молекулярно-кинетической теории в развитии физики очень велика, т. к. эта теория позволила единым образом подойти к изучению разнообразных физических явлений, связанных с характером движения молекул.

Особенности теплового движения молекул в четырех агрегатных состояниях объясняются тем, что между молекулами действуют одновременно силы взаимного притяжения и отталкивания.

В разреженных газах средние расстояния между молекулами столь велики, что силы межмолекулярного взаимодействия практически не влияют на движение молекул. Можно считать, что молекулы газа движутся от столкновения до столкновения между собой или со стенками сосуда равномерно и прямолинейно.

В твердых кристаллических телах силы взаимодействия между частицами (атомами, молекулами и ионами) весьма велики. В результате совместного действия сил притяжения и отталкивания частицы совершают только хаотические тепловые колебания около некоторых средних положений, называемых узлами кристаллической решетки.

Движение молекул в жидкостях наиболее сложно. Каждая молекула в течение некоторого промежутка времени (10^{-10} – 10^{-13} с) колеблется около определенного положения равновесия, которое само время от времени смещается на расстояние, соизмеримое с размерами молекул. В результате молекулы внутри жидкости хаотически колеблются и медленно хаотически перемещаются по объему сосуда.

Плазма – еще одно агрегатное состояние вещества. Это газ, в котором имеется большое количество положительно и отрицательно заряженных ионов, а также свободных электронов. Плазма может быть получена, например, при нагревании вещества до высоких температур порядка 10^6 – 10^8 °С. При этих условиях вещество находится в газообразном состоянии. Почти все атомы вследствие тепловых столкновений превращаются в ионы.

Движение каждой молекулы может быть описано законами классической механики. Однако число молекул в любом теле огромно. Например, в 1 м^3 газа при обычных давлениях и температурах содержится порядка 10^{25} молекул, а в жидкостях и твердых телах – порядка 10^{28} молекул. Поэтому практически невозможно написать систему уравнений движения такого множества молекул и тем более решить.

Законы поведения огромного числа молекул изучаются двумя взаимно дополняющими друг друга методами: статистическим и термодинамическим. **Статистический метод** основан на том, что свойства макроскопической системы определяются свойствами частиц системы, особенностями их движения и усредненными значениями динамических характеристик (скорость, энергия, концентрация и т. д.). Например, температура тела определяется скоростью беспорядочного теплового движения его молекул. Так как разные молекулы имеют различные скорости в любой момент времени, то температура может быть выражена только через среднее значение скорости движения молекул. Нельзя говорить о температуре одной или нескольких молекул, это понятие – статистическое.

Термодинамический метод основан на анализе условий и количественных соотношений при различных превращениях энергии, происходящих в системе. В термодинамическом методе не рассматриваются внутреннее строение изучаемых тел и характер движения отдельных их частиц. Раздел физики, в котором физические свойства макроскопических систем изучаются с помощью термодинамического метода, называется **термодинамикой**. Таким образом, термодинамика изучает условия превращения

энергии из одного вида в другой и характеризует эти превращения с количественной стороны. В основе термодинамики лежат два экспериментально установленных закона, которые часто называют первым и вторым началами термодинамики, а также принцип недостижимости абсолютного нуля (третье начало термодинамики). С помощью этих законов можно получить многие сведения о свойствах тел в различных условиях.

Области применения термодинамики шире, чем молекулярно-кинетической теории, т. к. нет таких областей физики и химии, в которых нельзя было бы пользоваться термодинамическим методом. С другой стороны, термодинамика ничего не говорит о микроскопическом строении вещества, о механизме явления, а лишь устанавливает связи между макроскопическими свойствами вещества.

Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика взаимно дополняют друг друга, но отличаются различными методами исследования.

§ 2. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и процессы

Совокупность рассматриваемых тел, обменивающихся энергией как между собой, так и с другими (внешними) телами, называется **термодинамической системой**. В основе термодинамического метода исследования лежит понятие о **состоянии термодинамической системы**. Состояние системы определяется совокупностью значений всех величин, характеризующих физические свойства системы и называемых ее **термодинамическими параметрами**. Например, температура, плотность, давление, удельное электрическое сопротивление и т. д. являются термодинамическими параметрами. Термодинамическое состояние может быть равновесным и неравновесным. Состояние системы называется **термодинамически равновесным**, если характеризующие ее параметры во всех участках системы остаются неизменными сколь угодно долго, причем эта неизменность не обусловлена какими-либо внешними по отношению к системе процессами. Равновесное термодинамическое состояние – это состояние, к которому система приходит самопроизвольно, если ее изолировать от внешней среды или поместить в среду с неизменными внешними параметрами. Например, состояние насыщенного раствора какой-либо соли; состояние воды и льда, помещенных в термостат при 0°C ; состояние газа в закрытом сосуде при неизменной температуре окружающей среды.

Термодинамические параметры подразделяются на внешние и внутренние. Внешние параметры характеризуют внешние условия, в которых находится система. Эти параметры зависят от взаимного расположения окружающих систему тел и от внешних силовых полей, действующих

щих на систему. Например, объем системы, площадь ее внешней поверхности, напряженность электрического поля и т. д.

Внутренние параметры определяются числом частиц в системе, их свойствами и движением. Например, температура, давление, плотность, концентрация и др. Внешние и внутренние параметры взаимосвязаны.

Состояние системы называется **неравновесным**, если оно без всякого воздействия извне самопроизвольно изменяется со временем. В неравновесных состояниях находятся ненасыщенный раствор соли с кристаллами растворяющегося вещества, неравномерно прогретый газ и т. д.

Система, находящаяся в неравновесном состоянии и предоставленная самой себе, постепенно переходит в равновесное состояние. Переход системы к равновесному состоянию называется **релаксацией**, а время τ , необходимое для этого, временем релаксации.

Любое изменение термодинамического состояния системы называется **термодинамическим процессом** (рис. 1).

На рисунке изображен произвольный термодинамический процесс в координатах P , V , где P – давление, V – объем. Система находилась в состоянии 1, а затем перешла в состояние 2. Стрелкой показано направление процесса. Состояние системы изменяется при нагревании, охлаждении, воздействии электрических, магнитных, гравитационных полей и т. д. Различают **рав-**

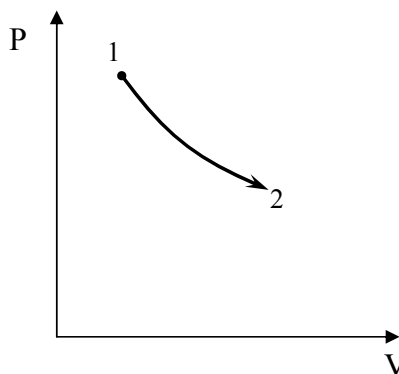


Рис. 1

новесные и **неравновесные** процессы. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется **равновесным**. Процесс, состоящий из последовательных неравновесных состояний, называется **неравновесным**. Процесс является равновесным, если он протекает бесконечно медленно и при этом внешнее воздействие изменяется непрерывно, без скачков. Равновесный процесс – абстракция. Приближением к нему является процесс, при котором средняя скорость изменения параметров много меньше средней скорости изменения их при релаксации.

Основными параметрами термодинамического состояния газа являются **давление, объем, температура**.

Рассмотрим эти понятия с термодинамической точки зрения.

Давлением P называется физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности по нормали к ней:

$$P = \frac{dF_n}{dS}, \quad (1)$$

где dF_n – проекция силы $d\vec{F}$ на нормаль к dS .

Объем V – область пространства, занимаемая телом.

Температура T – параметр состояния, связанный с понятием теплового равновесия.

Два тела, изолированные от окружающих тел, обменивающиеся энергией друг с другом, находятся в тепловом равновесии, если их термодинамические состояния не изменяются со временем. Телам, находящимся в тепловом равновесии друг с другом, приписывается одна и та же температура. **Температура характеризует степень нагретости тел.** В современной физике пользуются **термодинамической (абсолютной) температурой T** и **температурой Цельсия t** . В термодинамической температурной шкале температура выражается в кельвинах (К). Связь между термодинамической температурой и температурой по стоградусной шкале имеет вид $T = t + 273,15$ °С. Температура $T = 0$ К (по стоградусной шкале – $273,15$ °С) называется **абсолютным нулем температуры**. Анализ различных процессов показывает, что абсолютный нуль недостижим, хотя приближение к нему сколь угодно близко возможно.

Параметры состояния $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па = 760 мм рт. ст. = 1 атм и $T = 273$ К ($t = 0$ °С) называют **нормальными условиями**.

§ 3. Опытные законы идеального газа. Уравнение состояния идеального газа

В молекулярно-кинетической теории применяют понятие **идеального газа**. Идеальный газ удовлетворяет следующим условиям:

1. Между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия на расстоянии;
2. Объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, т. е. молекулы газа могут быть уподоблены материальным точкам;
3. Столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Идеальный газ – абстракция. Реальные газы при малых давлениях и не слишком низких температурах по своим свойствам близки к идеальным газам. Например, водород, гелий при атмосферном давлении и комнатной температуре ведут себя практически как идеальные газы. В реальных газах существуют силы межмолекулярного притяжения и отталкивания. Эти силы действуют одновременно. В противном случае молекулы газа слиплись бы либо разлетелись.

Опытным путем был установлен целый ряд законов, описывающих поведение идеального газа.

Закон Бойля-Мариотта (открытый в XVII в.). Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$PV = \text{const} \quad (2)$$

при $T = \text{const}$, $m = \text{const}$.

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется **изотермическим процессом**. На графике изотерма в координатах P , V изображается гиперболой (рис. 2). Изотермическое расширение (сжатие) газа можно наблюдать, например, в цилиндре при медленном движении поршня.

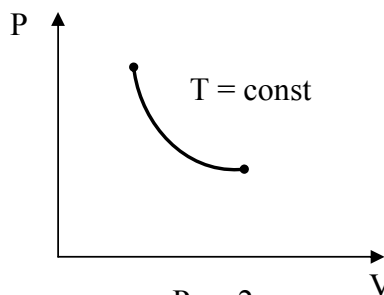


Рис. 2

Закон Гей-Люссака (1802). Объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t) \quad (3)$$

при $P = \text{const}$, $m = \text{const}$.

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**. На графике в координатах V , t изобарный процесс изображается прямой линией (рис. 3, а). V_0 – объем газа при 0°C .

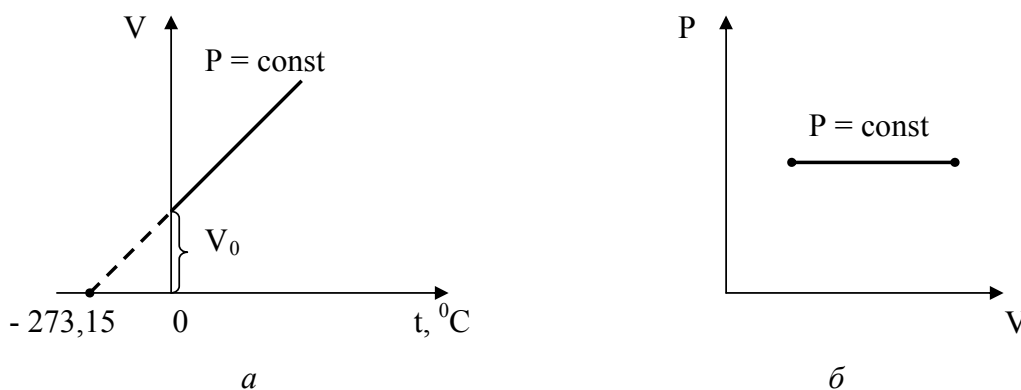


Рис. 3

В координатах P , V изобара представляет прямую линию, параллельную оси объема газа (рис. 3, б). В выражении (3) $\alpha = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{град}}$ является

коэффициентом объемного расширения. При экстраполяции изобара (рис. 3, а) пересекает ось температур в точке $t = -273,15^\circ\text{C}$. Если сместить начало отсчета температуры в эту точку, то происходит переход к шкале Кельвина. Изобарный процесс можно наблюдать при нагревании (охлаждении) газа в цилиндре под поршнем, который легко перемещается.

Закон Шарля (1787). Давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$P = P_0 (1 + \gamma t) \quad (4)$$

при $V = \text{const}$, $m = \text{const}$.

Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется **изохорным**. На графике (рис. 4, а) в координатах P , t он изображается прямой, называемой **изохорой**. P_0 – давление при 0°C . В координатах P , V изохора представляет прямую линию, параллельную оси давлений (рис. 4, б).

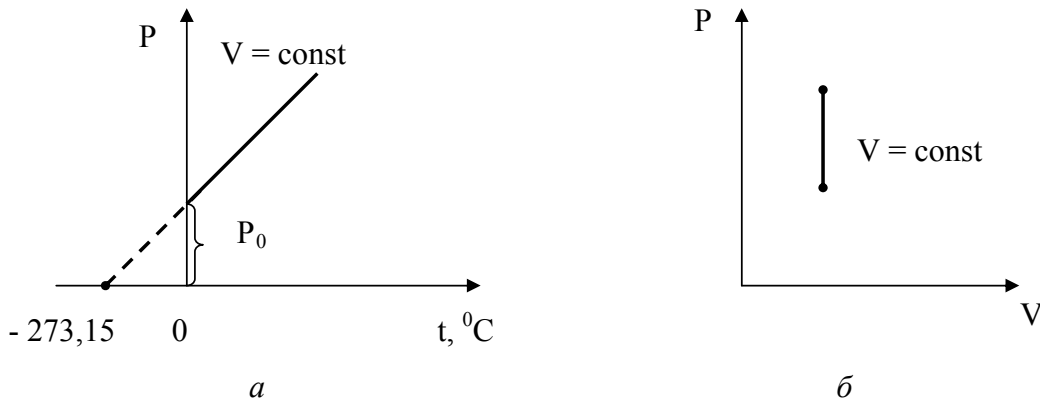


Рис. 4

В выражении (4) $\gamma = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{град}}$ – термический коэффициент давления.

Изохора пересекает ось температур (рис. 4, а) в точке $t = -273,15^\circ\text{C}$. Изохорный процесс можно наблюдать при нагревании (охлаждении) газа в толстостенном цилиндре с наглухо закрытой крышкой.

Закон Авогадро (1811). Моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях ($P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T = 273$ К) этот объем равен $22,41 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. В одном моле вещества содержится число молекул, называемое постоянной Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Закон Дальтона (1801). Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n, \quad (5)$$

где P_1, P_2, \dots, P_n – парциальные давления.

Парциальное давление – это давление, которое оказывал бы каждый газ смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси.

Как указывалось, состояние системы определяется термодинамическими параметрами: давлением P , объемом V , температурой T . Между ни-

ми существует определенная связь, называемая **уравнением состояния**, которое дается в общем виде выражением

$$f(P, V, T) = 0, \quad (6)$$

где каждая из переменных является функцией двух других.

Б. Клапейрон, используя законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, вывел уравнение состояния идеального газа:

$$\frac{PV}{T} = B = \text{const}, \quad (7)$$

где B – газовая постоянная, зависящая от массы газа и его природы.

Д. И. Менделеев, исходя из законов Клапейрона и Авогадро, получил наиболее общее выражение **уравнения состояния газа**, связывающее между собой объем V , давление P , температуру T , массу m и молярную массу μ газа:

$$PV = \frac{m}{\mu} R T, \quad (8)$$

где $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - универсальная газовая постоянная.

Выражение (8) называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева-Клапейрона.

§ 4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газа связывает параметры состояния газа с характеристиками движения его молекул. Для вывода этого уравнения подсчитаем давление, производимое газом на стенки сосуда, в котором он заключен. Давление возникает в результате ударов молекул о стенки сосуда.

Пусть в кубическом сосуде с ребром a находится одноатомный идеальный газ, содержащий N молекул (рис. 5). Для упрощения расчетов будем считать, что все молекулы газа имеют одинаковую массу m , и их хаотическое движение заменим на движение только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений: вдоль каждого из них движется $\frac{1}{3}$ всех молекул, находящихся в сосуде:

$$N' = \frac{1}{3} N.$$

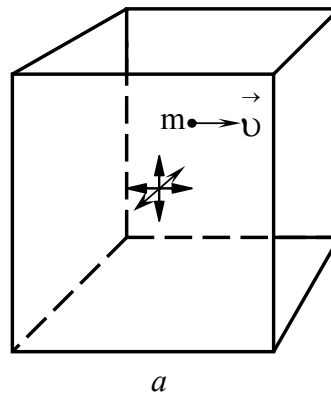


Рис. 5

При каждом упругом соударении молекула, движущаяся в направлении правой стенки сосуда, передает ей импульс:

$$mv - (-mv) = 2mv, \quad (9)$$

где v – скорость молекулы. Знак минус показывает, что скорость молекулы при ударе изменяет направление на противоположное. Средняя сила, действующая на стенку между двумя последующими соударениями, будет равна

$$\langle f \rangle = m \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{2mv}{\Delta t}, \quad (10)$$

где $\Delta t = \frac{2a}{v}$ – время движения молекулы между двумя последующими соударениями о правую стенку сосуда.

Так как молекулы обладают различными скоростями $v_1, v_2, v_3, \dots, v_{N'}$, то средняя результирующая сила ударов молекул о стенку сосуда, исходя из выражения (10), будет равна

$$\langle F \rangle = \frac{mv_1^2}{a} + \frac{mv_2^2}{a} + \frac{mv_{N'}^2}{a} = \frac{m}{a} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_{N'}^2). \quad (11)$$

Умножим правую часть выражения (11) на N' и поделим на N' , тогда имеем

$$\langle F \rangle = \frac{mN'}{a} \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{N'}^2}{N'} \right) = \frac{mN'}{a} \langle v^2 \rangle,$$

где $\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{N'}^2}{N'}$ есть **среднее значение квадратов скоростей молекул или квадрат средней квадратичной скорости**.

Средняя квадратичная скорость молекул отличается от средней арифметической скорости и всегда больше ее.

Разделим обе части последнего выражения на a^2 (площадь стенки сосуда) и учтем, что $N' = \frac{1}{3}N$, получим

$$P = \frac{\langle F \rangle}{a^2} = \frac{1}{3} \frac{mN}{a^3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} mn \langle v^2 \rangle, \quad (12)$$

где P – давление, оказываемое газом на стенку сосуда; $n = \frac{N}{V}$ – число молекул в единице объема (концентрация); $V = a^3$ – объем сосуда. Таким образом, давление есть статистическая величина.

Преобразуем выражение (12) с учетом, что $m\langle v^2 \rangle = 2\langle W \rangle$, где $\langle W \rangle$ - средняя кинетическая энергия поступательного теплового движения молекулы, тогда

$$P = \frac{2}{3} n \langle W \rangle. \quad (13)$$

Выражение (13) определяет основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса): **давление идеального газа численно равно 2/3 средней энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема.**

Обе части выражения (13) умножим на объем V_0 одного моля газа:

$$PV_0 = \frac{2}{3} n V_0 \langle W \rangle. \quad (14)$$

Левая часть $PV_0 = RT$ согласно уравнению Менделеева-Клапейрона, а в правой части учтем, что $nV_0 = N_A$ (N_A - число Авогадро). Тогда имеем

$$\langle W \rangle = \frac{3 RT}{2 N_A} = \frac{3}{2} kT, \quad (15)$$

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

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа пропорциональна термодинамической температуре и зависит только от нее.

