

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

*Допущено Научно-методическим советом по физике
Министерства образования и науки Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по техническим
направлениям подготовки и специальностям*



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2015

УДК 535.338(0765)
ББК В36я73-5
Б26

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации,
заведующий кафедрой общей физики
ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г. Р. Державина»
В. А. Фёдоров

Доктор технических наук, профессор,
директор Тамбовского филиала ФГБОУ ВПО «МГУ Ки»
В. М. Тютюник

Б26

Барсуков, В. И.

Молекулярная физика и начала термодинамики : учебное пособие / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 128 с. – 100 экз.
ISBN 978-5-8265-1390-3.

Представлен материал, подготовленный по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» курса общей физики, читаемого в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом для высших технических учебных заведений. Рассмотрены примеры решения задач; даны вопросы для самопроверки; список рекомендуемой литературы, а также приложение с основными формулами по молекулярной физике и термодинамике.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим направлениям подготовки и специальностям дневной и заочной формы обучения.

УДК 535.338(0765)
ББК В36я73-5

ISBN 978-5-8265-1390-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2015

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие является заключительной частью курса общей физики, но может использоваться после прочтения раздела по механике (обычно для студентов заочного отделения).

Оно написано в соответствии с действующей программой Государственного стандарта по курсу физики для инженерно-технических специальностей высших учебных заведений.

Небольшой объём пособия обусловлен тщательным отбором и лаконичным изложением материала с учётом преподавательского опыта авторов.

Пособие содержит четыре главы с примерами решения задач и вопросами для самопроверки, а также список рекомендуемой литературы.

1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

1.1. СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Молекулярная физика является, по сути, частью более обширного раздела физики – так называемой статистической физики или статистической механики.

Статистическая физика и термодинамика изучают один и тот же объект – макроскопические системы.

Макроскопические (термодинамические, статистические) системы – материальные объекты, построенные из очень большого числа частиц.

Любое тело конечных размеров или совокупность таких тел образует макроскопическую систему*.

Частицами, из которых построены макроскопические системы, могут быть элементарные частицы – электроны, протоны, нейтроны, фотоны и т.д. и их образования – ядра, атомы, молекулы.

Задача статистической физики и термодинамики – объяснение и предсказание свойств макроскопических систем.

Возможны два метода, два подхода к изучаемым системам: статистический и термодинамический.

При статистическом подходе рассматривается микроскопическое строение системы, анализируются свойства и движение отдельных частиц, образующих систему, рассматривается механизм микро-

* Механика (классическая) тоже изучает макроскопические системы. Но механика рассматривает лишь внешние взаимодействия таких систем, движение их как целого, нисколько не интересуясь ни их внутренним строением, ни их свойствами, ни происходящими в них процессами.

процессов, определяющих то или иное макроскопическое свойство системы. Важной задачей статистического метода является *нахождение средних и наиболее вероятных значений величин*, характеризующих поведение и свойства отдельных частиц, поскольку между этими средними и наиболее вероятными величинами и макроскопическими свойствами систем имеется прямая связь. В основе математического аппарата статистической физики лежит теория вероятностей.

При *термодинамическом* (энергетическом) подходе не рассматривается конкретное строение системы, игнорируется механизм микропроцессов, не вводятся в рассмотрение структурные элементы системы (частицы). Термодинамика интересуется лишь энергетическими характеристиками вещества. Термодинамика изучает способы и формы передачи энергии от одной системы к другой, закономерности превращения одних видов энергии в другие, направление протекающих в природе процессов. В основе этого раздела физики лежат некоторые фундаментальные положения (начала), являющиеся обобщением опыта. Опираясь на эти положения, термодинамика делает выводы о свойствах, которыми должна обладать та или иная система в определённых условиях, об изменении этих свойств, при изменении соответствующих условий. Однако термодинамика ничего не может сказать о скоростях процессов, протекающих в системах: время вообще не входит в её уравнения.

При изучении макроскопических систем обнаруживается, что системы, состоящие из большого числа частиц, обладают такими свойствами, каких нет у отдельных частиц. Так, свойством большого собрания частиц является температура. Этим свойством не обладают отдельные частицы. Говорить о «температуре» одной частицы или небольшого числа частиц совершенно бессмысленно.

Законы движения большой совокупности частиц не сводятся к законам движения отдельных частиц.

Движение коллектива частиц является качественно новой формой движения, подчиняющейся не динамическим, а *статистическим*, вероятностным закономерностям*.

То, что макроскопические системы обладают свойствами, какими не обладают отдельные частицы, образующие эти системы, является конкретным проявлением закона диалектического материализма о переходе количественных изменений в качественные.

Молекулярная физика изучает свойства таких макросистем, которые построены из атомов и молекул (газообразные, жидкие и твёрдые

* Динамическая закономерность – закономерность, которая позволяет совершенно точно предсказать поведение того или иного объекта; статистическая закономерность позволяет предсказать лишь вероятность того или иного события.

тела в обычных физических условиях). Статистический метод в применении к молекулярной физике принято называть *молекулярно-кинетическим*.

Молекулярная физика изучает следующие вопросы:

- а) строение газообразных, жидких и твёрдых тел;
- б) явления и процессы, обусловленные движением и взаимодействием молекул вещества;
- в) явления и процессы в веществе, обусловленные внешними воздействиями;
- г) переход вещества из одного агрегатного состояния в другое;
- д) явления на границах раздела между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях.

Лишь некоторые из этих вопросов будут предметом нашего внимания.

1.2. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Параметры состояния или свойства макроскопической системы – совокупность физических величин, отличающих одно состояние системы от другого.

Различают внешние и внутренние параметры.

Внешние параметры – параметры, характеризующие внешние условия, в которых находится система. Эти параметры определяются взаимным расположением окружающих систему тел и действующими на неё силовыми полями.

Примеры: объём газа (определяется размерами и формой оболочки, в которую заключён газ); напряжённость гравитационного поля (определяется распределением масс, создающих гравитационное поле).