Это основное уравнение молекулярно-кинетической теории газа для энергии, так называемое **уравнение Больцмана**. Таким образом, температура есть мера хаотического движения молекул. Графически зависимость $\langle W \rangle$ от T изображена на рис. 6 прямой линией. В области низких температур ($T \approx 0 \text{ К}$) линейная зависимость не выполняется. Выводы молекулярно-кинетической теории газов становятся неприемлемыми. Объяснение этому дается на основании законов квантовой статистики. Температура, при которой прекращается хаотическое тепловое движение молекул называется **абсолютным нулем**.

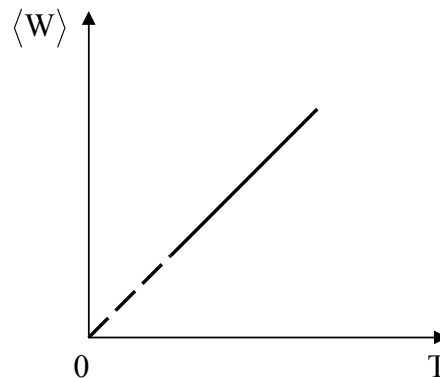


Рис. 6

При $T = 0 \text{ К}$ прекращается только тепловое движение. Другие (нетепловые) формы движения имеют место и при абсолютном нуле. По совре-

менным представлениям при таких условиях у атомов и еще более мелких элементарных частиц имеется так называемая **нулевая энергия**.

Таким образом, термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа и выражение (15) раскрывает молекулярно-кинетическое толкование температуры. Как и давление, температура является статистической величиной.

Используя выражения (13) и (15), получим соотношение между давлением и температурой:

$$P = nkT. \quad (16)$$

Оно также является важным уравнением молекулярно-кинетической теории газа. Температура ниже нуля Кельвина невозможна. Это самая низкая температура в природе. Давление газа при абсолютном нуле равно нулю. Из выражения (16) вытекает закон Паскаля: поскольку все направления движения молекул равновероятны, то давление газа одинаково по всем направлениям. Используя уравнение (16), можно получить законы Дальтона, Шарля и другие опытные газовые законы.

§ 5. Закон распределения молекул по скоростям

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов предполагалось, что молекулы имеют различные скорости. Средняя квадратичная скорость является одной из характеристик движения всей совокупности молекул. Она не имеет смысла применительно к одной молекуле или к небольшому числу молекул. Для нахождения средней квадратичной скорости поступательного движения молекул газа напишем полученные ранее выражения средней кинетической энергии теплового поступательного движения молекул:

$$\langle W \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} \quad \text{и} \quad \langle W \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

откуда

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (17)$$

Для данного газа средняя квадратичная скорость молекул пропорциональна корню квадратному из термодинамической температуры и зависит только от нее. Например, при комнатной температуре молекулы кислорода имеют 480 м/с, водорода 1900 м/с. При температуре жидкого гелия те же скорости будут соответственно 40 и 160 м/с.

Рассмотрим распределение молекул газа по скоростям. Скорости молекул газа могут принимать любые значения от 0 до очень больших исходя из предположения о полной беспорядочности их движения. Так как число возможных значений скорости в этом интервале бесконечно велико, а число молекул в любом реальном количестве газа конечно, то бессмысленно говорить о числе молекул, обладающих точно заданной скоростью, например скоростью 413,15 м/с. Может быть, что такой скоростью вообще ни одна молекула не обладает. Разумно говорить о вероятности того, что данная молекула имеет скорость, лежащую в определенном интервале скоростей.

Пусть dn – число молекул в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, n – концентрация молекул газа.

Тогда

$$dn = n f(v) dv, \quad (18)$$

где $f(v)$ – **функция распределения молекул по скоростям**. Функция распределения показывает, какова вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, заключенное в единичном интервале скоростей, включающем данную скорость v , или каково относительное число молекул, скорости которых лежат в этом интервале.

Д. К. Максвелл (1859) теоретически решил задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям. При этом предполагалось, что все молекулы газа одинаковы, температура газа по всему объему сосуда одинакова и отсутствуют внешние воздействия на газ (силовое поле). Применяя методы теории вероятностей, Максвелл получил закон распределения молекул по скоростям:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (19)$$

где m – масса молекулы; T – абсолютная температура газа; v – заданная скорость; k – постоянная Больцмана; e – основание натуральных логарифмов. Распределение Максвелла справедливо для частиц любых классических систем – газов, жидкостей, твердых тел, находящихся в тепловом равновесии.

Исследуем функцию распределения:

при $v = 0$ имеем $f(v) = 0$; при $v = \infty$ $f(v) = 0$.

Отсюда следует, что очень малые и очень большие скорости маловероятны.

При некотором v величина $f(v)$ максимальна. Скорость v_b , соответствующая максимуму функции распределения, называется **наиболее вероятной скоростью**. Чтобы найти v_b , нужно продифференцировать $f(v)$ по v

и приравнять найденную производную нулю. Опуская математические преобразования, имеем

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (20)$$

Закон распределения молекул по скоростям позволяет определить величину **средней арифметической скорости** $\langle v \rangle$ поступательного движения молекул идеального газа. Расчет приводит к следующему выражению:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (21)$$

Таким образом, существуют три скорости, характеризующие состояние газа, согласно выражениям (20), (21), (17): наиболее вероятная, средняя арифметическая и среднеквадратичная. График функции распределения для некоторой температуры приведен на рис. 7. Кривая распределения асимметрична относительно v_B . Площадь под кривой, лежащая правее максимума, больше площади, лежащей левее его. Значит, число молекул, скорости которых больше наиболее вероятной, превышает число молекул, скорости которых меньше ее. Относительное число молекул $\frac{dn}{n}$, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, находится как площадь заштрихованной полоски. Вся площадь под кривой распределения численно равна вероятности того, что скорость данной молекулы имеет значение, принадлежащее интервалу $0 - \infty$. Эта площадь равна 1. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормирования

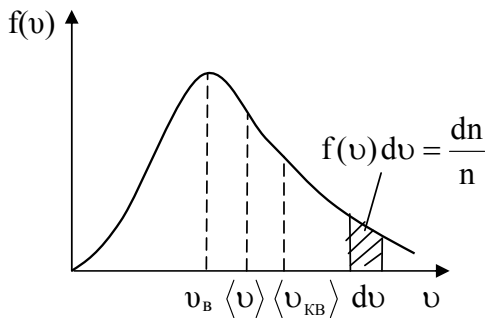


Рис. 7

молекулы имеет значение, принадлежащее интервалу $0 - \infty$. Эта площадь равна 1. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормирования

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

При повышении температуры максимум кривой распределения смещается в область больших скоростей, а его абсолютная величина уменьшается (рис. 8).

скорости которых больше наиболее вероятной, превышает число молекул, скорости которых меньше ее. Относительное число молекул $\frac{dn}{n}$, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, находится как площадь заштрихованной полоски. Вся площадь под кривой распределения численно равна вероятности того, что скорость данной

Следовательно, при нагревании газа доля молекул, обладающих малыми скоростями, уменьшается, а доля молекул с большими скоростями увеличивается. Площадь под кривой по-прежнему равна единице. При столкновении молекул в газе изменяются не только направления, но и величина скоростей обеих сталкивающихся молекул. Скорости одних молекул увеличиваются, а других — уменьшаются. Но число молекул, скорости которых лежат в любом определенном интервале скоростей dv , не меняется. Если в результате столкновений в единицу времени dn молекул, обладавших скоростью в интервале dv , изменят свою скорость, то ровно столько же молекул, обладавших раньше другими скоростями, приобретут в результате столкновений скорость в пределах dv . **Раз установившееся максвелловское распределение по скоростям в дальнейшем сохраняется** при постоянной температуре и при отсутствии внешних силовых полей.

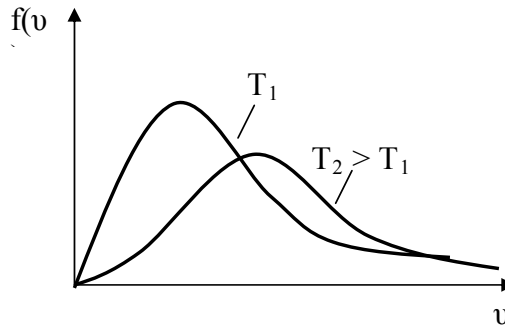


Рис. 8

Как показал Больцман, в результате взаимодействия между молекулами, каким бы ни было исходное распределение скоростей молекул, в конце концов устанавливается максвелловское распределение.

Экспериментально закон Максвелла проверен в 1920 году О. Штерном. Два коаксиальных цилиндра жестко связаны между собой (рис. 9). Внутренний цилиндр с радиусом r имеет узкую щель. Вдоль оси цилиндра натянута платиновая проволока, покрытая слоем серебра. В приборе создается вакуум. При пропускании тока через нить атомы серебра испаряются из нити и летят по всем направлениям. Цилиндры приводятся во вращение с одной и той же угловой скоростью ω . Определенное число атомов серебра пролетает через щель внутреннего цилиндра и конденсируется на внутренней стенке внешнего цилиндра с радиусом R .

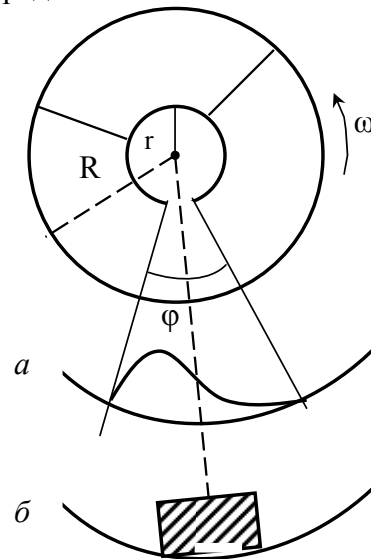


Рис. 9

Опыт показывает, что след получается размытым, неодинаковым по толщине и смещенным по отношению к следу, получаемому в неподвижном приборе (разрезы этих следов конденса-

рованных атомов серебра показаны на рис. 9: a – во вращающемся приборе, b – в неподвижном). За время, пока атомы проходят расстояние между цилиндрами, прибор поворачивается на некоторый угол φ . Вследствие различия скоростей разные атомы серебра затрачивают на этот путь разное время, следовательно, смещение их относительно поверхности внешнего цилиндра тоже будет разным: оно минимально для быстрых атомов и максимально для самых медленных. Сравнивая форму разреза следа (a) с кривой распределения Максвелла, можно увидеть их сходство. Зная радиусы внешнего и внутреннего цилиндров R и r , угол поворота цилиндров φ , угловую скорость вращения цилиндров ω , можно вычислить скорость атомов:

$$v = \frac{\omega(R - r)}{\varphi}.$$

Эксперименты показали, что распределение числа атомов по скоростям находится в соответствии с теоретическим законом Максвелла.

§ 6. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов и максвелловского распределения молекул по скоростям предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют. Однако молекулы любого газа всегда находятся в поле тяготения Земли. Если бы не было тяготения, то атмосферный воздух рассеялся бы по всей Вселенной. Если бы не было теплового движения молекул атмосферного воздуха, то они упали бы на Землю. Тяготение и тепловое движение приводят газ в состояние, при котором его концентрация убывает с высотой. При неизменной температуре давление газа пропорционально концентрации его молекул. Следовательно, и давление газа убывает с высотой. Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна.

Воспользуемся формулой Паскаля для гидростатического давления: $P = \rho gh$, где P – давление жидкости на глубине h от ее поверхности; ρ – плотность жидкости; которая вследствие малой сжимаемости остается практически постоянной; g – ускорение силы тяжести.

Газы легко сжимаемы, а их плотность зависит от давления. Следовательно, формулой Паскаля можно пользоваться только для вычисления давления очень тонких горизонтальных слоев газа, в которых плотность можно считать постоянной. Пусть на высоте h от условного горизонтального уровня давление газа равно P , тогда с увеличением высоты на dh давление газа понизится на dP (рис. 10), т. е.

$$dP = - \rho g dh. \quad (22)$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, заменим плотность ρ в выражении (22):

$$dP = -\frac{P\mu}{RT}gdh$$

или

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g dh}{RT}.$$

С изменением высоты от h_1 до h_2 давление изменяется от P_1 до P_2 (рис. 10), т. е.

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh,$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\mu g}{RT}(h_2 - h_1).$$

Или

$$P_2 = P_1 e^{-\frac{\mu g}{RT}(h_2 - h_1)}. \quad (23)$$

Так как высоты отсчитываются относительно уровня моря, где давление считается нормальным P_0 , то выражение (23) можно записать в виде

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (24)$$

где P – давление на высоте h .

Выражение (24) называется **барометрической формулой Лапласа: давление идеального газа, находящегося в однородном поле тяготения в состоянии статистического равновесия, убывает с высотой h по экспоненциальному закону.**

Барометр, проградуированный для отсчета высоты над уровнем моря, называется **альтиметром** (высотомер). Он широко применяется в авиации, при восхождении на горы и т. п.

Барометрическую формулу можно преобразовать, если воспользоваться выражением (16):

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (25)$$

где n – концентрация молекул на высоте h ; n_0 – концентрация на высоте $h = 0$.

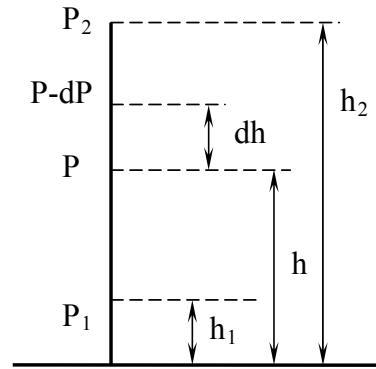


Рис. 10

Так как $\mu = mN_A$ (N_A – число Авогадро, m – масса одной молекулы), $R = kN_A$, то выражение (25) принимает вид

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (26)$$

где $mgh = W$ – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, т. е.

$$n = n_0 e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (27)$$

Выражение (27) называется **распределением Больцмана** для частиц (молекул) во внешнем потенциальном поле. Из него следует, что концентрация молекул максимальна там, где их потенциальная энергия минимальна. С увеличением потенциальной энергии концентрация молекул уменьшается. Закон распределения Больцмана является универсальным. Он справедлив для молекул, находящихся в произвольном потенциальном поле внешних сил. Из выражения (27) следует, что при $T \rightarrow \infty$ имеем $n \rightarrow n_0$, т. е. повышение температуры влечет за собой выравнивание концентрации молекул. При $T \rightarrow 0$ К имеем $n \rightarrow 0$, т. е. молекулы под действием силы тяжести собрались бы на поверхности Земли.

Если в выражении (25) заменить $\mu = mN_A$, то полученное выражение можно использовать для экспериментального определения постоянной Авогадро:

$$N_A = \frac{RT}{mg(h - h_0)} \ln \frac{n_0}{n_h}. \quad (28)$$

Эксперименты, проведенные Ж. Перреном (1906) по определению числа Авогадро, дали результаты: $N_A = 6,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

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

До сих пор мы предполагали, что молекулы газа являются материальными точками. В действительности молекулы имеют конечные размеры и непрерывно соударяются друг с другом. Между двумя последовательными столкновениями молекулы движутся прямолинейно и равномерно, проходя при этом расстояния λ , называемые **длинами свободных пробегов**. Эти расстояния могут быть самыми разными. Поэтому вводится понятие **о средней длине свободного пробега** $\langle \lambda \rangle$. Для вычисления $\langle \lambda \rangle$ будем считать, что молекулы газа представляют собой шарики диаметром $d \cong 10^{-10}$ м. Подсчитаем среднее число соударений, которые испытывает молекула при своем движении за единицу времени. Для упрощения расчетов будем

предполагать, что все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны, а эта одна движется со скоростью, равной средней арифметической $\langle v \rangle$.

При движении молекула будет сталкиваться с другими молекулами, центры которых отстоят от траектории движения ее центра на расстоянии, меньшие или равные диаметру молекул d . За единицу времени рассматриваемая молекула столкнется с другими молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра высотой $\langle v \rangle$ и радиусом основания d (рис. 11). Тогда среднее число соударений $\langle \lambda \rangle$ молекулы в единицу времени будет равно

$$\langle z \rangle = \pi d^2 n \langle v \rangle, \quad (29)$$

где n – концентрация молекул.

Если учесть, что остальные молекулы тоже движутся, то вместо средней арифметической скорости $\langle v \rangle$ должна входить средняя относительная скорость $v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle$. Тогда среднее число соударений будет иметь вид

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (30)$$

Так как средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, равен $\langle v \rangle$, то средняя длина свободного пробега выразится следующим образом:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (31)$$

то есть $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна концентрации молекул. С другой стороны, из выражения (16) следует, что при $T = \text{const}$ n пропорциональна давлению P . Следовательно:

$$\frac{\langle \lambda_1 \rangle}{\langle \lambda_2 \rangle} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{P_2}{P_1}. \quad (31^*)$$

При выводе $\langle \lambda \rangle$ предполагалось, что соударяющиеся молекулы являются твердыми шариками с диаметром d . В действительности каждая молекула представляет сложную систему ядер и электронов. Между молекулами действуют силы взаимодействия. Так как при соударениях такие молекулы ведут себя не как твердые шарики, то вводят понятия «эффективный диаметр» и «эффективное поперечное сечение». Наименьшее расстояние, на

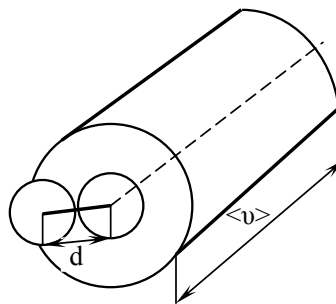


Рис. 11

которое сближаются при столкновении центры двух таких молекул, называется **эффективным диаметром молекулы**.

Эффективное поперечное сечение молекул зависит от характера сил взаимодействия между ними. При увеличении скоростей движения молекул (повышение температуры) эффективное поперечное сечение молекул уменьшается.

Экспериментально средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ была определена в 1920 г. М. Борном и Е. Борманом с помощью молекулярных пучков. Средняя длина свободного пробега молекул газа при нормальных условиях составляет порядка 10^{-3} м. С понижением давления газа $\langle \lambda \rangle$ возрастает, например, при $P \sim 10^{-3}$ Па достигает нескольких метров: $\langle \lambda \rangle = 3,8$ м.

§ 8. Явления переноса

В отсутствие равновесия в газе всегда имеется пространственная неоднородность тех или иных его параметров, например плотности, давления, температуры и т. д. Если такой газ предоставить самому себе, то хаотическое движение молекул постепенно выравнивает эти неоднородности и газ придет в состояние термодинамического равновесия. Процессы выравнивания сопровождаются направленным переносом физических величин – массы, энергии, импульса и т.д. – и поэтому называются **явлениями переноса**. К явлениям переноса в газах относятся **диффузия**, **теплопроводность**, **внутреннее трение (вязкость)**.

Диффузией называется явление самопроизвольного взаимного проникновения и перемешивания молекул двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел. В чистых газах при постоянной температуре диффузия возникает вследствие неодинаковой плотности в различных частях объема газа (самодиффузия). Для смеси газов диффузия вызывается различием в концентрациях отдельных газов в разных частях объема смеси и заключается в переносе массы газа из мест с большей концентрацией в места с меньшей его концентрацией (взаимная диффузия).

Теплопроводность возникает при наличии разности температур, вызванной какими-либо внешними причинами. Молекулы газа в разных местах его объема имеют разные средние кинетические энергии, и хаотическое тепловое движение молекул приводит к **направленному переносу энергии**. Молекулы, попавшие из нагретых частей объема газа в более холодные, отдают часть своей энергии окружающим молекулам. Медленно движущиеся молекулы, попадая из холодных частей в более горячие, увеличивают свою энергию за счет соударений с молекулами, имеющими большие энергии.

Внутреннее трение (вязкость) – взаимодействие между слоями, движущимися с разными скоростями. Явление сопровождается переносом импульса направленного движения молекул из более быстрых слоев в более медленные. В результате этого переноса между соприкасающимися слоями возникают силы внутреннего трения, направленные по касательной к поверхности слоев, тормозящие движение быстрого слоя и ускоряющие движение медленного.

Общим для всех явлений переноса является то, что они возникают в результате нарушения полной хаотичности движения молекул. Эти нарушения вызваны направленным воздействием: в случае диффузии – неоднородность плотности; теплопроводности – неоднородность температуры; внутреннего трения (вязкости) – упорядоченность движения молекул со скоростями, неодинаковыми в разных слоях газа.

Исходя из представлений молекулярно-кинетической теории выведем общее для явлений переноса **уравнение переноса**. Для простоты ограничимся одномерными явлениями переноса. Систему отсчета будем выбирать так, чтобы ось X была ориентирована в направлении переноса. Определим количество молекул, переходящее за промежуток времени Δt через некоторую площадку ΔS , помещенную в газе (рис. 12).

Ввиду хаотичности движения молекул допустим, что вдоль оси X движется $\frac{1}{3}$ всех молекул: $1/6$ – слева направо и $1/6$ – справа налево. Число молекул N , переходящих через площадку ΔS за время Δt в одном направлении, равно

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t,$$

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

Эти молекулы переносят через площадку ΔS и значения своих физических характеристик (массу, импульс, энергию и т. д.). Пусть молекулы переносят в общем виде физическую характеристику ϕ . Тогда количество физической характеристики, перенесенное молекулами в одном направлении через площадку ΔS за время Δt ,

$$N\phi = \frac{1}{6} (n\phi) \langle v \rangle \Delta S \Delta t. \quad (32)$$

Очевидно, что такое же количество будет перенесено и в обратном направлении.

Предположим, что в газе имеется неоднородность по концентрации молекул и сами молекулы имеют неодинаковые значения физической величины ϕ . Пусть количество $(n\phi)$ убывает в положительном направлении ОХ: слева от площадки ΔS оно равно $(n\phi)_1$ и $(n\phi)_2$ – справа от нее, т. е. $\phi_1 > \phi_2$. Тогда имеет место преимущественный перенос физической вели-

чины $N\phi$ через площадку ΔS слева направо и он равен с учетом выражения (32)

$$\Delta(N\phi) = (N\phi)_1 - (N\phi)_2 = \frac{1}{6} [(n\phi)_1 - (n\phi)_2] \langle v \rangle \Delta S \Delta t. \quad (33)$$

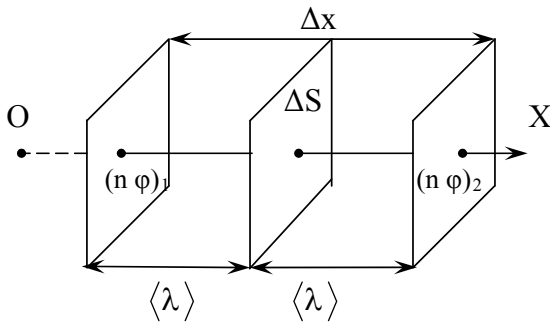


Рис. 12

Обмен значениями ϕ и изменение концентрации n происходит только при столкновениях молекул, т. е. на расстоянии $\langle \lambda \rangle$, равном средней длине свободного пробега молекул. Тогда можно полагать, что значения $(n\phi)$ сохраняются неизменными на расстоянии $\langle \lambda \rangle$ влево и вправо от ΔS (рис. 12).

Умножив и разделив на $2\langle \lambda \rangle$

правую часть выражения (33), получим

$$\Delta(N\phi) = \frac{1}{3} \frac{(n\phi)_1 - (n\phi)_2}{2\langle \lambda \rangle} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \Delta S \Delta t, \quad (34)$$

где $\frac{(n\phi)_1 - (n\phi)_2}{2\langle \lambda \rangle}$ представляет собой градиент величины $(n\phi)$, численно

равный изменению скалярной величины на единицу длины.

Тогда выражение (34) примет вид

$$\Delta(N\phi) = -\frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \frac{\Delta(n\phi)}{\Delta x} \Delta S \Delta t, \quad (35)$$

где $\Delta x = 2\langle \lambda \rangle$.

Знак минус обусловлен тем, что перенос физической величины происходит в направлении, противоположном градиенту ($\text{grad } \phi$ направлен справа налево, а перенос ϕ – слева направо). Выражение (35) называется **уравнением переноса**. На его основе рассмотрим конкретные явления переноса, например диффузию.

Диффузия. В некотором объеме газа имеет место неоднородность плотности: плотность убывает в направлении OX (рис. 13). Обозначим через ρ_1 и ρ_2 плотности на расстояниях $\langle \lambda \rangle$ влево и

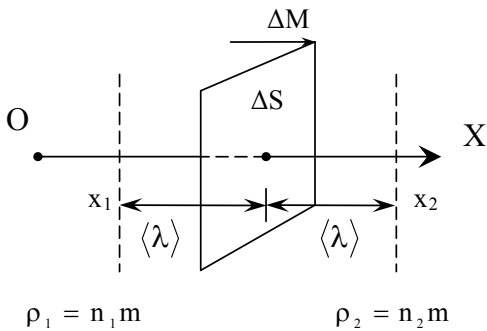


Рис. 13

вправо от ΔS ($\rho_1 > \rho_2$). Так как $\rho = nm$, где m – масса молекулы, одинаковая для всех молекул газа, то $n_1 > n_2$, т. е. концентрация молекул убывает в направлении OX вместе с плотностью. Переносимой физической характеристикой является масса молекулы, т. е. $\varphi = m$, тогда $n\varphi = nm = \rho$, $\Delta(N\varphi) = \Delta(Nm) = \Delta M$, где ΔM – масса газа, переносимая путем диффузии за время Δt сквозь площадку ΔS , перпендикулярную направлению убывания плотности. Применяя уравнение переноса (35), имеем

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t \quad (36)$$

или

$$\Delta M = -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t, \quad (37)$$

где $D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle$ – коэффициент диффузии. Выражение (37) называется **уравнением диффузии (уравнением Фика)**, т.к. было получено Фиком экспериментально.

Поскольку $\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}$, $\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{\mu}}$ [см. (31*), (21)], то коэффициент диффузии зависит от сорта газа μ и его состояния P и T . Молекулярно-кинетическая теория позволяет рассчитать коэффициент диффузии, который близок к результату, полученному экспериментально.

Теплопроводность. Явление теплопроводности возникает, если имеется пространственная неоднородность температуры. В процессе теплопроводности переносится энергия (в форме тепла Q):

$$\Delta Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t, \quad (38)$$

где $\chi = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho c_v$ – коэффициент теплопроводности; $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ – градиент температуры; ρ – плотность газа; c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме (ниже будет дано понятие этой величины). Выражение (38) называется **уравнением теплопроводности (уравнением Фурье)**, т. к. опытным путем было получено Ж. Фурье. Коэффициент теплопроводности χ получен теоретически, аналогично коэффициенту диффузии D .

Так как $\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}$, $\rho \sim P$ [см. (31*), (8)], то $\langle \lambda \rangle \cdot \rho$ не зависит от давления.

Поэтому теплопроводность не зависит от давления. Однако у сильно разреженных газов, заключенных в сосуд, теплопроводность может оказаться зависящей от давления: $\langle \lambda \rangle$ увеличивается, а ρ уменьшается, т. е. тепло-

проводность будет пропорциональна давлению, если средняя длина свободного пробега молекул газа $\langle \lambda \rangle$ превышает размер сосуда. И так, χ не зависит от P при $\langle \lambda \rangle \leq$ размера сосуда, $\chi \sim P$ при $\langle \lambda \rangle >$ размера сосуда.

Зависимость теплопроводности от давления в разреженном газе используется в устройстве термоса (сосуда Дьюара, изобретен в 1898). Термос представляет собой сосуд с двойными стенками, между которыми находится сильно разреженный газ (технический вакуум), имеющий поэтому малую теплопроводность. Теплообмен между внутренним объемом термоса и внешней средой происходит практически только через узкую горловину, закрытую пробкой. Поэтому налитая в термос жидкость долгое время сохраняет свою первоначальную температуру.

Вакуум (технический) – это состояние газа, при котором средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ сравнима с размерами сосуда ℓ , в котором заключен газ.

Различают следующие степени вакуума: сверхвысокий $\langle \lambda \rangle \gg \ell$, высокий $\langle \lambda \rangle > \ell$, средний $\langle \lambda \rangle \leq \ell$, низкий $\langle \lambda \rangle \ll \ell$. Абсолютного вакуума не существует. Самый высокий вакуум, который достигнут в лабораторных условиях, составляет $\sim 10^{-9}$ Па. В космических туманностях давление газа в десятки раз меньше, чем в сверхвакууме.

Внутреннее трение (вязкость). Пусть в ламинарном потоке газа, текущего слева направо, скорость течения убывает в направлении OX (рис. 14). Представим площадку ΔS , по которой соприкасаются два соседних слоя газа, имеющие соответственно скорости v_1 и v_2 на расстояниях $\langle \lambda \rangle$ от этой площадки ($v_1 > v_2$). Молекулы верхнего слоя будут обладать

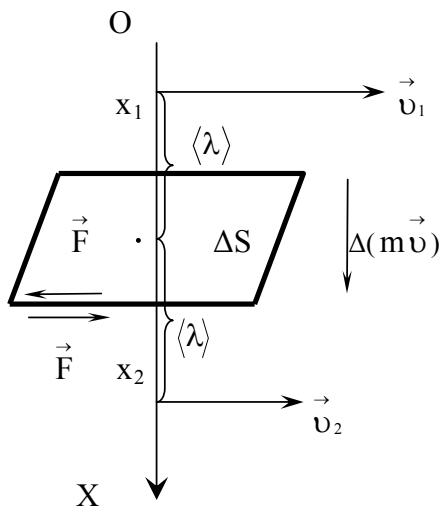


Рис. 14

большим импульсом, чем молекулы нижнего слоя. В процессе хаотического движения молекулы верхнего слоя переносят свой импульс в нижний слой, увеличивая тем самым его скорость; молекулы нижнего слоя переносят свой импульс в верхний слой, уменьшая тем самым его скорость. В результате между слоями возникает внутреннее трение, сила которого будет действовать вдоль площадки ΔS параллельно скорости потока:

$$F = -\eta \frac{\Delta v}{\Delta x} \Delta S, \quad (39)$$

$\eta = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho$ - коэффициент внутреннего трения (вязкость); ρ – плотность газа. Коэффициент η получен из молекулярно-кинетического рассмотрения.

Выражение (39) называется уравнением внутреннего трения (**уравнение Ньютона**), установленным И. Ньютоном экспериментально. Из пропорциональности η произведению $\langle \lambda \rangle \rho$ следует, что коэффициент внутреннего трения не зависит от давления, как и χ , за исключением случаев сильного разрежения газа, когда средняя длина свободного пробега молекул больше размера сосуда.

У газов вязкость возрастает с ростом температуры, а у жидкостей уменьшается. Например, вязкость автомобильных масел существенно зависит от температуры: при увеличении температуры от 20 до 120 °С она уменьшается в десятки тысяч раз.

Следует отметить изменение вязкости гелия с понижением температуры: 0 °С $\eta = 1,89 \cdot 10^{-4}$ пуаза;

$$4,2 \text{ К } \eta = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ пуаза};$$

$$\text{ниже } 2,17 \text{ К } \quad \eta = 0.$$

Свойство жидкого гелия при температуре ниже 2,17 К протекать без трения через узкие капилляры называется **сверхтекучестью** (открыта П. Капицей в 1938 году). Сверхтекучесть объясняется на основе квантовых представлений.

В заключение отметим, что соотношения между коэффициентами переноса D , χ , η

$$\frac{\eta}{D} = \rho \quad \text{и} \quad \frac{\chi}{\eta} = c_v$$

находятся в соответствии с опытными данными. Это является подтверждением правильности молекулярно-кинетической теории газа, т. к. в основе всех трех различных физических явлений лежит один и тот же молекулярный механизм – тепловое движение и перемешивание молекул.

§ 9. Число степеней свободы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

Числом степеней свободы движения тела называется число независимых координат, определяющих положение тела в пространстве. Например, свободная материальная точка имеет три степени свободы: координаты x , y , z . Материальная точка, движущаяся на плоскости (ограни-

ченное движение), имеет две степени свободы: координаты x и y , а вдоль прямой - одну.

Молекулу одноатомного идеального газа можно рассматривать как материальную точку, т. к. вся масса такой частицы сосредоточена в атомном ядре, размеры которого весьма малы ($d_{\text{я}} \sim 10^{-15}$ м). Такая молекула имеет только три степени свободы поступательного движения.

Молекула двухатомного газа в первом приближении представляет собой два жестко связанных атома, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Такая молекула может быть уподоблена гантели (рис. 15).

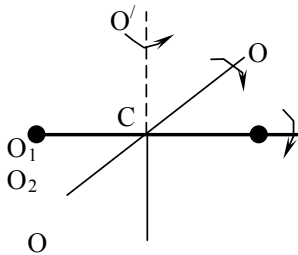


Рис. 15

Она помимо трех степеней свободы поступательного движения относительно центра масс C имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг осей $O'O$ и OO . Вращение вокруг третьей оси O_1O_2 не рассматривается, т. к. кинетическая энергия вращения очень мала (момент инерции системы атомов практически равен нулю). Следовательно, двухатомная молекула имеет пять степеней свободы: три поступательных и две вращательных.

Молекулы, состоящие из трех (и более) жестко связанных атомов (рис. 16), имеют шесть степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать степени свободы колебательного движения. В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью между атомами и степени свободы колебательного движения не учитывают.

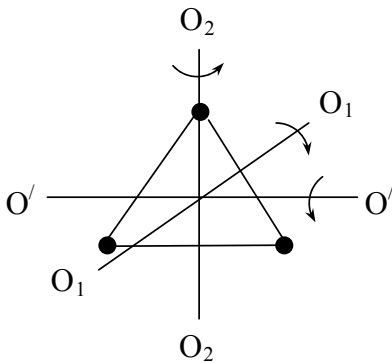


Рис. 16

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные.

Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимущества перед другими вследствие хаотического движения. Тогда, согласно (15) $\langle W \rangle = \frac{3}{2} kT$, на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2} kT$. Это есть **закон Больцмана** о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

мерном распределении энергии по степеням свободы.

Если молекула обладает i степенями свободы, то ее средняя кинетическая энергия равна

$$\langle W' \rangle = \frac{i}{2} kT.$$

В идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют). Тогда внутренняя энергия одного моля газа U_0 будет равна сумме кинетических энергий N_A молекул:

$$U_0 = \frac{i}{2} kT N_A = \frac{i}{2} RT. \quad (40)$$

Под **внутренней энергией** идеального газа понимают энергию хаотического теплового движения его молекул. Внутренняя энергия для произвольной массы газа m определяется выражением

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT, \quad (41)$$

где i – число степеней свободы молекулы; $\frac{m}{\mu}$ – число молей газа; T – абсолютная температура газа; R – универсальная газовая постоянная. Существенно, что U линейно зависит от температуры. При $T = 0 \text{ К}$ $U = 0$.

ГЛАВА 2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Работа и теплота

Понятие работы связано с процессом передачи движения. О работе можно говорить тогда, когда происходит изменение состояния системы. Энергия не связана непосредственно с процессом изменения состояния. Изменение энергии равно той работе, которую могла бы совершить система при переходе из одного состояния в другое. Поэтому энергия системы является однозначной функцией ее состояния и не зависит от того, каким образом система в это состояние была переведена. Работа, совершенная системой в том или ином процессе, является **мерой изменения ее энергии** в этом процессе. Совершение работы является **формой передачи энергии** от одного тела к другому.

Возможны две формы передачи энергии от одного тела к другому. Первая из них сводится к тому, что энергия упорядоченного движения одного тела переходит в энергию упорядоченного движения другого тела. Это происходит при взаимодействии макроскопических тел, размеры которых во много раз больше размеров отдельных атомов или молекул. Та-

кую форму передачи энергии в термодинамике, как и в механике, называют **работой**. Например, газ, расширяющийся в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, перемещает при этом поршень и передает ему энергию в форме работы.

Вторая форма передачи энергии осуществляется при непосредственном обмене энергией между хаотически движущимися частицами взаимодействующих тел. За счет переданной телу энергии усиливается неупорядоченное движение его частиц, т. е. увеличивается внутренняя энергия тела. Такую форму передачи энергии в термодинамике называют **теплотой**. Например, при соприкосновении холодного тела с горячим быстро движущиеся молекулы второго тела сталкиваются с медленнее движущимися молекулами первого тела и передают им часть своей кинетической энергии. В результате внутренняя энергия первого тела увеличивается, внутренняя энергия второго – уменьшается, а их температуры выравниваются.

Итак, теплота, подобно работе, является формой передачи энергии, а не видом энергии. Это значит, что теплота, в отличие от энергии, не является функцией состояния.

Энергия, полученная или отданная системой в процессе теплопередачи, называется количеством тепла (δQ – бесконечно малое количество, Q – конечное).

Работа и теплота являются **эквивалентными формами** передачи энергии: определенное количество тепла и определенная работа могут вызвать в системе одинаковые изменения. Вместе с тем работа и теплообмен – **неравноценные формы** передачи энергии: за счет работы может пополняться любой вид энергии; за счет тепла непосредственно может пополняться только внутренняя энергия. Таким образом, если в процессе работы один вид энергии всегда трансформируется в другой, то в процессе теплопередачи такого превращения не происходит.

§ 2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является выражением одного из основных законов природы – закона сохранения и превращения энергии – установленного в результате обобщения многовековых опытных данных. В общей форме этот закон может быть сформулирован так: изменение ΔW полной энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое равно сумме совершенной над системой (затраченной) работы A' и сообщенной ей теплоты Q :

$$\Delta W = A' + Q. \quad (42)$$

Полная энергия системы равна

$$W = W_k + W_n + U.$$

где W_k и W_n – кинетическая и потенциальная энергии; U – внутренняя энергия.

В термодинамике обычно рассматривают такие системы, для которых механическая энергия не изменяется, тогда изменение полной энергии определяется только изменением внутренней энергии: $\Delta W = \Delta U$.

Если вместо затраченной работы A' ввести равную ей по величине, но противоположную по знаку работу A , совершенную системой над внешними силами (телами) ($A = -A'$), то вместо выражения (42) получим

$$Q = \Delta U + A. \quad (43)$$

Выражение (43) является **первым началом термодинамики**: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение (увеличение) внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.

Первое начало термодинамики в более корректной форме имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (43^*)$$

где dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы; δA – элементарная работа; δQ – бесконечно малое количество теплоты.

Как отмечалось, внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния. Отсюда следует, что при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она вновь возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю, т. е.

$$\oint dU = 0,$$

которое является необходимым и достаточным условием для того, чтобы dU представляло собой полный дифференциал. Бесконечно малые δQ и δA не являются полными дифференциалами, т. к. Q и A не являются функциями состояния.

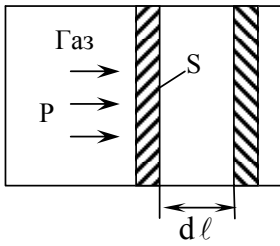
§ 3. Работа газа при изменении его объема.

Графическое изображение работы

Найдем в общем виде работу, совершаемую при изменении объема газа. Если система совершает работу над внешними силами, то $\delta A > 0$. Если над системой внешние силы совершают работу, то $\delta A < 0$.