Внутренние параметры – параметры, определяемые числом частиц, образующих систему, их координатами и скоростями.

Пример: давление газа (зависит от концентрации молекул и интенсивности их движения).

Внешние и внутренние параметры взаимосвязаны.

Свойства макроскопических систем не зависят от предыстории этих систем.

Например, свойства газа в замкнутом сосуде совершенно не зависят от способов заполнения сосуда: заполнялся ли сосуд через одно отверстие или через несколько, быстро или медленно – по прошествии некоторого промежутка времени газ в сосуде придёт во вполне определённое состояние, не зависящее от начальных условий.

Свойства макроскопических систем являются *функциями состояния*. Функция состояния – это такая характеристика системы, изменение которой при переходе системы в новое состояние не зависит от

пути перехода, а однозначно определяется значениями параметров начального и конечного состояний.

Состояние макроскопической системы может быть стационарным, равновесным и неравновесным.

Состояние системы называется *стационарным*, если параметры состояния во всех частях системы не изменяются с течением времени, причём эта неизменность параметров поддерживается какими-либо внешними по отношению к системе процессами.

Система находится в стационарном состоянии, если в ней существует установившийся направленный перенос тех или иных физических величин, например, массы, энергии, импульса или частиц вещества, причём этот перенос происходит с конечной и неизменной во времени скоростью. Примеры стационарных состояний: состояние проводника, по которому течёт установившийся постоянный ток (стационарное состояние проводника поддерживается постоянно действующей внешней разностью потенциалов); состояние металлического стержня, опущенного одним концом в кипящую воду, другим – в тающий лёд (стационарное состояние поддерживается процессами кипения воды и таяния льда).

Состояние макроскопической системы называется *равновесным*, если оно не изменяется с течением времени, причём эта неизменность не обусловлена какими-либо внешними по отношению к системе процессами. Равновесное состояние – это то состояние, к которому система приходит самопроизвольно и в котором она будет находиться сколь угодно долго, если её изолировать от внешней среды или поместить в среду с неизменными внешними параметрами. Равновесное состояние – это состояние, при котором в системе отсутствуют направленные потоки частиц, энергии и т.д. Примеры равновесных состояний: состояние насыщенного раствора какой-либо соли; состояние воды и льда при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, помещённых в термостат при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; состояние газа в закрытом сосуде при неизменной температуре окружающей среды. Заметим, что равновесное состояние макроскопических систем называют также состоянием термодинамического или статистического равновесия.

Состояние системы называется *неравновесным*, если оно изменяется с течением времени. В неравновесном состоянии некоторым параметрам системы нельзя приписать определённого значения. Так, газу в цилиндре с поршнем при быстром движении поршня нельзя приписать определённого значения давления, так как оно оказывается разным в разных частях цилиндра.

Примеры неравновесных систем: ненасыщенный раствор с кристаллами растворяющегося вещества; неравномерно прогретый газ. Неравновесная система, предоставленная самой себе, переходит в равновесное состояние. Переход к равновесному состоянию называется

релаксацией, а время τ , необходимое для этого, – временем релаксации. Это время различно для различных систем.

Равновесие системы может быть устойчивым и неустойчивым. Равновесие системы называется *устойчивым*, если любое малое возмущение переводит систему в такое состояние, из которого она самопроизвольно возвращается в исходное состояние. Например, если в закрытом сосуде с газом в каком-либо месте создать область повышенного давления, то через некоторое время газ сам, без внешнего вмешательства, придёт в состояние, при котором давление во всех точках сосуда будет одинаковым.

Равновесие системы называется *неустойчивым*, если внешнее воздействие переводит систему в такое состояние, из которого она самостоятельно в первоначальное состояние не возвращается.

Любое изменение состояния системы называется *процессом*. Всякий процесс связан с нарушением равновесности системы. Чем быстрее протекает процесс, тем сильнее отклонена система от равновесного состояния, и наоборот – чем медленнее идёт процесс, тем ближе состояние системы к равновесному. В пределе, когда процесс протекает бесконечно медленно, все параметры в любой момент времени имеют вполне определённое значение и состояние системы в любое мгновение будет равновесным.

Процесс, состоящий из непрерывной бесконечной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным или квазистатическим*.

Процесс, представляющий собой непрерывную последовательность неравновесных состояний, называется *неравновесным*.

Равновесный процесс – абстракция. Все реальные процессы развиваются неравновесно. Необходимо поэтому установить практический критерий равновесности или неравновесности процессов. Таким критерием может служить быстрота изменения того или иного параметра в ходе процесса. Если средняя скорость изменения параметра p в данном

процессе $\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)$ много меньше средней скорости изменения его при релаксации $\left(\frac{\Delta p}{\tau}\right)$, то процесс можно считать равновесным: $\frac{\Delta p}{\Delta t} \ll \frac{\Delta p}{\tau}$.

Понятия равновесного состояния и равновесного процесса – важнейшие в статистической физике и термодинамике. Все соотношения, характеризующие состояния систем, и все уравнения, описывающие происходящие в них процессы, будут относиться только к равновесным состояниям и только к равновесным процессам (за исключением явлений переноса).

1.3. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ – ПРОСТЕЙШАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА

Любая реальная макроскопическая система – очень сложный объект. Естественно поэтому начать рассмотрение статистических закономерностей с самой простой системы. Такой системой является так называемый идеальный газ.

Идеальный газ – статистическая система, частицы которой взаимодействуют друг с другом только во время столкновений, причём суммарный собственный объём этих частиц мал по сравнению с объёмом пространства, в котором система находится.

Как видно из определения, в идеальном газе *взаимодействие* между частицами *на расстоянии отсутствует* (это значит, что силы взаимодействия между частицами – короткодействующие); в промежутках *между столкновениями частицы движутся свободно* – равномерно и прямолинейно; *время свободного движения неизмеримо больше времени взаимодействия.*

Предполагается также, что *столкновения* частиц друг с другом и с молекулами стенок сосуда, в котором находится газ, *подчиняются законам абсолютно упругого столкновения и что полностью отсутствует упорядоченное движение частиц.*

Идеальный газ – абстракция. Реальным приближением к этой простейшей системе являются газы при не очень высоких давлениях и при не слишком низких температурах.