Рассмотрим газ, находящийся под поршнем, площадь которого S , в цилиндрическом сосуде (рис. 17). Пусть газ, расширяясь, перемещает поршень на бесконечно малое расстояние $d\ell$. Тогда работа, совершаемая газом, равна

$$\delta A = F \cdot d\ell = PSd\ell = PdV, \quad (44)$$



где P – давление, оказываемое газом на поршень; $dV = S \cdot d\ell$ – изменение объема системы. Отсюда видно, что работа совершается только при изменении объема. При расширении газа $dV > 0$ и $\delta A > 0$, при сжатии $dV < 0$ и $\delta A < 0$. Полная работа, совершаемая газом при изменении его объема от V_1 до V_2 , определяется интегрированием выражения (44):

Рис. 17

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (44^*)$$

Выражение (44*) справедливо при любых изменениях объема (расширения или сжатия) твердых, жидких и газообразных тел.

Работу, совершенную газом в том или ином процессе, можно изобразить графически в координатах P, V . Например, изменение давления газа при его расширении из состояния 1 в состояние 2 изобразится кривой (рис. 18). При увеличении объема на dV совершаемая газом работа равна PdV и определяется заштрихованной площадью полоски с основанием dV (рис. 18). Полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до объема V_2 , определяется площадью фигуры, ограниченной кривой $P = f(V)$ и ординатами V_1 и V_2 .

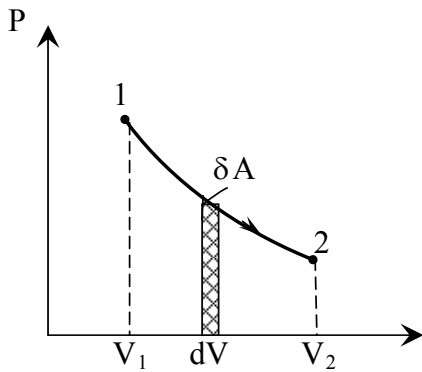


Рис. 18

Важно отметить, что графически можно изображать только **равновесные процессы**. Уже отмечалось, что равновесными называют такие процессы, при которых изменение состояния системы происходит бесконечно медленно. Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и потому являются **неравновесными**. Однако в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно пренебречь: чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному.

§ 4. Теплоемкость вещества

Теплоемкость – физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением температуры этой системы. Различают полную, молярную и удельную теплоемкости. **Полная теплоемкость** $C_{\text{полн}}$ численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить системе (телу), чтобы повысить ее температуру на один градус:

$$C_{\text{полн}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (45)$$

Молярная теплоемкость (C) численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить одному молю вещества, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{\delta Q}{\frac{m}{\mu} dT}, \quad (46)$$

где $\frac{m}{\mu} = \nu$ - число молей.

Удельная теплоемкость (c) численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}, \quad (47)$$

где m – масса вещества.

Сопоставляя (46) и (47), имеем

$$C = \mu c. \quad (48)$$

Теплоемкость зависит от характера процесса, при котором система получает тепло. В связи с этим различают теплоемкость при постоянных объеме C_V и давлении C_p . Определим молярную теплоемкость идеального газа при постоянном объеме. При изохорном нагревании все тепло, сообщаемое газу, идет только на увеличение его внутренней энергии ($\delta A = 0$): $\delta Q = dU$, или $\delta Q = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$.

Отсюда молярная теплоемкость газа, заключенного в замкнутый сосуд:

$$C_V = \frac{\delta Q}{\frac{m}{\mu} dT} = \frac{i}{2} R. \quad (49)$$

Следовательно, молярная теплоемкость при постоянном объеме определяется лишь числом степеней свободы молекул идеального газа, не зависит от температуры и должна составлять:

$$\text{для одноатомного газа } C_v = \frac{3}{2}R,$$

$$\text{для двухатомного газа } C_v = \frac{5}{2}R,$$

$$\text{для трех- и многоатомного газа } C_v = 3R.$$

Утверждение молекулярно-кинетической теории о независимости от температуры теплоемкости газа при постоянном объеме справедливо лишь для одноатомных газов. Для многоатомных газов при высоких температурах начинают проявляться колебательные степени свободы.

Так, молекула двухатомного газа обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы движения. Расхождение теории и эксперимента объясняется на основе квантовых представлений.

§ 5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Изопроцессы – процессы, при которых один из основных параметров состояния остается постоянным.

Изохорный процесс – процесс, протекающий при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Практически изохорный процесс можно осуществлять при нагревании или охлаждении газа в толстостенном наглухо закрытом сосуде. Применяя первое начало термодинамики для изохорического процесса и учитывая выражение (49), имеем

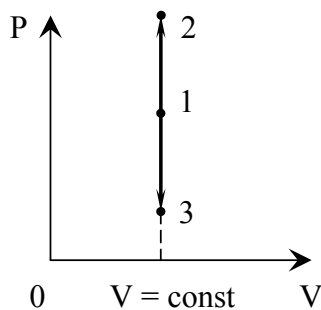


Рис. 19

$$\delta Q = dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{\mu} C_v dT,$$

$$\delta A = 0.$$

Диаграмма этого процесса (изохора) в координатах P, V изображается прямой линией, параллельной оси давлений (рис. 19), где процесс 1-2 – изохорное нагревание газа, 1-3 – изохорное охлаждение. В § 4 было

$$\text{получено } C_v = \frac{i}{2} R.$$

Изобарный процесс – процесс, протекающий при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Практически он осуществляется, например, при нагревании или охлаждении газа, находящегося в цилиндре с легкоподвижным поршнем.

В изобарном процессе $\delta Q = \frac{m}{\mu} C_p dT$, где C_p – **молярная теплоемкость газа при постоянном давлении**.

Согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ имеем

$$\frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT + P dV, \quad (50)$$

где PdV – работа газа при изобарном процессе.

Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона для двух состояний газа:

$$P V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1;$$

$$P V_2 = \frac{m}{\mu} R T_2.$$

Вычитая почленно из второго уравнения первое, имеем

$$P(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu} R (T_2 - T_1)$$

или

$$\delta A = P dV = \frac{m}{\mu} R dT. \quad (51)$$

Из выражения (51) вытекает физический смысл универсальной газовой постоянной R : $R = \frac{\delta A}{\frac{m}{\mu} dT}$, т. е. **универсальная газовая постоянная R численно равна работе изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К.**

С учетом формулы (51) выражение (50) принимает вид

$$\frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT + \frac{m}{\mu} R dT,$$

откуда

$$C_p = C_v + R. \quad (52)$$

Это выражение называется **уравнением Р. Майера**. Видно, что C_p всегда больше C_v на величину универсальной газовой постоянной R . При нагревании газа при $P = \text{const}$ требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа.

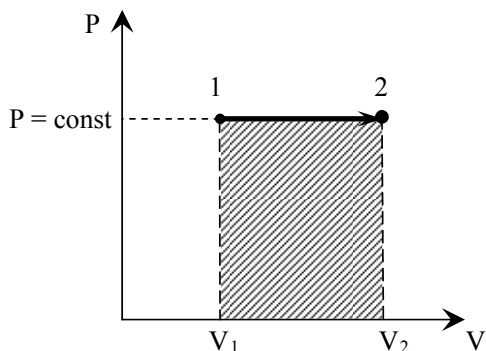


Рис. 20

Диаграмма изобарного процесса (изобара) в координатах P, V изображается прямой 1-2, параллельной оси V (рис. 20). Работа газа в этом процессе при расширении объема от V_1 до V_2 равна $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$ и на графике определяется заштрихованной площадью прямоугольника.

Изотермический процесс – процесс, протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Практически такой процесс возможен при наличии идеального теплового контакта между газом и окружающей средой, например массивным телом, имеющим постоянную температуру. Изотермическими являются процессы кипения, конденсации, плавления и кристаллизации химически чистых веществ, происходящие при постоянном внешнем давлении.

Первое начало термодинамики для изотермического процесса запишется в виде

$$\delta Q = \delta A = PdV, \quad (53)$$

т. к. $dU = 0$. Тогда все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил:

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (54)$$

где $P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$ согласно уравнению Менделеева-Клапейрона. Для идеально-

го газа изотермический процесс подчиняется закону Бойля-Мариотта $PV = \text{const}$.

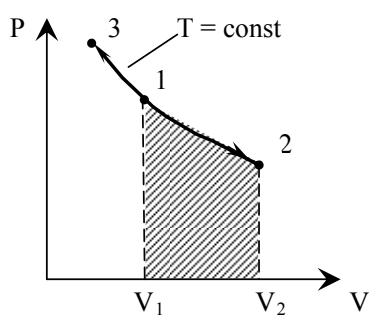


Рис. 21

Диаграмма этого процесса (**изотерма**) в координатах P, V представляет собой гиперболу (рис. 21), расположенную на диаграмме тем выше, чем больше температура, при которой протекал процесс. Если газ расширяется (участок 1-2) при подведении к нему теплоты $Q_{1-2} > 0$, то газ совершает положительную работу $A_{1-2} > 0$, которая определяется заштрихованной площадью. При изотермическом сжатии газа (участок

1-3) работа A_{1-3} , совершаемая газом, отрицательна: $A_{1-3} < 0$. Положительную работу в этом случае совершают внешние силы. При этом от газа отводится теплота $Q_{1-3} < 0$.

Теплоемкость газа в изотермическом процессе равна

$$C_T = \frac{\delta Q}{\delta T} = \pm \infty, \quad \text{т.к.} \quad dT = 0.$$

§ 6. Адиабатический процесс. Политропный процесс

Адиабатический процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой: $\delta Q = 0$. К адиабатическим процессам можно отнести все быстропотекающие процессы. Практически адиабатический процесс осуществляется при достаточно быстром расширении или сжатии газа, так что теплообмен между газом и внешней средой не успевает произойти. Из первого начала термодинамики для адиабатического процесса следует, что

$$\delta A = -\delta U, \quad (55)$$

т. е. работа совершается за счет изменения внутренней энергии системы.

Из выражения (55) следует, что при адиабатическом расширении газа ($dV > 0$) происходит охлаждение газа ($dT < 0$), а при адиабатическом сжатии газа ($dV < 0$) – нагревание ($dT > 0$).

Запишем выражение (55) в виде

$$PdV = -\frac{m}{\mu} C_v dT. \quad (55^*)$$

Продифференцировав уравнение состояния для идеального газа

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad \text{получим}$$

$$PdV + VdP = \frac{m}{\mu} RdT. \quad (56)$$

Исключим из выражений (55*) и (56) температуру T . Для этого почленно поделим (56) на (55*):

$$\frac{PdV + VdP}{PdV} = -\frac{R}{C_v} = -\frac{C_p - C_v}{C_v}.$$

Разделим переменные и учтем, что $\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{i+2}{i}$, тогда

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от V_1 до V_2 , а затем потенцируя, имеем

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad \text{или} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

Так как состояния 1 и 2 выбраны произвольно, то можно записать

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (57)$$

Это уравнение называется **уравнением Пуассона**, а $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ - **показателем адиабаты (коэффициент Пуассона)**.

С помощью уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = \frac{m}{\mu} RT$ выражение

(57) можно преобразовать: $P_1 V_1 V_1^{\gamma-1} = P_2 V_2 V_2^{\gamma-1}$ или

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

Окончательно имеем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (58)$$

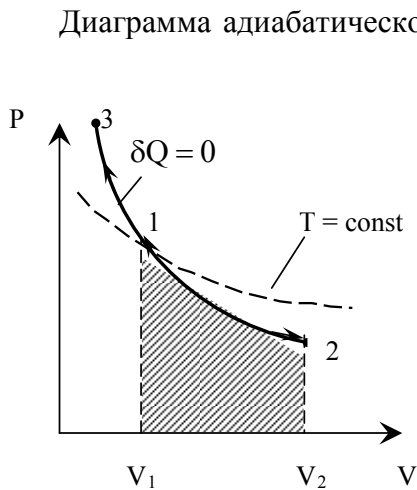


Рис. 22

Диаграмма адиабатического процесса (**адиабата**) в координатах P, V изображается кривой (рис. 22), которая по сравнению с изотермой (пунктир) располагается круче. Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии (участок 1-3) увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объема, как при изотермическом сжатии, но и повышением температуры. Работа при адиабатическом процессе (адиабатическое расширение газа участок 1-2) на графике изображается заштрихованной площадью. Она меньше работы при изотермическом процессе. Вычислим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе.

Согласно (55) $\delta A = PdV = -dU$ и применяя $PV^\gamma = \text{const}$, имеем

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} [V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}] = \frac{P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right] = \\
&= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right] = \frac{mRT_1}{\mu(\mu - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right], \quad (59)
\end{aligned}$$

где $P_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1$.

Теплоемкость в адиабатическом процессе равна нулю: $C = \frac{\delta Q}{\delta T} = 0$.

Обобщением рассмотренных выше процессов изменения состояния идеального газа является **политропный процесс**, описываемый уравнением

$$PV^n = \text{const}, \quad (60)$$

где $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ - безразмерная постоянная величина, называемая **показателем политропы**.

Политропными процессами называются процессы, при которых теплоемкость тела остается постоянной: $C = \text{const}$.

Очевидно, что при $C = 0$ $n = \gamma$ и из (60) получается уравнение адиабаты; при $C = \infty$ $n = 1$ - уравнение изотермы; при $C = C_p$ $n = 0$ - уравнение изобары; $C = C_v$, $n = \pm\infty$ - уравнение изохоры. Таким образом, все рассмотренные выше процессы являются частными случаями политропного процесса.

§ 7. Круговые процессы

Круговым процессом, или **циклом**, называется такая совокупность термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние. Равновесные круговые процессы на диаграммах в координатах P , V изображаются в виде замкнутых кривых. Тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией с другими телами, называется **рабочим телом**. Обычно таким телом является газ, пар. Круговые процессы лежат в основе всех тепловых машин - двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин, холодильных машин и т. д. Поэтому изучение свойств различных круговых процессов - одна из важнейших задач термодинамики.

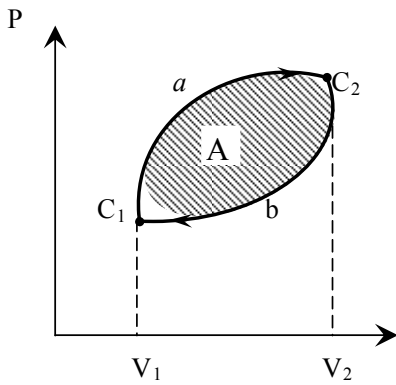


Рис. 23

Рассмотрим произвольный круговой процесс $C_1 \rightarrow aC_2 \rightarrow bC_1$ (рис. 23), совершаемый идеальным газом. Его можно разбить на два процесса – расширение газа из состояния C_1 в состояние C_2 (процесс C_1aC_2) и сжатие газа из состояния C_2 в состояние C_1 (процесс C_2bC_1). При расширении газ совершает положительную работу A_1 , которая измеряется площадью фигуры $V_1C_1aC_2V_2$. При сжатии газа внешние силы совершают над ним положительную работу $A_2' = -A_2$, измеряемую площадью фигуры $V_1C_1bC_2V_2$. В целом за цикл газ совершает положительную работу $A = A_1 + A_2 = A_1 - A_2'$, которая численно равна заштрихованной площади, ограниченной замкнутой кривой кругового процесса $C_1aC_2bC_1$. Исходя из первого начала термодинамики для любого цикла должно выполняться равенство $\delta Q = \delta A$, т. к. изменение внутренней энергии за цикл равно нулю ($dU = 0$).

Если круговой процесс на диаграмме протекает в направлении хода часовой стрелки, то он называется **прямым**. Прямые циклы лежат в основе работы тепловых машин. Если круговой процесс на диаграмме протекает против хода часовой стрелки, то цикл называется **обратным**. Обратные циклы лежат в основе работы холодильных машин.

§ 8. Цикл Карно. КПД цикла Карно

В качестве примера кругового процесса рассмотрим цикл С. Карно (1824). Этот цикл сыграл огромную роль в развитии термодинамики и теплотехники, т. к. позволил подойти к анализу коэффициентов полезного действия тепловых машин. Схема идеальной тепловой машины представлена на рис. 24. Она состоит из нагревателя, температура которого T_1 , охладителя температуры – T_2 и рабочего тела (газ, пар и т. д.), причем $T_1 > T_2$.

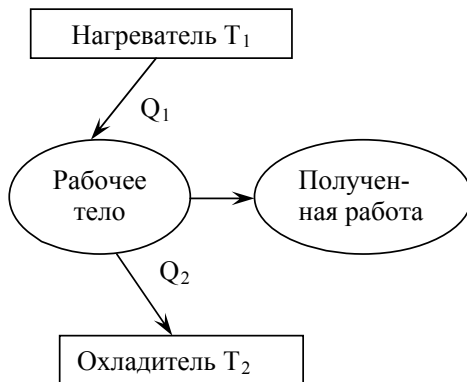


Рис. 24

Циклом Карно называется круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. На рис. 25 изображен прямой цикл Карно, совершаемый идеальным газом и состоящий из последовательных про-

Циклом Карно называется круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. На рис. 25 изображен прямой цикл Карно, совершаемый идеальным газом и состоящий из последовательных про-

цессов: изотермического расширения, участок 1-2, при температуре T_1 ; адиабатного расширения, участок 2-3; изотермического сжатия, участок 3-4, при температуре T_2 ; адиабатного сжатия, участок 4-1. Для осуществления изотермического расширения (1-2) рабочее тело приводят в контакт с нагревателем (температура T_1). Нагреватель передает газу теплоту Q_1 . На участке 2-3 рабочее тело отсоединяют от нагревателя и в условиях полной теплоизоляции осуществляют адиабатное расширение. Температура при этом понижается до T_2 . На участке 3-4 рабочее тело приводят в тепловой контакт с охладителем, имеющим температуру T_2 . Газ изотермически сжимается и передает охладителю теплоту Q_2 . В состоянии 4 рабочее тело вновь теплоизолируется и адиабатно сжимается до первоначального состояния 1. Цикл Карно завершен. Таким образом, система на участке 1-2 получила от нагревателя теплоту Q_1 , а на участке 3-4 отдала охладителю теплоту Q_2 . На участках 2-3 и 4-1 работа взаимно компенсируется. Тогда работа, совершаемая рабочим телом в прямом цикле Карно, равна

$$A = Q_1 - Q_2, \quad (61)$$

$$\text{где } Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Из выражения (61) видно, что $A < Q_1$, т. е. полезная работа меньше энергии, полученной в форме теплоты от нагревателя, на количество теплоты, переданной охладителю. Этот результат справедлив для любого прямого кругового процесса: работа A , совершаемая за прямой цикл, всегда меньше количества теплоты Q_1 , подводимого к рабочему телу от нагревателя. Тепловой двигатель будет тем совершеннее, чем большая часть теплоты Q_1 преобразуется в полезную работу A .

Величина, равная отношению работы A , совершенной рабочим телом в прямом обратимом цикле, к количеству теплоты Q , полученной рабочим телом от нагревателя, называется **термическим коэффициентом полезного действия** цикла:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (62)$$

Термический КПД характеризует экономичность цикла теплового двигателя и зависит от того, какой цикл совершает рабочее тело.