В молекулярной физике мы рассмотрим свойства атомарного и молекулярного идеального газа (частицы – соответственно атомы и молекулы). В последующем нам придётся иметь дело с электронным идеальным газом, частицами которого являются свободные электроны, с фотонным газом, частицами которого являются кванты электромагнитного излучения.

Так как параметры состояния любой макроскопической системы взаимосвязаны, *то равновесное состояние системы будет однозначно определено заданием ограниченного числа таких параметров.*

Основными параметрами, определяющими состояние, являются *давление, температура и удельный (или молярный) объём.*

Давлением называется скалярная физическая величина, характеризующая распределение силы по поверхности, на которую она действует, и численно равная силе, действующей на единичную площадку в направлении, перпендикулярном к площадке

При равномерном распределении силы по плоской поверхности S давление равно

$$p = \frac{F \cos \alpha}{S} = \frac{F_n}{S}; \quad (1.3.1)$$

при неравномерном:

$$p = \frac{dF \cos \alpha}{dS} = \frac{dF_n}{dS}, \quad (1.3.2)$$

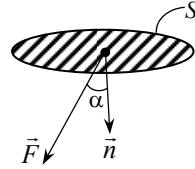


Рис. 1.1

где α – угол между направлением силы и направлением нормали к поверхности (рис. 1.1).

В системе СИ давление измеряется в ньютонах на квадратный метр (Н/м^2). Распространены внесистемные единицы давления: техническая атмосфера (ат), физическая атмосфера (атм), равная давлению столба ртути высотой 760 мм; миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.); бар.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса) устанавливает связь между давлением идеального газа в равновесном состоянии и средней кинетической энергией одной молекулы.

Чтобы найти давление газа, нужно подсчитать импульс, передаваемый всеми молекулами газа единице поверхности стенки за единицу времени. Действительно, давление равно

$$p = \frac{F}{S}, \quad (1.3.3)$$

где F – нормальная к стенке средняя сила, действующая на стенку со стороны молекул; S – площадь стенки.

По третьему закону Ньютона такая же сила F действует в среднем на ударяющиеся о стенку молекулы. Эта сила вызовет изменение суммарного импульса ударяющихся молекул. По второму закону Ньютона

$$\Delta K = F \Delta t, \quad (1.3.4)$$

где ΔK – изменение импульса сталкивающихся со стенкой молекул за время наблюдения Δt , численно равно импульсу, получаемому стенкой за это время. Подставив F из (1.3.4) в (1.3.3), получим

$$p = \frac{\Delta K}{S \Delta t}. \quad (1.3.5)$$

Будем считать для простоты, что *стенка S плоская* и что все молекулы обладают *одной и той же скоростью v*. Предположим также (см. рис. 1.2), что молекулы движутся *только вдоль трёх взаимно перпендикулярных направлений* (точный расчёт показывает, что это предположение не влияет на конечный результат).

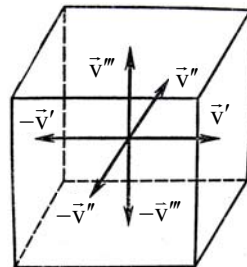


Рис. 1.2

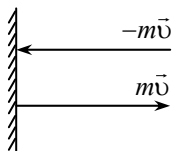


Рис. 1.3

Пусть одно из этих трёх направлений перпендикулярно к стенке S , тогда по направлению «к стенке» будет двигаться $1/6$ часть всех молекул (другая $1/6$ молекул будет двигаться «от стенки», остальные $2/3$ – вдоль двух других направлений).

Каждая молекула, столкнувшаяся со стенкой, «отражается» от неё упруго – без потери скорости. Следовательно, приращение импульса одной молекулы равно (рис. 1.3)

$$m\bar{v} - (-m\bar{v}) = 2m\bar{v}.$$

За время Δt со стенкой столкнутся молекулы, находящиеся в начальный момент времени в объёме $Sv\Delta t$ (рис. 1.4) и движущиеся «к стенке». Таких молекул $1/6 nSv\Delta t$, где n – концентрация молекул*.

Изменение импульса всех столкнувшихся со стенкой молекул равно

$$\Delta K = 2mv \frac{1}{6} nSv\Delta t = \frac{1}{3} mv^2 nS\Delta t. \quad (1.3.6)$$

Подставив полученное выражение для ΔK в (1.3.5), найдём p :

$$p = \frac{1}{3} nmv^2. \quad (1.3.7)$$

Величина $mv^2 = 2E_{\text{пост}}$ есть удвоенная кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы. Следовательно,

$$p = \frac{2}{3} nE_{\text{пост}}. \quad (1.3.8)$$

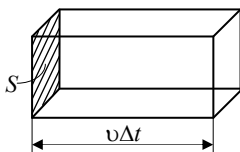


Рис. 1.4

Теперь необходимо учесть, что молекулы как-то распределены по скоростям. Можно доказать, что распределение молекул по скоростям будет со всей строгостью учтено, если в формулах (1.3.7) и (1.3.8) под v^2 понимать $\overline{v^2}$ (средний квадрат скорости), а под $E_{\text{пост}} - \overline{E}_{\text{пост}}$

* На первый взгляд может показаться, что не все эти молекулы достигнут стенки, так как некоторые из них испытают столкновения с другими молекулами и «собьются с пути». В действительности эти столкновения не сказываются на окончательном результате, так как уход части молекул из потока, движущегося «к стенке», в другие потоки компенсируется приходом в этот поток такого же количества молекул из других потоков, в противном случае нарушалась бы хаотичность движения молекул.

(средняя кинетическая энергия поступательного движения). Таким образом,

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{E}_{\text{пост}}. \quad (1.3.9)$$

Мы получили *основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа*. Давление идеального газа численно равно 2/3 средней энергии поступательного движения молекул, заключённых в единице объёма.

Важнейшим параметром термодинамического состояния является *температура*.

По определению, *температура – скалярная физическая величина, характеризующая интенсивность хаотического движения частиц системы и пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения одной частицы*:

$$T = \alpha \overline{E}_{\text{пост}}, \quad (1.3.10)$$

где α – размерный коэффициент пропорциональности.

В выражении (1.3.10) приведено определение *абсолютной температуры*. За начало отсчёта абсолютной температуры – *абсолютный нуль* – принята такая температура, при которой прекращается хаотическое поступательное движение частиц системы: $T = 0$, если $\overline{E}_{\text{пост}} = 0$.

Абсолютная температура измеряется в градусах Кельвина (К)*.

Абсолютная температура (T К) связана с температурой по шкале Цельсия (t °С) соотношением:

$$T \text{ К} = t \text{ °С} + 273,16^\circ.$$

Из соображений дальнейших удобств коэффициент пропорциональности α представим в виде

$$\alpha = \frac{2}{3k},$$

где k – новая универсальная постоянная, называемая *постоянной Больцмана*. Если энергию измерять в джоулях, температуру – в градусах Кельвина, то единицей k будет Дж/К. Численное значение k в этих единицах равно $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Учитывая введённое обозначение, соотношение (1.3.10) можно переписать:

$$T = \frac{2\overline{E}_{\text{пост}}}{3k}, \quad (1.3.11)$$

откуда
$$\overline{E}_{\text{пост}} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.3.12)$$

* В честь знаменитого английского физика Вильяма Томсона (Кельвина).

1.4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Уравнение состояния идеального газа – формула, связывающая параметры состояния газа:

$$f(p, V, T) = 0.$$

Чтобы найти это уравнение, подставим выражение для $\bar{E}_{\text{пост}}$ по (1.3.12) в (1.3.9)

$$p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} kT = nkT \quad (1.4.1)$$

и выразим концентрацию n через общее число молекул N и объём газа V :

$$p = \frac{N}{V} kT.$$

После приведения к общему знаменателю получим

$$pV = NkT. \quad (1.4.2)$$

Воспользуемся уравнением состояния (1.4.2) для теоретического обоснования известных газовых законов Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, описывающих равновесные изопроцессы в идеальном газе, а также законы Дальтона и Авогадро.

Изопроцесс – это равновесный процесс, при котором один из параметров состояния не изменяется. Различают изотермический ($T = \text{const}$), изобарический ($p = \text{const}$), изохорический ($V = \text{const}$) и другие изопроцессы.

Сформулируем газовые законы, предполагая, что (число молекул газа) $N = \text{const}$.

Изотермический процесс подчиняется закону *Бойля-Мариотта*.

$$T = \text{const}, \quad N = \text{const}.$$

Для двух состояний $p_1 V_1 = NkT$, $p_2 V_2 = NkT$. Правые части этих уравнений одинаковы. Следовательно,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{или} \quad pV = \text{const}. \quad (1.4.3)$$

Если масса и температура идеального газа не изменяются, то произведение давления газа на соответствующий объём есть величина постоянная.

Графическое изображение уравнения состояния называют *диаграммой состояния*. В случае изопроцессов диаграммы состояния изображаются двумерными (плоскими) кривыми и называются соответственно изотермами, изобарами и изохорами.

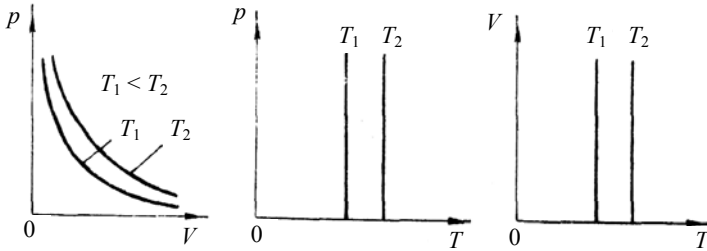


Рис. 1.5

Изотермы, соответствующие двум разным температурам, приведены на рис. 1.5.

Изобарический процесс описывается законом *Гей-Люссака*:

$$p = \text{const}, \quad N = \text{const}.$$

Для двух состояний: $pV_1 = NkT_1$, $pV_2 = NkT_2$.

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \text{кратко} \quad \frac{V}{T} = \text{const}. \quad (1.4.4)$$

Если в ходе процесса давление и масса газа не изменяются, то отношение объёма газа к соответствующей абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изобары, соответствующие двум разным давлениям, приведены на рис. 1.6.

Изохорический процесс описывается законом *Шарля*:

$$V = \text{const}, \quad N = \text{const}.$$

Для двух состояний: $p_1V = NkT_1$, $p_2V = NkT_2$.

Из этих уравнений следует, что

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad \text{кратко} \quad \frac{p}{T} = \text{const}. \quad (1.4.5)$$

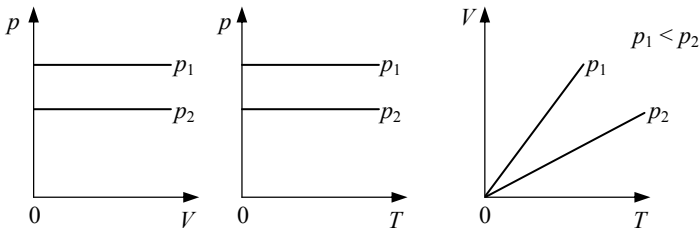


Рис. 1.6

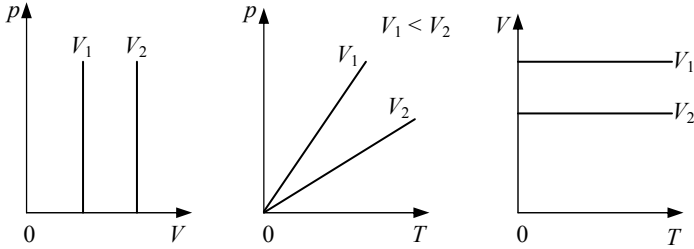


Рис. 1.7

Если в ходе процесса объём и масса газа не изменяются, то отношение давления газа к соответствующей абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изохоры, соответствующие двум разным объёмам, приведены на рис. 1.7.