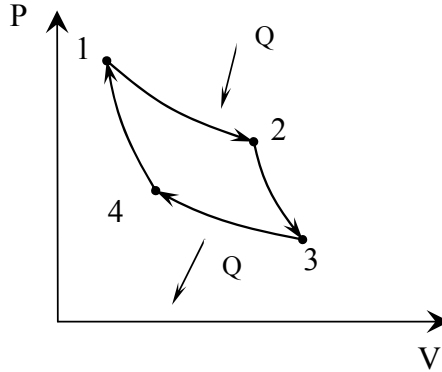


Рис. 25

Определим термический КПД (η_k) идеального цикла Карно. При этом в тепловой машине, работающей по циклу Карно, отсутствуют силы трения, сопротивления и потери тепла.

С помощью выражения (58) можно показать, что $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$, откуда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Тогда, учитывая данное выражение, имеем

$$\eta_k = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (63)$$

Следовательно, термический КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и охладителя. Это важное положение термодинамики называется **теоремой Карно**.

Из выражения (63) следует, что коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины $\eta_k < 1$, т. к. создать нагреватель с бесконечно высокой температурой $T_1 = \infty$ или охладитель с температурой, равной $T_2 = 0$ К, невозможно.

Реальные тепловые машины имеют коэффициент полезного действия $\eta \ll 1$. Например, паровоз $\eta = (5 - 10) \%$, паровая турбина $\eta \sim 40 \%$, двигатель внутреннего сгорания $\eta = (20 - 30) \%$. Для повышения КПД необходимо увеличивать разность температур нагревателя и охладителя.

В термодинамике также доказывается, что термический КПД любого обратимого цикла не может превосходить КПД цикла Карно.

Рассмотрим обратный цикл Карно, лежащий в основе работы холодильных машин (рис. 26). В этом случае теплота Q_2 подводится к газу в

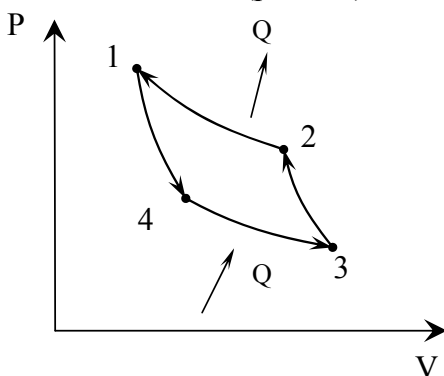


Рис. 26

процессе изотермического расширения на участке 4-3, т. е. забирается от тела (морозильник) с температурой T_2 , а теплота Q_1 отводится от газа при изотермическом сжатии на участке 2-1 и передается телу с более высокой температурой T_1 ($T_1 > T_2$).

Таким образом, в обратном цикле Карно $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ и работа A , совершаемая газом за один цикл, отрицательна ($A < 0$). Этот результат справедлив для любого обратного цикла. При совершении рабочим телом обратного цикла

можно переносить энергию в форме теплоты от холодного тела к горячему за счет совершения внешними силами работы. Холодильная машина будет тем более экономичной, чем меньше работа $A' = -A$, затрачиваемая извне на отвод от холодного тела теплоты Q_2 .

Согласно (61), (62) имеем

$$Q_2 = A - Q_1 = A - \frac{A}{\eta} = -\frac{1-\eta}{\eta}A = \frac{1-\eta}{\eta}A', \quad (64)$$

где η – термический КПД точно такого же прямого цикла.

Схема действия идеальной холодильной машины представлена на рис. 27. Пояснения и обозначения приведены выше по тексту.

$\frac{Q_2}{A'} = \frac{1-\eta}{\eta}$ показывает отношение теплоты, отнятого, например, у морозильной камеры холодильника, к количеству затраченной электроэнергии.

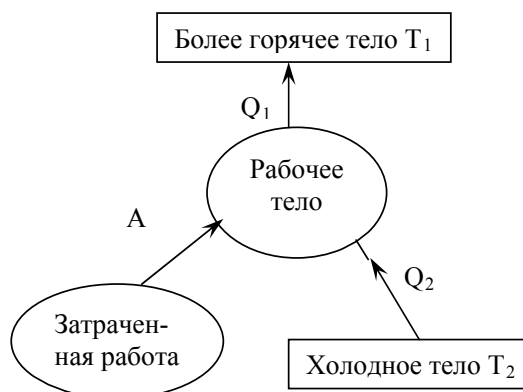


Рис. 27

§ 9. Обратимые и необратимые процессы

Термодинамические процессы, допускающие возвращение системы в исходное состояние без изменения в окружающей среде, называются **обратимыми**. Иными словами, процесс обратим, если при совершении его системой сначала в прямом, а затем в обратном направлении в исходные состояния возвращаются как сама система, так и все внешние тела, с которыми система взаимодействовала.

Процессы, не удовлетворяющие этим условиям, называются **необратимыми**.

Примерами обратимых процессов являются:

- 1) механическое движение, происходящее без сил трения и сопротивления:
 - а) гармонические колебания;
 - б) свободное падение абсолютно упругого шарика на абсолютно упругую поверхность (плиту);
- 2) все равновесные процессы.

Как уже указывалось, это процессы, являющиеся непрерывной последовательностью равновесных состояний. В термодинамике доказывается, что необходимым и достаточным условием обратимости процесса является его равновесность. Любой равновесный процесс является обратимым. Это

следует из того, что любое промежуточное состояние системы есть состояние термодинамического равновесия. Для равновесного процесса все равно, как протекает процесс: в прямом или обратном направлении. Реальные процессы сопровождаются диссипацией энергии (имеют место силы трения, сопротивление, теплопроводность и т. д.).

Обратимые процессы – это идеализация реальных процессов.

Обратимых термодинамических процессов в природе не существует. Все без исключения процессы необратимы. Необратимы смешение жидкостей и газов, радиоактивный распад, электрический разряд, излучение света, диффузия, расширение газа в пустоту, передача тепла от нагретых тел к холодным, превращение механической энергии во внутреннюю и т. д.

В качестве примера рассмотрим расширение газа в пустоту. Возьмем сосуд, разделенный перегородкой, в одной половине которого находится идеальный газ, в другой половине создан абсолютный вакуум (рис. 28, *а*).

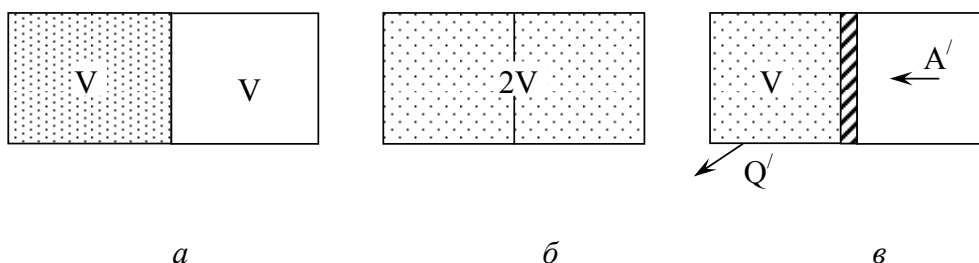


Рис. 28

Если открыть перегородку, то газ будет расширяться в пустоту и заполнит равномерно весь объем $2V$ (рис. 28, *б*). Может ли газ самопроизвольно вернуться в исходное состояние? Опыт показывает, что нет. Молекулы газа никогда сами собой не соберутся в одной половине сосуда.

В процессе расширения теплота к газу не подводилась ($Q = 0$). Газ не совершал никакой внешней работы ($A = 0$). Тогда из первого начала термодинамики следует, что $dU = 0$. Так как энергия идеального газа зависит только от его температуры, то в результате расширения в пустоту температура газа не изменится ($T = \text{const}$). Давление газа исходя из уравнения Менделеева-Клапейрона уменьшится вдвое. Вернуть газ в исходное состояние могут лишь внешние силы, сжимая его, если, например, одна из стенок сосуда является поршнем (рис. 28, *в*). На сжатие газа нужно затратить работу A_1 . Поскольку при адиабатическом сжатии газ нагревается, то, чтобы в процессе сжатия его внутренняя энергия не увеличивалась ($T = \text{const}$), нужно отвести от него эквивалентное количество тепла Q_1 . А

это приведет к изменению энергии окружающих тел. Следовательно, процесс расширения газа в пустоту необратим.

Таким образом, к необратимым процессам относятся:

- 1) Механическое движение с учетом сил трения и сопротивления:
 - а) затухающие колебания;
 - б) свободное падение шарика на неупругую поверхность (неупругий удар);
- 2) Все неравновесные процессы:
 - а) диффузия $\left(\frac{dn}{dx}\right) \neq 0$ - смещение веществ, расширение газа в пустоту;
 - б) вязкость $\left(\frac{dV}{dx}\right) \neq 0$ - наличие внутреннего трения;
 - в) теплопроводность $\left(\frac{dT}{dx}\right) \neq 0$ - переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому.

Эти процессы связаны с перепадами (градиент) температуры, концентрации, давления и т. д.;

- 3) Технологические процессы, осуществляемые на заводах и фабриках.

Следовательно, **реальные процессы необратимы**. Очевидно, что должны существовать и общие закономерности, указывающие направленность этих процессов и характеризующие их с количественной стороны. Такой характеристикой является величина, называемая **энтропией**.

§ 10. Энтропия. Закон возрастания энтропии

Энтропия – важная функция термодинамического состояния. Понятие энтропии дано в 1865 г. Р. Клаузиусом. По характеру изменения энтропии можно судить о возможности или невозможности того или иного термодинамического процесса, о степени близости системы к равновесному состоянию.

Как следует из выражения (63), коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины

$$\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

или

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{откуда} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0.$$

Учтем, что охладитель, как и нагреватель, тоже «передает» теплоту рабочему телу, но при этом $Q_2 < 0$. Следовательно, имеем

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (65)$$

Величина, равная отношению теплоты, полученной телом при изотермическом процессе, к температуре, при которой происходит теплопередача, называется **приведенной теплотой**. Тогда из (65) получаем, что **алгебраическая сумма приведенных теплот для обратимого цикла Карно равна нулю**.

Если теплота Q сообщается системе в произвольном обратимом процессе, то необходимо разбить процесс на бесконечно малые участки, например, см. рис. 23. Приведенное количество теплоты, сообщенной на каждом бесконечно малом участке процесса, равно $\frac{\Delta Q_i}{T}$, а в пределе для любого обратимого цикла

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (66)$$

Приведенное количество теплоты, сообщаемой системе в любом обратимом круговом процессе, равно нулю. Из тождества (66) следует, что стоящее под интегралом выражение $\frac{\delta Q}{T}$, в отличие от δQ , является полным дифференциалом некоторой функции S :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (67)$$

Введенная термодинамическая функция S называется **энтропией**.

Энтропией называется функция S состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенного системе, к абсолютной температуре этой системы.

Из выражения (67) видно, что dS и δQ имеют один и тот же знак. По характеру изменения энтропии можно судить о направлении процесса теплообмена. При нагревании системы $\delta Q > 0$ и ее энтропия возрастает: $dS > 0$, при охлаждении $\delta Q < 0$ энтропия убывает: $dS < 0$.

Энтропия – функция состояния системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Напомним, что, например, внутренняя энергия системы является функцией состояния $U = f(P, V, T)$. Аналогично $S = f$ (от состояния системы).

Энтропия, подобно внутренней энергии, обладает свойством **аддитивности**: энтропия системы равна сумме энтропий всех тел, входящих в систему.

Найдем для обратимого цикла Карно изменение энтропии. Известно, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Очевидно, что при адиабатном обратимом процессе $dS = 0$, т. к. $\delta Q = 0$. Тогда изменение энтропии в цикле Карно будет определяться только изменением энтропии при изотермических процессах и согласно (65) будет равно $\Delta S = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) = 0$, т. е. $S = \text{const}$.

Энтропия замкнутой системы, совершающей обратимый цикл Карно, не изменяется.

Аналогичный вывод получается и для замкнутой системы, состоящей из двух тел, между которыми осуществляется обратимый теплообмен. В обратимом процессе температуры обоих тел одинаковы ($T_1 = T_2$). Тогда изменение dS_2 энтропии второго тела, получающего теплоту δQ , равно и противоположно по знаку изменению dS_1 энтропии первого тела, отдающего теплоту δQ :

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (68)$$

Энтропия замкнутой системы тел при обратимом теплообмене не изменяется. Следовательно, обобщая этот вывод на любые обратимые процессы, имеем

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0. \quad (69)$$

Изменение энтропии для замкнутого обратимого процесса равно нулю, т. е. **энтропия замкнутой системы тел при любых обратимых процессах, в ней происходящих, не изменяется.**

Рассмотрим необратимый процесс теплопередачи на примере вышеуказанной системы, состоящей из двух тел. Пусть $T_1 < T_2$. Количество теплоты, полученное первым телом от второго, будет $\delta Q > 0$, а количество теплоты, отданное вторым телом, будет $\delta Q < 0$.

$$\text{Изменение энтропии первого тела } dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1},$$

$$\text{изменение энтропии второго тела } dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}.$$

Общее изменение энтропии

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0,$$

$$\text{т. к. } \delta Q > 0 \text{ и } \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0, \quad \text{или}$$

$$dS > 0. \quad (70)$$

Энтропия замкнутой системы при необратимом теплообмене возрастает. Это неравенство допускает обобщение на любые необратимые процессы:

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0. \quad (71)$$

Энтропия замкнутой системы тел при произвольных необратимых процессах, в ней происходящих, возрастает.

Обобщая выражения (69) и (70), имеем

$$\Delta S \geq 0. \quad (72)$$

Энтропия замкнутой системы при любых процессах, в ней происходящих, не может убывать, а только возрастает.

Знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым.

Выражение (72) называется **неравенством Клаузиуса** и является **законом возрастания энтропии**. Неравенство Клаузиуса указывает направление реальных процессов: возможны лишь такие самопроизвольные процессы, которые ведут к увеличению энтропии замкнутой системы. Следовательно, энтропия системы может только возрасть и возрастает до тех пор, пока система не придет в равновесное состояние (рис. 29). По оси абсцисс отложено время t . S_0 – начальное значение энтропии при $t=0$. I – область, где протекают необратимые процессы. II – область равновесных состояний. Из рис. 29 видно, что чем меньше энтропия системы, тем сильнее выражены необратимые процессы в системе (система характеризуется большим порядком); чем больше энтропия, тем ближе система к равновесному состоянию (беспорядок системы возрастает). В равновесном состоянии энтропия имеет максимальное значение.

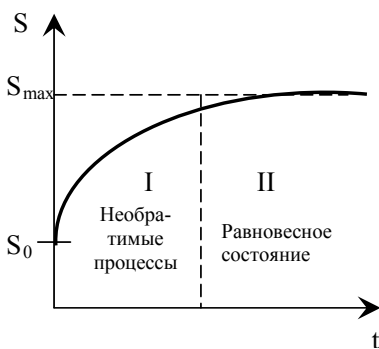


Рис. 29

Это означает, что в системе никакие процессы самопроизвольно возникнуть и протекать не могут.

Следовательно, энтропия – величина, характеризующая степень необратимости процессов, протекающих в системе.

§ 11. Второе начало термодинамики

Реальным тепловым процессам, как указывалось выше, присуща определенная направленность. Они самопроизвольно протекают таким обра-

зом, что их результатом является выравнивание термодинамических параметров: давления, температуры, концентрации и т. д.

Первое начало термодинамики (закон сохранения и превращения энергии) не позволяет определить направление протекания термодинамических процессов. В самом деле, первое начало термодинамики не накладывает запрета на процесс, при котором некоторое количество теплоты самопроизвольно передавалось бы от холодного тела к горячему. Первое начало термодинамики требует лишь одного: чтобы количество теплоты, отданное одним телом, в точности равнялось количеству теплоты, которое получит другое тело. А вопрос о том, в каком направлении протекает теплообмен, остается открытым.

Далее, первое начало термодинамики не исключает возможности такого кругового процесса, единственным результатом которого было бы превращение теплоты, полученной от некоторого тела, в эквивалентную работу: $Q = A$.

Этот вывод позволяет сформулировать первое начало термодинамики следующим образом: невозможно построить периодически действующий тепловой двигатель, который совершал бы работу без подвода энергии извне или совершал бы работу, большую, чем количество сообщенной ему извне энергии, т. е. **вечный двигатель первого рода (перпетуум-мобиле) невозможен.**

Основываясь на первом начале термодинамики, можно было бы попытаться построить периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет охлаждения одного источника теплоты, не нуждаясь в охладителе. Такой двигатель называется **вечным двигателем второго рода – перпетуум мобиле второго рода**. Коэффициент полезного действия такого теплового двигателя был бы равен единице. Такой двигатель мог бы работать за счет охлаждения любых тел, например земной коры или океанов, до температур более низких. Построив двигатель второго рода, человечество овладело бы неисчерпаемыми источниками тепла. Расчеты показывают, что с помощью такого двигателя, преобразуя получаемую, например, от воды морей и океанов теплоту в работу, можно приводить в движение машины всех заводов мира и только через 1700 лет температура воды в океане понизилась бы на 0,01 градуса.

Обобщение огромного экспериментального материала привело к выводу о невозможности построения вечного двигателя второго рода. Этот вывод получил название **второго начала (закона) термодинамики.**

Существует несколько эквивалентных друг другу формулировок второго начала термодинамики:

Р. Клаузиус (1850). Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к горячему;

У. Томсон (1851). Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу;

В. Освальдо (1850). Вечный двигатель второго рода невозможен.

Используя понятие энтропии, второе начало термодинамики можно сформулировать как закон возрастания энтропии замкнутой системы.

Естественные (самопроизвольные) процессы протекают в сторону увеличения энтропии, т. е. беспорядок системы возрастает:

$$dS > 0. \quad (72^*)$$

Это второе начало термодинамики, предложенное **Р. Клаузиусом**.

Следует обратить внимание на смысл слов «единственным результатом». Это означает, что передача энергии в форме тепла от холодного тела к горячему невозможна в том случае, когда больше никакие процессы в системе не происходят. Если же наряду с теплообменом происходит еще процесс, называемый **компенсирующим**, то переход тепла от холодного тела к горячему возможен, т. е. запрет, налагаемый вторым началом термодинамики, снимается. Например, в холодильной машине, работающей по обратному циклу Карно, теплота передается от холодного тела (морозильник) к горячему (окружающая среда). Однако для осуществления этого процесса необходим компенсирующий процесс совершения работы внешними силами (электрокомпрессор).

§ 12. Статистическое истолкование второго закона термодинамики

Физическую сущность энтропии выяснил Больцман с помощью статистических исследований. Для этого вначале дадим некоторые понятия.

Макроскопическое тело – тело, содержащее огромное число молекул.

Макроскопическое состояние – состояние макроскопического тела, задаваемое с помощью величин, характеризующих состояние тела в целом (P, V, T).

Микроскопическое состояние макроскопического тела – это состояние, определяемое с помощью величин, характеризующих состояние каждой из молекул, входящих в тело.

Термодинамическая вероятность W состояния системы – это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние. По определению, $W \geq 1$, т. е. термодинамическая вероятность – это не вероятность в математическом понимании (последняя ≤ 1). Термодинамическая вероятность макросостояния – число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние системы.

Рассмотрим сосуд, мысленно разделив его на две равные части (рис. 30, *a*). Пусть в нем находится одна молекула. Двигаясь хаотически, она может оказаться как в одной, так и в другой части сосуда, причем оба случая **равновероятны**.