Как показывает формула (1.4.1), давление идеального газа зависит только от концентрации молекул и температуры газа, но не зависит от массы молекул. Следовательно, в случае механической смеси газов, не вступающих в химические реакции, давление также определяется формулой

$$p = nkT .$$

Если концентрации компонент смеси равны соответственно n_1, n_2, \dots, n_n , то, очевидно, число молекул в единице объёма смеси равно

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

Подставив выражение для n в формулу для давления, получим

$$p = (n_1 + n_2 + \dots + n_n)kT = n_1kT + n_2kT + \dots + n_nkT = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (1.4.6)$$

Давления p_1, p_2, \dots, p_n называются парциальными.

Парциальное давление – это давление, которое создавал бы данный газ, если бы он один заполнял тот сосуд, в котором находится смесь (разумеется, в том же количестве, в каком он содержится в смеси). Соотношение (1.4.6) показывает, что *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.* Это и есть *закон Дальтона*.

Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории следует закон кратных отношений (*закон Авогадро*): *в равных объёмах разнородных газов при одинаковых условиях (одинаковой температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.*

Пусть $p_1V_1 = N_1kT_1$ – для одного газа; $p_2V_2 = N_2kT_2$ – для другого газа.

Если $V_1 = V_2$, $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, то и $N_1 = N_2$.

Если $V_1 = aV_2$, $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, то и $N_1 = aN_2$.

Число молекул (атомов), содержащихся в одном моле разных веществ, одинаково. Это число называется *числом Авогадро*.

Оно равно $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Уравнение состояния для одного моля идеального газа:

$$pV_0 = N_A kT.$$

Символом V_0 будем обозначать молярный объём. Величина $N_A k$ – новая константа. Обозначим её буквой R и назовём *универсальной газовой постоянной*. Тогда

$$pV_0 = RT. \quad (1.4.7)$$

Универсальную газовую постоянную можно определить опытным путём. Численное значение R равно

$$R = 8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Уравнение состояния (1.4.7) называется *уравнением Клапейрона*. Умножив левую и правую части уравнения (1.4.7) на число молей, получим уравнение состояния для произвольной массы газа – *уравнение Менделеева – Клапейрона*. Число молей равно отношению массы газа m к массе одного моля M : $\nu = \frac{m}{M}$.

Произведение $V_0 \nu = V$ есть полный объём газа. Таким образом, уравнение Менделеева – Клапейрона имеет вид

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.4.8)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. В баллоне ёмкостью $0,05 \text{ м}^3$ находятся $0,12$ кмоль газа при давлении $0,6 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$. Определить среднюю кинетическую энергию теплового движения молекулы газа.

Решение. Средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы идеального газа определяется по формуле

$$\bar{E}_k = \frac{i}{2} kT,$$

где i – число степеней свободы, для молекулы идеального газа $i = 3$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Абсолютную температуру находим из уравнения состояния газа

$$pV = \nu RT \text{ или } pV = \nu k N_A T,$$

где ν – количество молей газа; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

$$T = \frac{pV}{\nu k N_A}.$$

Получаем, что энергия молекулы равна

$$\bar{E}_k = \frac{i}{2} k \frac{pV}{\nu k N_A} = \frac{ipV}{2\nu N_A}.$$

Подставим числовые данные и произведём вычисления:

$$\bar{E}_k = \frac{3 \cdot 0,6 \cdot 10^7 \cdot 0,05}{2 \cdot 0,12 \cdot 10^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 0,625 \cdot 10^{-20} \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

Пример 2. Найти молярную массу M смеси водорода массой $m_1 = 50$ г и гелия массой $m_2 = 150$ г.

Решение. Молярная масса смеси $M_{\text{см}}$ есть отношение массы смеси $m_{\text{см}}$ к количеству вещества смеси $\nu_{\text{см}}$, т.е.

$$M_{\text{см}} = \frac{m_{\text{см}}}{\nu_{\text{см}}}.$$

Масса смеси равна сумме компонентов смеси $m_{\text{см}} = m_1 + m_2$. Количество вещества смеси равно сумме количеств вещества компонентов. Таким образом,

$$M_{\text{см}} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2},$$

где $M_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса водорода; $M_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса гелия.

Подставим значения данных величин в расчётную формулу и произведём вычисления:

$$M_{\text{см}} = \frac{50 \cdot 10^{-3} + 150 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 10^{-3} + 150 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-3}} = \frac{200 \cdot 10^{-3}}{62,5} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Пример 3. В баллоне объёмом $V = 20$ л находится аргон под давлением $p_1 = 1$ МПа при температуре $T_1 = 300$ К. После того как из баллона был израсходован аргон массой $m = 20$ г, температура в баллоне понизилась до $T_2 = 290$ К. Определить давление p_2 аргона, оставшегося в баллоне.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением состояния газа, применив его для начального и конечного состояний. Для начального состояния оно имеет вид $p_1 V = \frac{m_1}{M} RT_1$, а для конечного –

$$p_2 V = \frac{m_2}{M} RT_2.$$

Выразим из этих уравнений массы m_1 и m_2 аргона:

$$m_1 = \frac{p_1 VM}{RT_1}; \quad m_2 = \frac{p_2 VM}{RT_2}.$$

Найдём массу m израсходованного газа как разницу m_1 и m_2 , получим $m = m_1 - m_2 = \frac{p_1 VM}{RT_1} - \frac{p_2 VM}{RT_2}$.