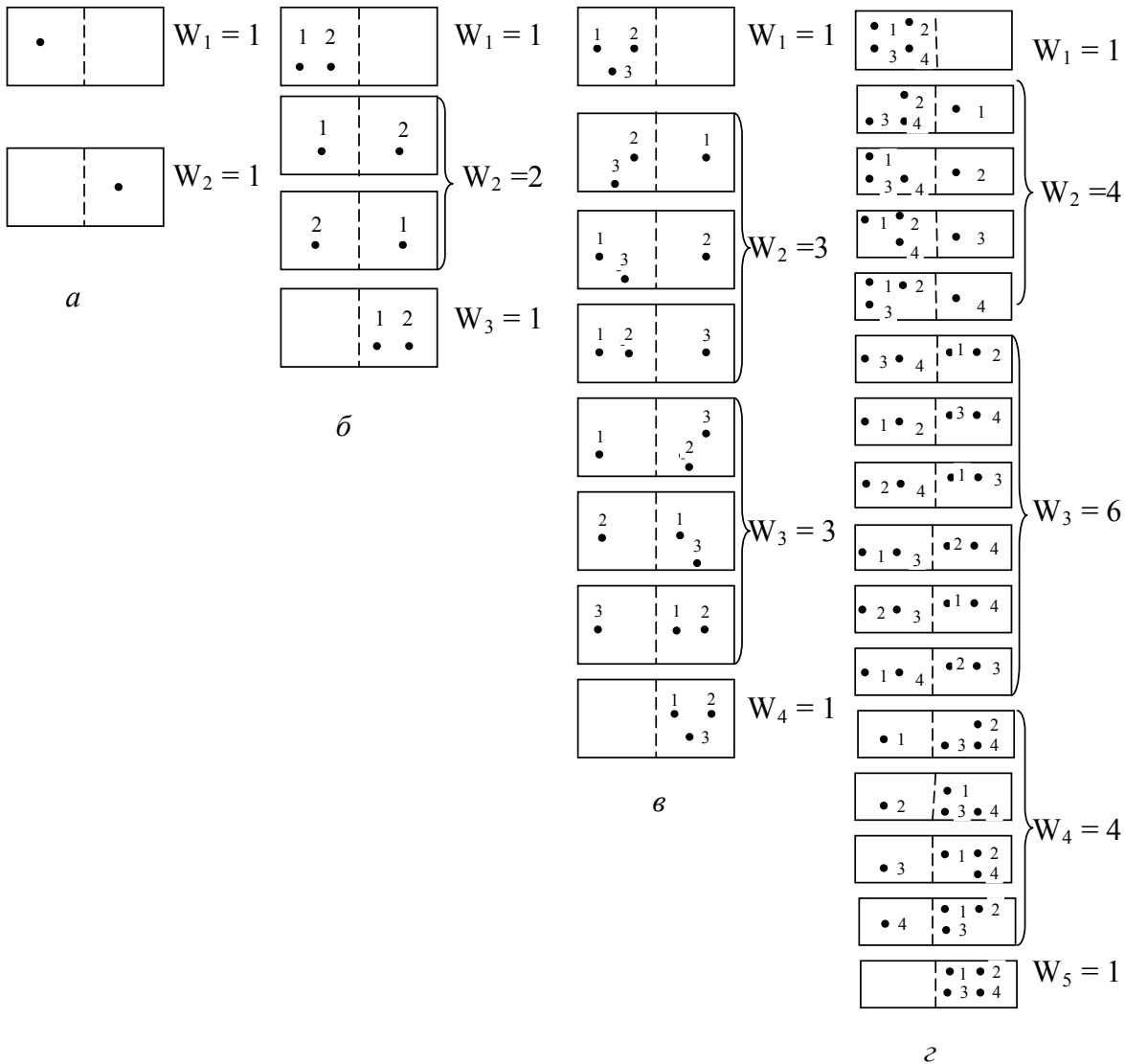


Рис. 30

Термодинамическая вероятность макросостояний 1 и 2 системы равна единице и реализована в каждом случае одним способом (рис. 30, *a*).

Поместим в сосуд две пронумерованные молекулы (рис. 30, *б*). Число возможных случаев размещения молекул по частям сосуда будет равным 4, а термодинамическая вероятность макросостояний 1, 2, 3 будет меняться

от 1 до 2, причем в 1-м и 3-м макросостояниях $W = 1$ и осуществляется одним способом, а в макросостоянии 2 $W = 2$ и реализована двумя способами. Если в сосуде будут находиться три пронумерованные молекулы (рис. 30, в), то число случаев размещения возрастает до 8, число макросостояний будет равно 4, а термодинамическая вероятность состояний W меняется от 1 до 3.

При наличии в сосуде четырех молекул (рис. 30, г) число случаев размещения окажется равным 16, число макросостояний будет равно 5, термодинамическая вероятность состояний W меняется от 1 до 6.

При этом необходимо учесть, что в однородном газе все молекулы **тождественны** друг другу. Тогда все состояния, соответствующие одинаковому числу молекул в каждой части сосуда, будут тождественными независимо от того, какие именно молекулы газа находятся в данной части сосуда. Макроскопическое состояние системы не изменится от того, что, например, молекула 2, находящаяся в левой части сосуда поменяется местом с молекулой 4, находящейся в правой его части. И с этой точки зрения случаи 6-11 (рис. 30, г) совершенно тождественны: все они соответствуют **одному состоянию системы (газа)** – равномерному распределению молекул по объему сосуда. Точно так же случаи 2-5 и 12-15 являются тождественными и соответствуют другим состояниям системы.

Таким образом, система из четырех молекул может находиться в пяти различных состояниях, а наиболее вероятным состоянием является **равномерное распределение молекул** по объему сосуда. Такое состояние называется **равновесным**.

Следует отметить, что равномерное распределение молекул по объему является вместе с тем и **наиболее беспорядочным их распределением**. Поэтому наиболее вероятное состояние системы является и **наиболее беспорядочным ее состоянием**. Тогда можно сказать, что **термодинамическая вероятность состояния есть мера беспорядка состояния системы**: маленькая энтропия – больше порядка (необратимые процессы); большая энтропия – мало порядка (равновесное состояние) (см. рис. 29).

Итак, в изолированных системах равновесное макросостояние осуществляется большим числом способов, чем любое неравновесное состояние (см. рис. 30, г). Переход из неравновесных состояний в равновесное (необратимый процесс) есть переход из состояний с небольшой термодинамической вероятностью в состояние с максимальной термодинамической вероятностью. Вместе с тем возможен и самопроизвольный переход системы из равновесного состояния в неравновесное. Математическая вероятность такого перехода очень мала, тогда можно сказать, что **необратимый процесс – это такой процесс, обратный которому маловероятен**.

Следовательно, **необратимые процессы сопровождаются возрастанием термодинамической вероятности состояния системы**.

С другой стороны, как указывалось выше, **необратимые процессы сопровождаются возрастанием энтропии системы – принцип возрастания энтропии.**

Л. Больцман показал, что между энтропией системы и термодинамической вероятностью ее состояния существует связь, которая называется **формулой Больцмана:**

$$S = k \ln W, \quad (73)$$

где k – постоянная Больцмана.

Формула Больцмана позволяет дать следующее статистическое истолкование 2-го начала термодинамики: **термодинамическая вероятность состояния замкнутой системы при всех происходящих в ней процессах не может убывать.** Тогда энтропия может рассматриваться как **мера вероятности состояния термодинамической системы** или **энтропия является мерой неупорядоченности системы.**

Чем больше микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия термодинамическая вероятность состояния наибольшая – число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе протекают в направлении увеличения числа микросостояний: от менее вероятных состояний к более вероятным, пока термодинамическая вероятность состояния не станет максимальной.

Второй закон термодинамики установлен для замкнутых земных систем, поэтому распространять его на всю безграничную Вселенную нельзя. Такая экстраполяция привела некоторых физиков и философов к выводу о неизбежности выравнивания температур всех тел Вселенной и прекращения всяких форм движения, кроме хаотического теплового движения. Р. Клаузиус назвал такое состояние «тепловой смертью Вселенной». Ошибочность вывода о «тепловой смерти Вселенной» заключается в том, что бессмысленно применять второе начало термодинамики к незамкнутым системам, например к такой безграничной и бесконечно развивающейся системе, как Вселенная. Заметим, что жизнь как биологическое явление сопровождается уменьшением энтропии.

Второй закон термодинамики неприменим к системам, состоящим из небольшого числа частиц. Для таких систем наблюдаются **флуктуации**, т. е. энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы на определенном отрезке времени могут убывать или оставаться постоянными. Например, в сильно разреженных газах возможны значительные случайные отклонения от равномерного распределения молекул по объему. Поэтому плотность газа в различных местах может отличаться от средней плотности, соответствующей равновесному состоянию при задан-

ных температуре и давлении. Аналогично могут происходить случайные отклонения температуры, давления и других физических величин от их средних значений.

Первые два начала термодинамики не характеризуют термодинамическую систему при нуле Кельвина. Они дополняются **третьим началом термодинамики – теоремой В. Нернста: энтропия равна нулю при нуле Кельвина**. Это утверждение следует из выражения (73). При нуле Кельвина состоянию термодинамической системы соответствует минимальный беспорядок (наибольший порядок): все атомы находятся в узлах кристаллической решетки, а все электроны располагаются на самых низких энергетических уровнях. Такое состояние является при нуле Кельвина единственно возможным (достоверным). Тогда вероятность состояния будет равна единице. Следовательно, $S = k \ln 1 = 0$.

ГЛАВА 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ

§ 1. Реальные газы. Силы межмолекулярного взаимодействия

Законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и др. выведены для идеальных газов. Понятие об идеальном газе является удобной абстракцией. Это дало возможность построить молекулярно-кинетическую теорию, рассмотреть явления переноса, вычислить теплоемкость и т. д. В определенных границах выводы этой теории хорошо согласуются с экспериментом. Идеальный газ с молекулярной точки зрения представляет собой множество молекул, хаотически движущихся и не связанных между собой. Молекулы считаются материальными точками, и силы молекулярного взаимодействия отсутствуют.

Молекулы реального газа представляют собой сложные системы движущихся электрических зарядов (ядра атомов и электроны). Масса и положительный заряд молекулы сосредоточены в атомных ядрах, имеющих линейные размеры порядка $10^{-15} - 10^{-14}$ м. Вокруг ядер по устойчивым определенным орбитам движутся отрицательно заряженные частицы – электроны. Диаметры электронных орбит равны 10^{-10} м. Атомы и молекулы представляют собой весьма устойчивые и трудно деформируемые системы. Эта устойчивость обусловлена тем, что состояния атомов и молекул не могут меняться непрерывно, а способны принимать прерывный (дискретный) ряд значений. Переход атома из одного состояния в другое связан со сравнительно большим изменением энергии, что приводит к большой устойчивости атомов и молекул. Например, при столкновении двух стальных шаров, движущихся со скоростями 500 м/с, они будут разрушены, в то

время как атомы, сталкиваясь с большими скоростями, не претерпевают никаких изменений в структуре. Обычно атомы и молекулы в целом электрически нейтральны. Во всех телах (твердых, жидких, газообразных) молекулы взаимодействуют друг с другом на расстоянии. Поэтому при рассмотрении реальных газов надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия**. Эти силы имеют электромагнитную природу. Они проявляются на расстояниях $\leq 10^{-9}$ м и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами, т. е. являются **короткодействующими**. Было выяснено, что между молекулами действуют **силы притяжения и силы отталкивания**. Существенно, что эти силы действуют одновременно. В противном случае тела не были бы устойчивы: образующие их молекулы разлетались бы в разные стороны или «слипались» бы.

Величина сил взаимодействия существенно зависит от конкретного строения взаимодействующих молекул, но общий характер зависимости сил взаимодействия от расстояния для любых молекул будет качественно одинаков: притяжение на больших расстояниях и отталкивание на малых. На рис. 31, а приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между двумя молекулами, где F_0 и $F_{\text{п}}$ – соответственно кривые сил отталкивания и притяжения, а F – их результирующая. Силы отталкивания считаются **положительными** ($F_{\text{п}} > 0$), силы взаимного притяжения – **отрицательными** ($F_{\text{п}} < 0$). На расстоянии $r = r_0$ результирующая сила $F = 0$, т. е. силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга.

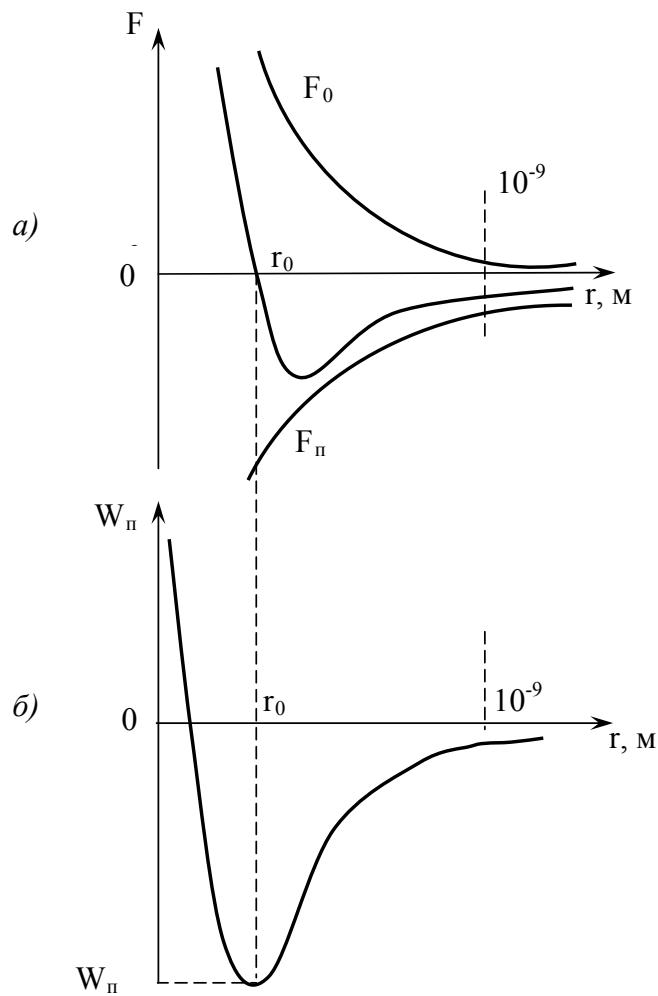


Рис. 31

Это расстояние r_0 соответствует равновесному расстоянию между молекулами, на котором они находились бы при отсутствии теплового движения. При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания, при $r > r_0$ – силы притяжения. На расстояниях $r > 10^{-9}$ м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют, т. е. $F \rightarrow 0$. Силы межмолекулярного взаимодействия – консервативные силы. Эти силы обуславливают наличие взаимной потенциальной энергии. Тогда элементарная работа δA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии, т. е. $\delta A = Fdr = -dW_{\text{п}}$.

На бесконечно большом расстоянии друг от друга молекулы не взаимодействуют. Поэтому взаимную потенциальную энергию $W_{\text{п}(\infty)}$ двух бесконечно удаленных друг от друга молекул принято считать равной 0, т. е. $W_{\text{п}(\infty)} = 0$. Зависимость потенциальной энергии $W_{\text{п}}$ от расстояния r изображена на рис. 31, б. Видно, что при $r > r_0$ взаимная потенциальная энергия отрицательна, т. к. $F < 0$. При $r = r_0$ $\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r=r_0} = -F(r_0) = 0$, т. е. $W_{\text{п}}$ достигает

ет минимума, и система в состоянии устойчивого равновесия обладает минимальной потенциальной энергией. При $r < r_0$ силы отталкивания ($F_0 > 0$) резко возрастают. Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной.

Кривая потенциальной энергии $W_{\text{п}}(r)$ имеет характерный вид и носит название «потенциальной ямы». Наибольшую глубину «потенциальная яма» имеет при $r = r_0$, т. е. наименьшему значению потенциальной энергии взаимодействия $W_{\text{п}}(r) = W_{\text{п min}}$ соответствует устойчивое положение взаимодействующих молекул. Следовательно, **система устойчива, если она обладает минимальным запасом энергии.**

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение величин $W_{\text{п min}}$ и kT (средняя энергия теплового движения молекул). Если $kT \ll |W_{\text{п min}}|$, то вещество будет находиться в твердом состоянии. Тепловое движение молекул будет проявляться в виде малых колебаний около определенных положений равновесия. Если $kT \geq |W_{\text{п min}}|$, то вещество находится в газообразном состоянии. Тепловое движение молекул будет препятствовать соединению молекул в агрегаты. При $kT \approx |W_{\text{п min}}|$ вещество находится в жидком состоянии. Благодаря тепловому движению молекулы будут непрерывно перемещаться в пространстве, обмениваясь местами.

§ 2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

При высоких давлениях и низких температурах поведение газов не соответствует законам идеальных газов.

Молекулы реального газа имеют конечные размеры, и между ними существуют силы взаимодействия на расстоянии. Чтобы получить уравнение состояния реального газа, необходимо ввести в уравнение состояния идеального газа поправки, учитывающие собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия. Установление уравнения состояния реального газа представляет не только теоретический, но и практический интерес, т. к. позволяет предсказывать и рассчитывать технические процессы, происходящие при высоких давлениях и низких температурах.

Приближенное решение было получено в 1873 г. голландским физиком Я. Д. Ван-дер-Ваальсом.

Полученное Ван-дер-Ваальсом теоретическое уравнение состояния реального газа соответствует некоторому упрощению истинной картины взаимодействия молекул, т. к. молекулы реального газа уподоблены абсолютно твердым шарикам конечных размеров с диаметром d («реальный газ» – это более сложная модель газа по сравнению с моделью идеального газа). Тогда электронные оболочки атомов можно считать недеформируемыми. В реальном газе объем, доступный для движения молекул V , меньше на некоторую величину b (недоступный объем), поскольку молекулы обладают собственным объемом. Объем одной молекулы реального газа

$v = \frac{1}{6}\pi d^3$. Возьмем сферу радиусом d , центр которой совпадает с центром произвольной молекулы (рис. 32). Внутри этой сферы не могут находиться центры других молекул. Объем этой сферы является «запрещенным» (недоступным) объемом для центров всех молекул, соударяющихся с данной молекулой:

$$V_3 = \frac{4}{3}\pi d^3 = 8v.$$

Так как вероятность одновременного соударения 3 и более молекул при обычных плотностях газа мала, то этот запрещенный объем приходится на две молекулы. В расчете на одну молекулу запрещенный объем равен $4v$, а для всех молекул, содержащихся в одном моле:

$$b = 4v \cdot N_A, \quad (74)$$

где N_A – число Авогадро.

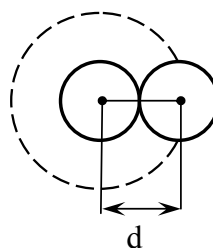


Рис. 32

Давление газа на стенки сосуда есть результат многочисленных столкновений молекул с поверхностью стенки. Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса), действующие между молекулами реального газа, ослабляют силу ударов молекул о стенки сосуда и тем самым уменьшают давление газа на стенки сосуда на некоторую величину P_i . Давление в газе, обусловленное силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса), называется **внутренним** P_i .

Определим величину давления P_i . Результирующая сила, действующая на молекулу, находящуюся внутри газа, со стороны других молекул, равна нулю. Результирующая сила \vec{f} , действующая на молекулу вблизи

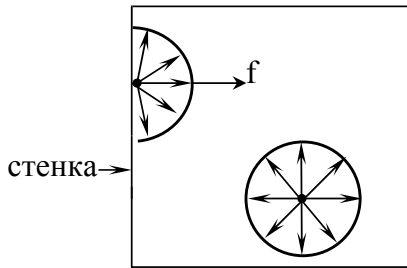


Рис. 33

стенки сосуда, направлена внутрь газа (рис. 33). Выделим около стенки сосуда с газом два слоя толщиной, равной радиусу сферы молекулярного действия ($r \approx 10^{-9}$ м, r – расстояние, начиная с которого силами притяжения между молекулами можно пренебречь) (рис. 34).