Отсюда найдём искомое давление:

$$p_2 = \frac{RT_2}{MV} \left(\frac{p_1 VM}{RT_1} - m \right) = \frac{T_2}{T_1} p_1 - \frac{m}{M} \frac{RT_2}{V}.$$

Учитывая, что для аргона $M = 40 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, подставим данные в расчётную формулу и произведём вычисления:

$$p_2 = \frac{290}{300} \cdot 10^6 - \frac{20 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} \frac{8,31 \cdot 290}{20 \cdot 10^{-3}} = 362,5 \cdot 10^3 \text{ Па} \approx 363 \text{ кПа}.$$

Пример 4. Баллон ёмкостью $V_1 = 20$ л наполнен сжатым воздухом. При температуре $t_1 = 20$ °С манометр показывает давление $p = 12$ МПа. Какой объём V_2 воды можно вытеснить из цистерны подводной лодки воздухом этого баллона, если вытеснение производить на глубине $h = 30$ м при температуре воды t_2 , равной 5 °С? Принять, что давление столба воды высотой $h = 10$ м равно 10^5 Па, атмосферное давление p_0 принять равным 10^5 Па.

Решение. В баллоне находится воздух, давление которого измеряется манометром, так как манометр показывает избыточное давление над атмосферным, то давление газа в баллоне будет

$$p_1 = p + p_0 = 12 \cdot 10^6 + 10^5 = 121 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Уравнение состояния воздуха в баллоне при t_1

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} RT_1.$$

Когда воздух заполняет цистерну подводной лодки объёмом V_2 , то он вытесняет оттуда воду и занимает объём $(V_1 + V_2)$. При этом температура воздуха падает до температуры окружающей среды, т.е. воды T_2 , а давление устанавливается равным давлению столба воды высотой $h = 30$ м (гидростатическое давление ρgh) плюс давление атмосферы:

$$p_2 = \rho gh + p_0 = 10^3 \cdot 10 \cdot 30 + 10^5 = 4 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Уравнение состояния газа для этого случая будет

$$p_2 (V_1 + V_2) = \frac{m}{M} RT_2.$$

Заменяя во втором уравнении состояния газа выражение $\frac{m}{M}R$ из первого уравнения, найдём объём воды, вытесненной из цистерны:

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \frac{T_2}{p_2} - V_1 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1} - 1 \right).$$

Подставив числовые данные и произведя вычисления, получим

$$V_2 = 20 \cdot 10^{-3} \left(\frac{121 \cdot 10^5 \cdot 278}{4 \cdot 10^5 \cdot 293} - 1 \right) = 0,554 \text{ м}^3 = 554 \text{ л}.$$

Пример 5. Сосуд, содержащий некоторую массу газа, движется со скоростью u . На сколько увеличится средний квадрат скорости $\overline{v^2}$ теплового движения молекул при остановке сосуда для одноатомного и двухатомного газов? Теплоёмкость, теплопроводность и масса стенок сосуда пренебрежительно малы.

Решение. При движении сосуда все молекулы газа участвуют одновременно в хаотическом (тепловом) движении со скоростью v_i и направленном движении со скоростью u . При остановке сосуда молекулы по инерции некоторое время сохраняют свою направленную скорость, но затем в результате соударений друг с другом и со стенками сосуда газ придёт в равновесное состояние, при котором его молекулы не будут обладать направленной скоростью. При этом установится максвелловское распределение молекул по скоростям с некоторым значением среднего квадрата скорости $\overline{(v^2)}_2$. Чтобы определить, насколько это значение больше того, что было до остановки сосуда $\overline{(v^2)}_1$, надо найти прирост средней кинетической энергии $\Delta \overline{E}$ хаотического движения одной молекулы в результате остановки.

При движении сосуда результирующая скорость ϑ_i и кинетическая энергия поступательного движения любой молекулы соответственно равны:

$$\begin{aligned} \vec{\vartheta}_i &= \vec{v}_i + \vec{u}, \\ \frac{m\vartheta_i^2}{2} &= \frac{mv_i^2}{2} + \frac{2mv_i u}{2} + \frac{mu^2}{2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Для нахождения средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы выражение (1) надо просуммировать по всем молекулам и затем разделить на общее их число N :

$$\overline{E_n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m\vartheta_i^2}{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + \frac{mu}{N} \sum_{i=1}^N v_i + \frac{mu^2}{2}. \quad (2)$$

Вследствие хаотичности теплового движения, т.е. полной равноправности всех направлений вектора \vec{v}_i , $\sum v_i = 0$ и среднее слагаемое в выражении (2) обращается в нуль. Первое слагаемое можно представить как $\overline{(mv^2)}_1 / 2$. Тогда поступательная кинетическая энергия молекулы во время движения сосуда

$$\overline{(E_n)}_1 = \frac{(mv^2)_1}{2} + \frac{mu^2}{2}.$$

Очевидно, что и средняя полная кинетическая энергия молекулы во время движения сосуда может быть выражена аналогичной суммой:

$$\overline{E'} = \frac{i}{2}kT + \frac{mu^2}{2}, \quad (3)$$

где первое слагаемое есть средняя полная энергия хаотического движения молекулы. После остановки сосуда

$$\overline{E''} = \frac{i}{2}kT. \quad (4)$$

Получаем, что прирост средней кинетической энергии $\Delta\overline{E}$ хаотического движения одной молекулы в результате остановки будет равен

$$\Delta\overline{E} = mu^2 / 2. \quad (5)$$

Из выражения для средней энергии поступательного движения ($i = 3$) молекулы $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$ следует, что

$$\overline{v^2} = 3kT / m. \quad (6)$$

Средняя полная кинетическая энергия одной молекулы

$$\overline{E} = \frac{i}{2}kT. \quad (7)$$

Решение (6) и (7) даёт

$$\overline{v^2} = \frac{6\overline{E}}{im}.$$

Тогда изменение среднеквадратичной скорости будет равно

$$\Delta\overline{v^2} = \overline{(v^2)}_2 - \overline{(v^2)}_1 = \frac{6}{im} \Delta\overline{E}.$$

С учётом (5) получаем

$$\Delta\overline{v^2} = 3u^2 / i.$$

Для одноатомного газа ($i = 3$) изменение среднеквадратичной скорости будет $\Delta\overline{v^2} = u^2$, а для двухатомного ($i = 5$) – $\Delta\overline{v^2} = 0,6u^2$.

Пример 6. Площадь окна $S = 2 \text{ м}^2$, расстояние между рамами $l = 0,2 \text{ м}$. Наружное стекло имеет температуру $t_1 = -10 \text{ °С}$, внутреннее – $t_2 = 20 \text{ °С}$. Давление воздуха между рамами атмосферное, а его температура изменяется линейно вдоль l от t_1 до t_2 . Определить полную энергию молекул воздуха E и полное их число N между рамами.

Решение. По условию задачи ни температура граничных слоёв, ни распределение её в объёме между рамами не изменяются со временем. Это позволяет предположить, что в пределах достаточно тонкого слоя dx , находящегося при некоторой температуре T , молекулы подчиняются максвелловскому распределению по скоростям и средняя кинетическая энергия одной молекулы такого слоя

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT. \quad (1)$$

Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории идеального газа концентрация молекул в пределах такого тонкого слоя

$$n = p / kT, \quad (2)$$

где p – давление газа, одинаковое во всём рассматриваемом пространстве.

Выражения (1) и (2) позволяют найти полное число dN молекул и их полную кинетическую энергию dE в пределах слоя толщиной dx :

$$dN = nSdx, \quad (3)$$

$$dE = \bar{E}dN. \quad (4)$$

Интегрируя выражения (3) и (4) по всем слоям, найдём искомые значения N и W .

Учитывая, что по условию задачи температура изменяется линейно вдоль l от t_1 до t_2 , выразим это изменение в виде

$$T(x) = T_0 + \alpha x. \quad (5)$$

Подставив выражения (5) и (2) в (3) получим

$$dN = \frac{p}{k(T_0 + \alpha x)} Sdx$$

и полное число молекул

$$N = \frac{pS}{k} \int_0^l \frac{dx}{(T_0 + \alpha x)} = \frac{pS}{k\alpha} \ln \frac{T_0 + \alpha l}{T_0}. \quad (6)$$

Постоянные T_0 и α можно найти из (5) и граничных условий: при $x = 0$ $T = T_1 = t_1 + 273 = 263 \text{ К}$; при $x = l$ $T = T_2 = t_2 + 273 = 293 \text{ К}$; так как $T_2 = T_1 + \alpha l$, то $\alpha = (T_2 - T_1)/l$.

Подставим данные задачи и полученные значения в выражение (6), учитывая, что $p = 1 \cdot 10^2 \text{ Па}$:

$$N = \frac{pSl}{k(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 0,2 \ln 293/263}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 30} = 1,06 \cdot 10^{25}.$$

При определении полной энергии всех молекул подставим (1) – (3) в формулу (4):

$$dE = \frac{i}{2} kT \frac{p}{kT} S dx$$

и проинтегрируем, учитывая, что $p = \text{const}$

$$E = \frac{i}{2} pS \int_0^l dx = \frac{i}{2} pSl = \frac{5}{2} 1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 0,2 = 10^5 \text{ Дж.}$$

Пример 7. В одном из двух совершенно одинаковых баллонов имеется сухой воздух, в другом – влажный. Манометры и термометры, установленные на этих баллонах, показывают одинаковые давления и температуры. Какой из баллонов тяжелее?

Решение. Так как значения параметров газа p , V , T для обоих баллонов одинаковы, то согласно закону Авогадро в баллонах содержатся одинаковые числа частиц. Молекула воздуха в среднем весит 29 атомных единиц, а молекула водяного пара – 18 атомных единиц. Так как в баллоне с влажным воздухом некоторая часть частиц воздуха заменена молекулами воды, то этот баллон должен быть легче.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1 Почему термодинамический и статистический (молекулярно-кинетический) методы исследования макроскопических систем качественно различны и взаимно дополняют друг друга?

2 Что такое термодинамические параметры? Какие термодинамические параметры вам известны?

3 В чём заключается молекулярно-кинетическое толкование давления газа? Термодинамической температуры?

4 В чём содержание и какова цель вывода основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов?

5 Как объяснить закон Бойля-Мариотта с точки зрения молекулярно-кинетической теории газов?

6 Какими законами описываются изобарные и изохорные процессы?

7 Каков физический смысл постоянной Авогадро? Числа Лошмидта?

8 При некоторых значениях температуры и давления кислород количеством вещества 1 моль занимает объём 20 л. Какой объём при тех же условиях займёт водород количеством вещества 1 моль?

1.5. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ. СЛУЧАЙНЫЕ СОБЫТИЯ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Физические системы могут находиться в различных состояниях, образующих дискретную или непрерывную последовательность.

Примеры.

1. Бросание монеты. Два дискретных состояния – вверх «гербом», вверх «решкой».

2. Бросание игральной кости – кубика с пронумерованными гранями. Шесть дискретных состояний – вверх гранями 1, 2, 3, 4, 5, 6.

3. Шахматная игра. Дискретный ряд огромного, но конечного числа состояний.

4. Охлаждение макроскопического тела. Непрерывная последовательность бесконечного числа состояний.

Различные состояния системы осуществляются с различной вероятностью.

Математической вероятностью w_i данного состояния системы называется предел отношения времени нахождения системы в этом состоянии t_i к общему времени наблюдения T при стремлении последнего к бесконечности:

$$w_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}. \quad (1.5.1)$$

Утверждение, что система находится в i -м состоянии, равносильно утверждению, что некоторая физическая величина x , являющаяся однозначной функцией состояния, принимает значение x_i , и, наоборот, если эта величина принимает значение x_i , то система находится в i -м состоянии. Это утверждение позволяет временное определение вероятности (1.5.1) заменить определением через число измерений величины x . Если N – полное число измерений величины x , N_i – число измерений, при которых эта величина принимает значение x_i , то вероятность того, что величина x имеет значение x_i , равна

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (1.5.2)$$

Вероятность можно определить так же как предел отношения числа благоприятных событий (N_i) к полному числу событий (N) при неограниченном возрастании числа последних:

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (1.5.3)$$

Определения вероятностей (1.5.1) – (1.5.3) даны для состояний и событий, образующих дискретную последовательность.