Внутреннее давление обусловлено притяжением молекул слоя 1 молекулами слоя 2. Опишем около произвольной молекулы слоя 1 (концентрация n_1) сферу молекулярного действия (см. рис. 34). На эту молекулу со стороны молекул слоя 2, находящихся в заштрихованном шаровом сегменте, действует сила \vec{f} , направленная внутрь газа. Эта сила пропорциональна объему сегмента и концентрации молекул n_2 в слое 2. Действие сил, подобных \vec{f} , испытывают все молекулы, находящиеся в слое 1. Число этих молекул пропорционально концентрации молекул n_1 в слое 1. Следовательно, сила притяжения слоя 1 к слою 2, а значит, и внутреннее давление P_i пропорциональны концентрациям молекул в слоях 1 и 2: $P_i \sim n_1 \cdot n_2 \approx n^2$, где n – средняя концентрация молекул в газе. Тогда для одного моля газа внутреннее давление будет $P_i \approx \frac{N_0^2}{V^2}$ или

$$P_i = \frac{\alpha N_A^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}, \quad (75)$$

где α – коэффициент пропорциональности; N_A – число Авогадро; a – коэффициент Ван-дер-Ваальса.

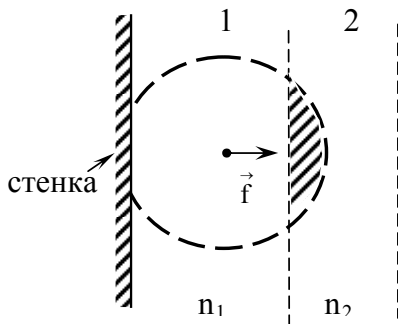


Рис. 34

Таким образом, уравнение состояния реального газа с учетом поправок на конечные размеры молекул и силы межмолекулярного взаимодействия для одного моля принимает вид

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (76)$$

а для произвольной массы газа

$$\left(P + \frac{m^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT, \quad (77)$$

где поправки a , b – постоянные для каждого газа величины, определяемые экспериментально. Для разреженных газов, когда $V \gg b$ и $P_i \ll P$, выражение (77) обращается в уравнение Менделеева-Клапейрона. Помимо уравнения Ван-дер-Ваальса существуют и другие уравнения, описывающие реальные газы, но они здесь не рассматриваются из-за их сложности.

§ 3. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим теоретические изотермы реального газа, описываемые выражением (76) – уравнением Ван-дер-Ваальса для одного моля:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

При решении этого уравнения нетрудно убедиться, что оно будет кубическим уравнением относительно объема V . Как известно из математики, при данных значениях P и T оно может иметь три вещественных корня (V_1 , V_2 , V_3) или один вещественный и два комплексных, не имеющих физического смысла.

Семейство теоретических изотерм Ван-дер-Ваальса для некоторых температур изображено на рис. 35. Причем $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. Исследуя эти изотермы, можно сделать следующие выводы:

1. При высоких температурах (T_5) уравнение Ван-дер-Ваальса имеет один вещественный корень, т. е. каждому значению P и T соответствует единственное значение объема. Изобара P_4K пересекает изотерму в одной точке, как и в случае идеального газа.

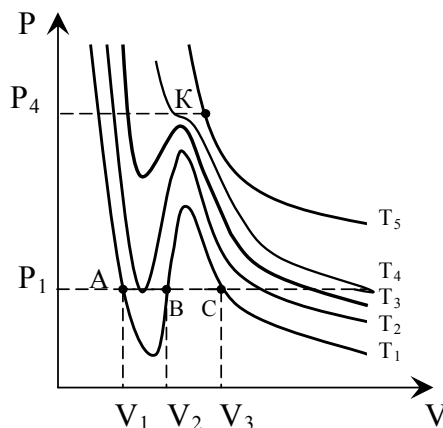


Рис. 35

2. Невысоким температурам (T_1, T_2, T_3, T_4) соответствуют изотермы, имеющие изгибы. Изобара P_1, C (температура T_1) пересекает изотерму в трех точках A, B, C . Это соответствует трем вещественным значениям объема (V_1, V_2, V_3) при заданных P_1 и T_1 .
3. С повышением температуры изгибы на изотермах сглаживаются, расстояние между точками A и C уменьшается и на изотерме при T_4 сливаются в общую точку K – точку перегиба, называемую **критической** (см. рис. 35). Точке K соответствует состояние вещества, характеризующееся **критическими параметрами** T_k, P_k, V_k . Значения критических параметров состояния газа можно выразить (опуская расчеты) следующим образом:

$$V_k = 3b; P_k = \frac{a}{27b^2}; T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad (78)$$

где b, a – постоянные Ван-дер-Ваальса; R – универсальная газовая постоянная.

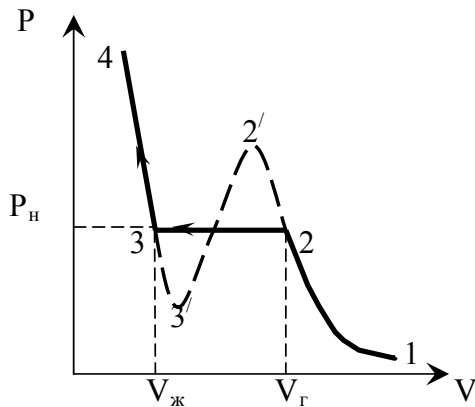


Рис. 36

Физическая сущность выводов выясняется при рассмотрении экспериментальных изотерм, полученных в 1866 г. английским ученым Т. Эндрюсом, изучавшим изотермическое сжатие углекислого газа. Для примера рассмотрим одну экспериментальную изотерму (сплошная кривая на рис. 36), которая состоит из трех участков: 1-2, 2-3, 3-4. Участок изотермы 1-2 удовлетворительно согласуется с изотермой Ван-дер-Ваальса при больших объемах.

На участке 2-3 осуществляется конденсация пара (образование жидкости), т. е. происходит переход пара (газа) из ненасыщенного состояния в насыщенное. Насыщенный пар (газ) – пар (газ), находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Этот переход протекает при неизменном давлении P_n . Для разных температур P_n имеет различные значения.

Вещество в состояниях, описываемых участком 2-3, одновременно существует в двух фазах – жидкой и парообразной, т. е. на этой стадии наблюдается изменение агрегатного состояния – **сжижение** парообразного вещества. **Под фазой понимается совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии.** При достижении объема $V_ж$ (точка 3) весь пар превращается в жидкость. Так как жидкость трудно сжимаема, то дальнейшее

сжатие происходит по участку 3-4. Участок 3-4 соответствует сжатию жидкости. Участок 1-2 соответствует сжатию газа. Участок 2-3 соответствует конденсации пара. Участок 2-3 является участком фазового перехода. Участок 2-3 является участком фазового перехода. Участок 2-3 является участком фазового перехода.

незначительное изменение объема на участке 3-4 приводит к большому изменению давления. При особых условиях участки 2-2' (пересыщенный пар) и 3-3' (перегретая жидкость) могут быть получены экспериментально. Эти участки соответствуют малоустойчивым **метастабильным состояниям**. Таким образом, на экспериментальной изотерме имеется горизонтальный участок 2-3. При повышении температуры горизонтальный участок экспериментальных изотерм сокращается и при критической температуре обращается в критическую точку. Если через крайние точки горизонтальных участков изотерм провести линию, то для $T < T_k$ получится колоколообразная кривая АКС (рис. 37). Эта кривая вместе с участком критической изотермы, лежащей слева от критической точки, делит диаграмму P, V на три области: I – область жидких состояний, II – газообразных и III – двухфазных.



Рис. 37

Критическое состояние вещества - состояние, при котором исчезает всякое различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Оно характеризуется следующими особенностями:

1. Плотности жидкости и ее насыщенного пара одинаковы;
2. Исчезают силы поверхностного натяжения (исчезает мениск);
3. Давление насыщенного пара данного вещества не может быть больше критического давления этого вещества (см. рис. 37);
4. При температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его невозможно перевести в жидкое состояние.

Тогда **критическая температура** – это наивысшая температура, при которой газ еще может быть превращен в жидкость.

Понятие критической температуры сыграло большую роль в физике низких температур и технике сжижения газов. Любой газ можно превратить в жидкость путем сжатия с предварительным охлаждением до температуры, меньшей критической. Впервые вывод о необходимости существования для каждого вещества такой температуры, при которой исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, находящимися в равновесии, был сделан Д. И. Менделеевым. Он исследовал зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкостей от температуры и пришел к выводу, что при некоторой температуре коэффициент поверхностного натяжения становится равным нулю. Менделеев назвал эту температуру «температурой абсолютного кипения». В дальнейшем критические температуры различных веществ были исследованы М. П. Авенариусом,

А. И. Надеждиным и др. Например, T_k хлора 417,2 К, кислорода 154,5 К, азота 126,1 К, водорода 33,3 К.

§ 4. Жидкости

По своим свойствам жидкости сходны как с газами, так и с твердыми телами. Например, подобно газам, жидкости принимают форму того сосуда, в котором они находятся. С другой стороны, подобно твердым телам, жидкости малосжимаемы, т. е. имеют определенный собственный объем. Они обладают сравнительно большой плотностью. Двойственный характер свойств жидкостей связан с особенностями движения их молекул.

В газах молекулы движутся совершенно хаотично, в их расположении отсутствует какой бы то ни было порядок. В кристаллических твердых телах частицы (атомы и молекулы) колеблются около некоторых определенных положений равновесия, называемых узлами кристаллической решетки. Молекулы жидкости, подобно частицам твердого тела, совершают колебания около некоторых положений равновесия. В отличие от твердого тела эти положения равновесия каждой молекулы непостоянны: по истечении некоторого времени (10^{-10} – 10^{-12} с) они смещаются на расстояния порядка 10^{-10} м.

Рассмотрение всей совокупности физических характеристик позволяет обнаружить большее сходство жидкости с твердым телом, чем с газом. Следовательно, структура жидкости не может сильно отличаться от структуры твердого тела.

В кристаллах осуществляется **дальний порядок** в расположении частиц (молекул): зная положение какой-либо частицы, например первой, и расстояние d от нее до соседней, можно указать положение любой другой частицы, лежащей на одной прямой с ними. Например, 10-я частица будет находиться на расстоянии $9d$ от первой и т. д.

В жидкостях же можно указать лишь положение молекул, ближайших к первой: 2-я будет находиться на расстоянии d , 3-я – приблизительно $2d$, а положение 10-й молекулы даже приблизительно указать нельзя. Следовательно, в жидкостях существует порядок в расположении ближайших молекул – **ближний порядок**.

При плавлении кристалла разрушается дальний порядок в расположении частиц, т. е. разрушается кристаллическая решетка, но сохраняется ближний порядок. Это показывает рентгеноструктурный анализ: рентгенограмма поликристаллического вещества характеризуется наличием резких колец; рентгенограмма жидкости, полученной в результате плавления этого вещества, характеризуется наличием одного-двух размытых колец (галло) примерно в тех же местах. Это позволяет считать, что жидкость имеет **квазикристаллическое (кристаллоподобное) строение**.

Аморфные тела (вар, битум, бакелит, смолы и др.) правильно отнести к жидкостям с большой вязкостью.

Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита.

§ 5. Поверхностное натяжение жидкостей

В жидкостях средние расстояния между молекулами значительно меньше, чем в газах. Поэтому силы взаимодействия между молекулами играют в жидкостях существенную роль. Как указывалось выше, эти силы имеют электромагнитную природу, причем они очень быстро убывают с расстоянием: на расстояниях порядка 10^{-9} м они становятся ничтожно малыми.

Выделим внутри жидкости молекулу. Мысленно опишем около нее сферу радиусом порядка 10^{-9} м, считая, что на молекулу действуют только те молекулы, которые находятся внутри этой сферы. Такая сфера носит название **сферы молекулярного действия** (рис. 38).

Молекула, находящаяся внутри жидкости, не испытывает преимущественного притяжения со стороны других молекул, т. к. соседние молекулы, находящиеся в сфере молекулярного действия, в среднем компенсируют действие друг друга.

Иначе обстоит дело с молекулой, находящейся на поверхности жидкости. Она испытывает большее действие со стороны молекул жидкости, чем со стороны молекул пара и газа, находящихся над поверхностью жидкости, т. е. испытывает направленную внутрь силу притяжения \vec{F} остальных молекул жидкости (сила Ван-дер-Ваальса).

Рассмотрим вопрос об энергии поверхностного слоя жидкости. Суммарная энергия частиц жидкости складывается из энергии их хаотического теплового движения и потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Средняя кинетическая энергия молекул определяется температурой. В случае равновесного состояния температура постоянна по всему объему жидкости. Тогда кинетические энергии молекул поверхностного слоя и молекул, находящихся внутри объема жидкости, одинаковы. Иначе обстоит дело с потенциальной энергией. При переходе молекул из внутренних частей жидкости на ее поверхность они должны совершить работу против направленных внутрь жидкости сил притяжения со стороны других молекул жидкости. Эта работа идет на увеличение потенциальной энергии молекул, переходящих в поверхностный слой. Поэтому молекулы этого слоя обладают большей потенциальной

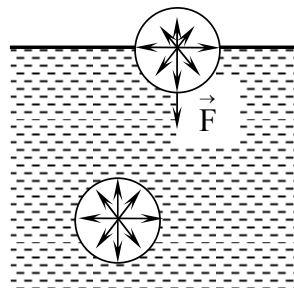


Рис. 38

энергией, чем молекулы внутри жидкости и, следовательно, поверхностный слой жидкости обладает избыточной **свободной (поверхностной) энергией** ΔE .

Свободной энергией называется та часть потенциальной энергии системы, которая изотермически может обратиться в работу. Свободная энергия стремится к минимуму, в силу чего поверхность жидкости стремится к уменьшению, т.е. $\Delta E \sim \Delta S$ или $\Delta E = \sigma \Delta S$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Так, при отсутствии внешних сил жидкость принимает форму шара, т.е. форму с минимальной поверхностью при данном объеме, например, в условиях невесомости.

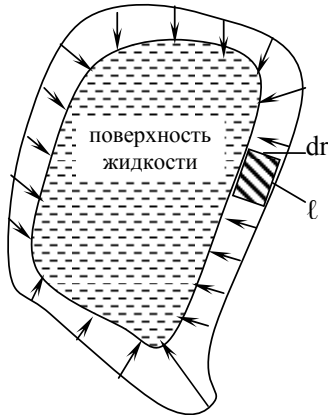


Рис. 39

Таким образом, молекулы поверхностного слоя обладают большей энергией, чем молекулы в остальном объеме жидкости. Поэтому в поверхностном слое появляются силы притяжения между молекулами, действующие по поверхности жидкости. Эти силы называются **силами поверхностного натяжения**, т.к. они создают в поверхностном слое стремление сократить поверхность жидкости. Поверхностный слой подобен растянутой упругой пленке: в нем так же, как и в упругой пленке, действуют силы натяжения. Рассмотрим поверхность жидкости, ограниченную воображаемым замкнутым контуром (рис. 39), например мыльную пленку внутри контура. Под действием сил поверхностного натяжения, которые направлены по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно участку контура, на который они действуют, поверхность жидкости сократилась на величину ℓdr . Тогда можно записать:

$$|F| = \frac{dE}{dr} = \frac{d(\sigma s)}{dr} = \sigma \frac{ds}{dr} = \sigma \frac{\ell dr}{dr} = \sigma \ell, \quad (79)$$

откуда

$$\sigma = \frac{F}{\ell}, \quad (80)$$

т.е. **коэффициент поверхностного натяжения** численно равен силе, действующий на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости.

Коэффициент поверхностного натяжения σ зависит от химического состава (природы) жидкости и ее температуры. С возрастанием температу-

ры σ уменьшается и обращается в нуль при критической температуре, на что указывалось выше. Например, вода: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 7,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м; $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 7,1 \cdot 10^{-2}$ Н/м; $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 5,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м; $T_{\text{к}} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 0$.

Поверхностное натяжение зависит также от примесей в жидкости. Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости, называются **поверхностно-активными**.

Нефть, спирт, эфир, мыло и др. по отношению к воде являются поверхностно-активными веществами. Например, мыло уменьшает поверхностное натяжение с $7 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

Имеются вещества (сахар, соль), которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости, т. к. их молекулы взаимодействуют с молекулами жидкости сильнее, чем молекулы жидкости между собой. Тогда молекулы таких примесей будут втянуты внутрь жидкости, а в поверхностном слое останутся только молекулы жидкости.

Существование поверхностного натяжения подтверждается следующими примерами: в водоемах по поверхности воды свободно перемещаются насекомые – водомерки; образование пены на воде, представляющей собой скопление множества мелких пузырьков воздуха; слипание мокрых волос, мокрых песчинок и т. п. При соприкосновении друг с другом нескольких мокрых песчинок окружающие их тонкие водяные оболочки сливаются в одну, поверхность которой меньше суммы поверхностей оболочек на отдельных песчинках. В результате этого песчинки оказываются стянутыми силами поверхностного натяжения воды.

§ 6. Смачивание и несмачивание. Мениски

Из практики известно, что капля воды растекается на чистом стекле, а ртуть на той же поверхности принимает форму приплюснутой капли. В первом случае говорят, что жидкость **смачивает** твердую поверхность, во втором – **не смачивает** ее. Смачивание и несмачивание зависит от характера сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся сред.

Рассмотрим молекулу А на поверхности жидкости, соприкасающуюся с погруженным в жидкость твердым телом (стенкой сосуда) (рис. 40). Опишем около молекулы А сферу молекулярного действия. Молекулы жидкости, окружающие молекулу А, находятся в час-

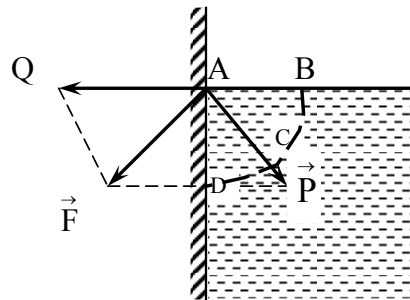


Рис. 40

ти ABCD. Их влияние на молекулу A выразится в виде некоторой равно-

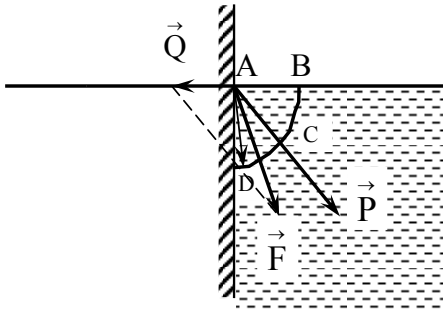


Рис. 41

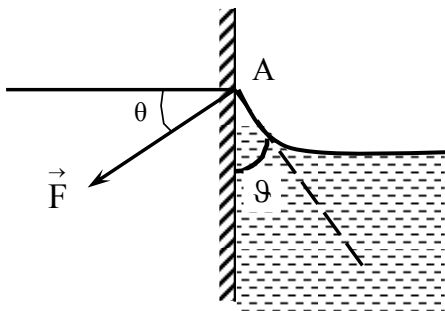


Рис. 42

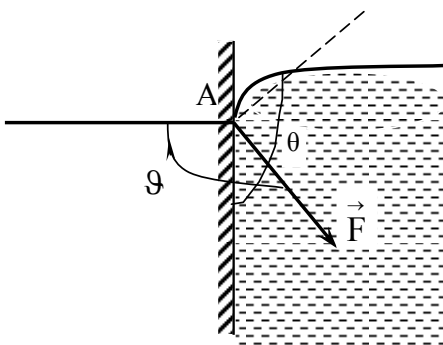


Рис. 43

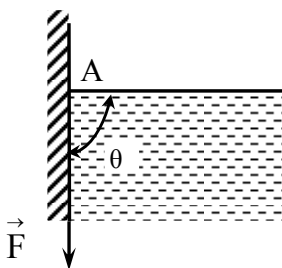


Рис. 44

действующей \vec{P} , направленной по биссектрисе угла DAB.

Молекулы твердого тела, со своей стороны, тоже притягивают к себе молекулу A, создавая равнодействующую сил притяжения \vec{Q} , перпендикулярную к поверхности тела. Силы \vec{P} и \vec{Q} можно заменить равнодействующей \vec{F} , которую находят

по правилу параллелограмма. Сила \vec{F} является равнодействующей всех сил сцепления, действующих на молекулу A. В зависимости от соотношения сил \vec{P} и \vec{Q} равнодействующая \vec{F} может быть направлена или в сторону твердого тела, как это показано на рис. 40, или в сторону жидкости (рис. 41).

Молекула A будет находиться в равно-

весии только в том случае, если сила \vec{F} направлена перпендикулярно к поверхности жидкости (рис. 42). Пунктиром показана касательная к поверхности жидкости. В этом случае жидкость смачивает поверхность тела. В случае несмачивания тела жидкостью поверхность ее несколько опускается в месте соприкосновения с телом, также располагаясь перпендикулярно к направлению силы \vec{F} (рис. 43). Искривление поверхности жидкости в сосуде носит название **мениска**.

Для смачивающей жидкости мениск будет **вогнутый**, а для несмачивающей жидкости - **выпуклый**. Угол θ , составленный касательной к поверхности жидкости и поверхностью погруженного в жидкость тела, носит название **краевого угла**. Этот угол также равен углу между направлением силы \vec{F} и нормалью (пер-

пендикуляром) к поверхности тела. Очевидно, мениск будет вогнутый, если краевой угол $\theta < 90^\circ$, выпуклый, если краевой угол $\theta > 90^\circ$ и мениск будет плоский, если краевой угол $\theta = 90^\circ$ (рис. 44). Если $\theta = 0$, то будет **полное смачивание**; $\theta = \pi$ – **полное несмачивание**.

Смачивание и несмачивание являются понятиями относительными, т. е. жидкость, смачивающая одну поверхность, не смачивает другую. Вода, например, смачивает большинство тел, кроме жирных и смолистых; ртуть, наоборот, смачивает чистые поверхности металлов (олово, цинк и др.). Явления смачивания и несмачивания находят применение в технике и природе, например, метод **флотационного обогащения** руды, т. е. отделение руды от пустой породы. Смесь руды с породой измельчают в порошок и взбалтывают в такой жидкости, которая не смачивает руду, но смачивает пустую породу. Одновременно через жидкость продувают воздух. Затем жидкости дают отстояться. Смоченные жидкостью частицы породы опускаются на дно, а частицы руды, «облепленные» пузырьками воздуха, всплывают на поверхность жидкости.

При механической обработке металлов их смачивают специальными жидкостями, что облегчает обработку.

Листья и стебли растений не смачиваются водой благодаря покрывающему их тонкому воскообразному налету – **кутикуле**. Поэтому они не размокают под дождем.

§ 7. Дополнительное давление под искривленной поверхностью жидкости

Мыльный пузырь, надутый резиновый шар могут оставаться в равновесии лишь при условии, что давление воздуха внутри их больше наружного давления на определенную величину. Аналогично, если поверхность жидкости искривленная, то она оказывает на жидкость добавочное давление. Это давление обусловлено силами поверхностного натяжения.

Для расчета добавочного давления предположим, что поверхность жидкости имеет форму сферы радиусом R , от которой мысленно отсечен шаровой сегмент, опирающийся на окружность радиусом $r = R \sin \alpha$ (рис. 45).

На каждый малый элемент длины $\Delta \ell$ этого

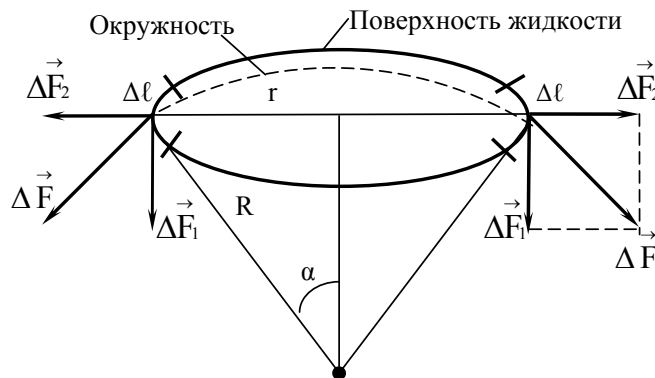


Рис. 45

Примечание [MSOffice1]:

контура действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \sigma \Delta \ell$, касательная к поверхности сферы. Разложим $\vec{\Delta F}$ на составляющие $\vec{\Delta F}_1$ и $\vec{\Delta F}_2$. Видно, что геометрическая сумма сил $\vec{\Delta F}_2$ равна нулю, т. к. эти силы на противоположных сторонах контура направлены в противоположные стороны и взаимно компенсируются.

Тогда равнодействующая сил поверхностного натяжения, действующих на вырезанный сегмент, направлена перпендикулярно плоскости сечения внутрь жидкости и равна алгебраической сумме составляющих ΔF_1 :

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin \alpha = \sum \sigma \Delta \ell \frac{r}{R} = \frac{\sigma r}{R} \sum \Delta \ell = \frac{\sigma r}{R} 2\pi r.$$

Разделив эту силу на площадь основания сегмента πr^2 , определим добавочное давление на жидкость, обусловленное кривизной поверхности:

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma \pi r^2}{R \pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}, \quad (81)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

В общем случае вследствие кривизны поверхностного слоя жидкости создается избыточное давление: положительное под выпуклой поверхностью и отрицательное под вогнутой поверхностью.

Точное математическое выражение для дополнительного давления под искривленной поверхностью любой формы теоретически получил в 1806 г. П. С. Лаплас:

$$\Delta p = \pm \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (82)$$

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух нормальных взаимно перпендикулярных сечений поверхности (рис. 46). Если искривленную произвольную поверхность пересечь двумя плоскостями ($A_1O_1B_1$ и $A_2O_2B_2$) так, чтобы они были взаимно перпендикулярны и содержали в себе нормаль \vec{n} к поверхности в точке M , то на поверхности получают две дуги A_1B_1 и A_2B_2 радиусами R_1 и R_2 . Это и есть радиусы кривизны нормальных взаимно перпендикулярных сечений.

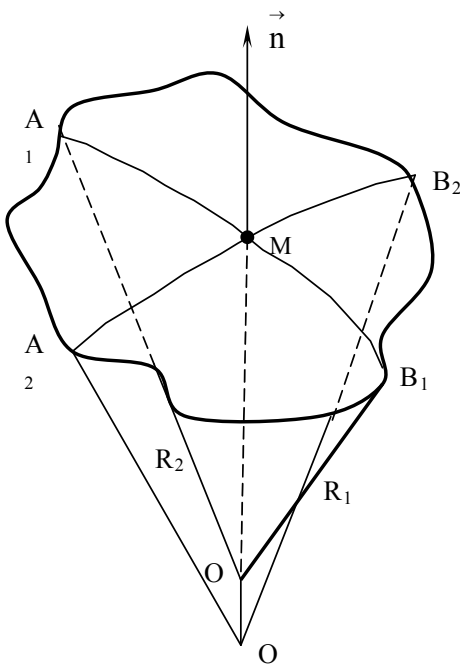


Рис. 46

В случае сферической поверхности $R_1 = R_2 = R$, $\Delta p = \frac{\sigma}{R}$, в случае цилиндрической: $R_1 = R$, $R_2 = \infty$, $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$, а в случае плоской поверхности $R_1 = R_2 = \infty$, $\Delta p = 0$, т. е. для плоской поверхности силы поверхностного натяжения избыточного давления не создают. Выражение (82) называется **формулой Лапласа**. Знак плюс соответствует выпуклой поверхности, знак минус – вогнутой поверхности.

§ 8. Капиллярные явления

Уровень жидкости в узких сосудах (**капиллярах**) отличается от уровня жидкости в сообщающемся с ними широком сосуде. Узкие сосуды – трубки, щели и т. п. – называются капиллярами. Краевые искривления в капиллярах охватывают всю поверхность жидкости, делая ее целиком изогнутой: вогнутой для смачивающей поверхности, выпуклой – для несмачивающей. Благодаря большой кривизне мениска под ним создается значительное избыточное давление, что приводит к поднятию (в случае смачивания) или опусканию (в случае несмачивания) жидкости в капилляре. В широком сосуде поверхность жидкости практически плоская и добавочное давление, как указывалось выше, равно нулю.

Пусть конец цилиндрического капилляра радиусом r погружен в смачивающую жидкость (рис. 47). Поверхность жидкости в капилляре примет вогнутую сферическую форму. Внутреннее давление p жидкости в капилляре будет меньше, чем вне капилляра, на величину избыточного давления под сферической поверхностью:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R},$$

где R – радиус кривизны мениска; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Поэтому жидкость в капилляре поднимется на высоту h , при которой оказываемое ею гидростатическое давление станет равным избыточному:

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R},$$

откуда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R},$$

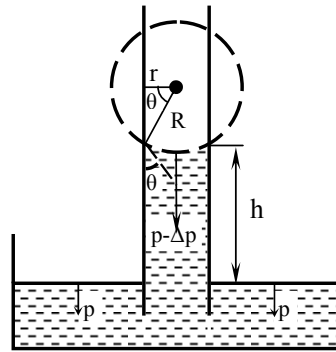


Рис. 47

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения. Так как угол между радиусами r и R (рис. 47) и краевой угол θ равны между собой (углы со взаимно перпендикулярными сторонами), то $R = \frac{r}{\cos\theta}$.

Подставляя это выражение в формулу высоты, имеем

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}. \quad (83)$$

Таким образом, высота поднятия смачивающей жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. Это формула **Борелли-Жюрена** (конец XVII века). Очевидно, что формула (83) применима и к случаю опускания несмачивающей жидкости в капилляре радиусом r (рис. 48).

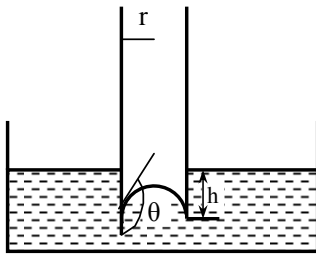


Рис. 48

Величина $\frac{2\sigma}{\rho g}$, входящая в выражение (83),

называется **капиллярной постоянной**. Она является важной физико-химической характеристикой жидкости. В тонких капиллярах подъем жидкости достигает большой высоты. Например, в капилляре диаметром 1 мм вода при условии полного смачивания ($\theta = 0$) поднимется на высоту $h \sim 30$ м.

Капиллярные явления играют большую роль в природе и технике. Влагообмен в почве и растениях осуществляется за счет поднятия воды (питательного раствора) по тонким капиллярам. Процесс кровообращения тоже связан с капиллярностью, т. к. кровеносные сосуды являются капиллярами. На капиллярности основано действие горюче-смазочных фитилей, промокательной бумаги, впитывание влаги бетоном и т. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Глава 1. Основы молекулярной физики

1. Что такое термодинамические параметры? Какие термодинамические параметры являются основными?
2. Что такое изотермический, изобарный и изохорный процессы? Какими законами они описываются?
3. Как изображаются изотермический, изобарный и изохорный процессы графически в координатах PV ?

4. Каков физический смысл постоянной числа Авогадро?
5. Что такое парциальные давления? В чем заключается закон Дальтона?
6. В чем заключается молекулярно-кинетическое толкование температуры и давления газа?
7. В чем заключается содержание основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов?
8. Каков физический смысл функции распределения молекул по скоростям?
9. Во сколько раз и как изменится наиболее вероятная скорость движения молекул при переходе от азота к водороду?
10. В чем суть распределения Больцмана?
11. Зависит ли средняя длина свободного пробега молекул от давления газа?
12. В чем заключаются понятия «эффективный диаметр» и «эффективное поперечное сечение»?
13. В чем сущность явлений переноса? Какова физическая сущность законов Фурье, Фика, Ньютона?
14. В чем суть закона Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы?

Задачи

1. Какой объем занимает смесь газов – азота массой 1 кг и гелия массой 1 кг – при нормальных условиях? [6,4 м³]
2. Определить плотность насыщенного водяного пара в воздухе при температуре 17 °С. Давление насыщенного водяного пара при этой температуре равно 3,55 кПа. [25,6 · 10⁻³]
3. Определить энергию вращательного движения молекул, содержащихся в 1 кг азота при температуре 7 °С. [83 кДж]
4. Определить среднюю арифметическую скорость молекул газа, если их средняя квадратичная скорость равна 1 км/с. [0,92 км/с]
5. На какой высоте над поверхностью Земли атмосферное давление вдвое меньше, чем на ее поверхности? Считать, что температура воздуха равна 290 К и не изменяется с высотой. [5,88]
6. Найти среднюю длину свободного пробега молекул воздуха при нормальных условиях. Эффективный диаметр молекулы воздуха условно принять равным $3 \cdot 10^{-10}$ м.
7. Коэффициенты диффузии и внутреннего трения при некоторых условиях равны соответственно $1,42 \cdot 10^{-4}$ м²/с и 8,5 мкПа · с. Определить концентрацию молекул воздуха при этих условиях. [1,25 · 10²⁴ м⁻³]

Глава 2. Основы термодинамики

1. В чем суть первого начала термодинамики?
2. Что такое теплоемкость газа? Почему $C_p > C_v$?
3. Чему равна работа изобарного расширения моля идеального газа при нагревании на 1 К?
4. Запишите на основе первого начала термодинамики соотношение между сообщенным количеством теплоты и совершенной работой при изотермическом процессе.
5. Газ переходит из состояния 1 в состояние 2 в результате следующих процессов: а) изотермического; б) изобарного; в) изохорного; г) адиабатного. В каком из этих процессов работа расширения максимальна (показать на диаграмме PV)?
6. Почему адиабата на диаграмме PV более крута, чем изотерма?
7. Как изменяется температура газа при его адиабатическом расширении? Чем объяснить «туман», возникающий у горлышка бутылки при открывании шампанского или лимонада?
8. Что такое обратимые и необратимые процессы? Почему все реальные процессы необратимы?
9. Что понимают под циклом Карно?
10. Может ли коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, быть равным 100 %? Пояснить.
11. Что понимают под энтропией? В чем заключается закон возрастания энтропии?
12. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая от нагревателя, полностью преобразуется в работу?

Задачи

1. Найти показатель адиабаты для смеси газов, содержащей гелий массой 10 г и водород массой 4 г. [1,51]
2. Двухатомному газу сообщено 2,1 кДж тепла. При этом газ расширяется при постоянном давлении. Определить работу расширения газа. [600 Дж]
3. Кислород объемом 2 л находится под давлением 1 МПа. Определить, какое количество теплоты необходимо сообщить газу, чтобы увеличить его давление вдвое в результате изохорного процесса. [5 кДж]
4. Двухатомный газ занимает объем $V_1 = 1$ л и находится под давлением $P_1 = 0,1$ МПа. После адиабатического сжатия газ характеризуется объемом V_2 и давлением P_2 . В результате последующего изохорного про-

цесса газ охлаждается до первоначальной температуры, а его давление $P_3 = 0,2$ МПа. Определить: 1) объем V_2 ; 2) давление P_2 .

[1) 0,5 л; 2) 0,26 МПа]

5. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя в три раза выше температуры охладителя. Нагреватель передал газу количество теплоты 42 кДж. Какую работу совершил газ? [28 кДж]
6. Идеальный газ совершает цикл Карно, термический КПД которого равен 0,3. Определить работу изотермического сжатия газа, если работа изотермического расширения составляет 300 Дж. [- 210 Дж]

Глава 3. Реальные газы и жидкости

1. Чем отличаются модели реального газа от идеального?
2. Каков смысл поправок при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса?
3. Что представляет собой «потенциальная яма» при взаимодействии двух молекул? Пояснить и изобразить графически.
4. Почему перегретая жидкость и пересыщенный пар являются метастабильными состояниями?
5. Что понимают под критической температурой? Приведите примеры.
6. Почему поверхностное натяжение уменьшается с температурой?
7. Что представляют собой поверхностно-активные вещества?
8. При каком условии жидкость смачивает твердое тело? не смачивает?
9. От чего зависит высота поднятия жидкости в капилляре?
10. Почему разрыхление почвы способствует сохранению в ней влаги?

Задачи

1. Какую работу нужно совершить, чтобы, выдувая мыльный пузырь, увеличить его диаметр от 1 до 11 см. Считать процесс изотермическим. Поверхностное натяжение мыльного раствора принять равным 40 мН/м. [3 мДж]
2. Воздушный пузырек диаметром 0,02 мм находится на глубине 20 см под поверхностью воды. Определить давление воздуха в этом пузырьке. Атмосферное давление – нормальное. Поверхностное натяжение воды 73 мН/м. [118 кПа]
3. Глицерин поднялся в капиллярной трубке на высоту 20 мм. Определить поверхностное натяжение глицерина, если диаметр капилляра 1 мм. Плотность глицерина – 1260 кг/м^3 . [62 мН/м]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время имеется достаточно много учебников и учебных пособий известных авторов по курсу общей физики. Не претендуя на оригинальность изложения при написании данного учебного пособия, автор преследовал одну цель: в доступной форме и лаконично изложить материал, читаемый студентам инженерно-технических специальностей ХГТУ, согласно рабочей программе, разработанной на кафедре физики. Насколько это удалось – судить студентам, изучающим курс общей физики, и преподавателям, работающим в этой области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимова Т. И. Курс физики. – М.: Высш. шк., 2002. – 542 с.
2. Детлаф А. А., Яворский Б. М. Курс физики. – М.: Высш. шк., 2000. – 720 с.
3. Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 479 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Основы молекулярной физики	4
§ 1. Статистический и термодинамический методы исследования	4
§ 2. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и процессы	6
§ 3. Опытные законы идеального газа. Уравнение состояния идеального газа	8
§ 4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов	11
§ 5. Закон распределения молекул по скоростям	14
§ 6. Барометрическая формула. Распределение Больцмана	18
§ 7. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул	20
§ 8. Явления переноса	22
§ 9. Число степеней свободы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул	27
Глава 2. Основы термодинамики	29
§ 1. Работа и теплота	29
§ 2. Первое начало термодинамики	30
§ 3. Работа газа при изменении его объема. Графическое изображение работы	31
§ 4. Теплоемкость вещества	33
§ 5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам	34
§ 6. Адиабатический процесс. Политропный процесс	37
§ 7. Круговые процессы	39
§ 8. Цикл Карно. КПД цикла Карно	40
§ 9. Обратимые и необратимые процессы	43
§ 10. Энтропия. Закон возрастания энтропии	45
§ 11. Второе начало термодинамики	48
§ 12. Статистическое истолкование второго закона термодинамики	50
Глава 3. Реальные газы и жидкости	54
§ 1. Реальные газы. Силы межмолекулярного взаимодействия	54
§ 2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	57
§ 3. Изотермы Ван-дер-Ваальса	59
§ 4. Жидкости	62
§ 5. Поверхностное натяжение жидкостей	63
§ 6. Смачивание и несмачивание. Мениски	65
§ 7. Дополнительное давление под искривленной поверхностью жидкости	67
§ 8. Капиллярные явления	69
Контрольные вопросы и задачи	70
Заключение	74
Библиографический список	74