Если состояние системы изменяется непрерывно, не имеет смысла говорить о вероятности того или иного состояния, о вероятности

того или иного значения переменной величины x (эти вероятности равны нулю).

Имеет смысл говорить о вероятности того, что величина x имеет значения, лежащие в интервале от x до $x + dx$. Эта вероятность равна

$$dw = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_i}{T} \quad (1.5.4)$$

или, что то же самое,

$$dw = \frac{dN}{N}, \quad (1.5.5)$$

где Δt_i – время, в течение которого значения величины x не выходят за пределы интервала от x до $x + dx$; dN – число измерений из общего числа N , при которых величина x имеет значения, лежащие в интервале от x до $x + dx$.

Вероятности (1.5.4) – (1.5.5) зависят от того, в окрестности какого значения величины x выбран интервал dx , т.е.

$$dw = f(x)dx, \quad (1.5.6)$$

где $f(x)$ – коэффициент пропорциональности, называемый плотностью вероятности или функцией распределения вероятностей.

Плотность вероятности – вероятность того, что величина x имеет значения, лежащие в единичном интервале значений в окрестности значения x .

Вероятность может принимать значения от 1 до 0. Так, вероятность «выхода» «герба» при бросании монеты равна $1/2$, вероятность выпадения грани «3» при бросании игральной кости равна $1/6$. Вероятность *достоверного* события равна единице, вероятность *абсолютно невозможного* события – нулю.

Примем без доказательства две важные теоремы теории вероятностей – теорему сложения и теорему умножения вероятностей.

Вероятность нахождения одной и той же системы в одном из двух взаимоисключающих состояний равна сумме вероятностей нахождения системы в каждом из этих состояний:

$$w_{i+k} = w_i + w_k. \quad (1.5.7)$$

Пример. Вероятность того, что при бросании игральной кости выпадет одна из граней 1 или 5 (любая), равна сумме вероятностей выпадения каждой из граней, т.е. $1/6 + 1/6 = 1/3$.

Если две системы являются независимыми, то вероятность одновременного пребывания одной системы в i -состоянии, а другой в k -состоянии равна произведению вероятностей нахождения систем в этих состояниях:

$$w_{ik} = w_i w_k. \quad (1.5.8)$$

Пример. Вероятность того, что при бросании двух игральных костей одновременно выпадут грани «1» обеих костей, равна

$$1/6 \cdot 1/6 = 1/36.$$

Из теорем сложения и умножения вероятностей вытекает ряд следствий.

Сумма вероятностей всех возможных состояний системы равна единице. Это следует из очевидного факта, что система непременно должна находиться в одном из возможных состояний.

Для дискретной последовательности состояний

$$\sum_{i=1}^n w_i = \sum_{i=1}^n \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{T} = 1, \quad (1.5.9)$$

так как, по определению, $T = \sum_{i=1}^n t_i$.

В случае непрерывной последовательности состояний

$$\int dw = \int f(x) dx = 1. \quad (1.5.10)$$

Условия (1.5.9) – (1.5.10) называются *условиями нормирования вероятностей*.

Если переменная величина x принимает N_1 раз значение x_1 , N_2 раз значение x_2 и т.д., то *арифметическим средним* этой величины называется отношение суммы всех этих значений к полному их числу (N), т.е.

$$\frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots + x_n N_n}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i N_i}{N}, \quad (1.5.11)$$

где $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$.

Статистическим средним величины x называется предел её арифметического среднего:

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i w_i. \quad (1.5.12)$$

Таким образом, статистическое среднее переменной величины x равно сумме произведений всех значений этой величины на вероятность того, что она принимает данное значение.

Если переменная величина x непрерывна, то её статистическое среднее вычисляется по формуле

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x dN}{N} = \int_0^{\infty} x dw. \quad (1.5.13)$$

В дальнейшем всюду, говоря о среднем значении той или иной величины, мы будем иметь в виду статистическое среднее, но слово «статистическое» будем опускать.

Между случайными событиями и статистическим законом существует связь. Наглядное представление об этой связи дают опыты с *доской Гальтона*. Прибор представляет собой широкую доску, в верхней части которой в шахматном порядке набиты гвоздики, а в нижней сделаны узкие вертикальные ячейки (рис. 1.8). Спереди прибор закрыт стеклом. Сверху в прибор вставлена воронка.

Опыт 1. Бросим в воронку какую-нибудь крупинку, зерно риса, например. Можно ли заранее предсказать, в какую ячейку попадёт эта крупинка? Нет, нельзя. Такого закона не существует. Движение крупинки, столкновение её с тем или иным гвоздиком, попадание в ту или иную ячейку – события случайные.

Опыт 2. Будем сыпать крупинки в воронку струёй. Крупинки распределяются по ячейкам неравномерно: больше всего их окажется в средней ячейке, в боковых ячейках их будет тем меньше, чем дальше отстоят ячейки от середины.

Опыт 3. Пронумеруем все крупинки и запишем номера крупинок, попавших в каждую из ячеек, затем перемешаем крупинки и снова высыплем в воронку. Крупинки, вновь попавшие в каждую из ячеек, будут другими, но число их в каждой ячейке будет почти таким же, как и в опыте 2.

Опыт 4. Будем много раз бросать в прибор одну и ту же крупинку, всякий раз замечая, в какую из ячеек она попадёт.

Результат: наибольшее число раз крупинка попадёт в среднюю ячейку. Если из N бросаний крупинка N_1 раз попадает в 1-ю ячейку, N_2 раз – во вторую и т.д., то отношения $\frac{N_1}{N}$, $\frac{N_2}{N}$, ... будут близки к вероятностям попадания крупинки в ячейки 1, 2, ...

Итак, опыт показывает, что количественное распределение крупинки по ячейкам или, что то же самое, вероятность попадания

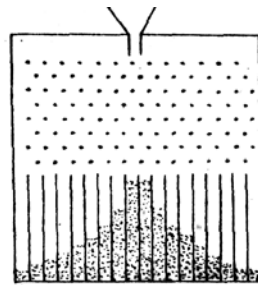


Рис. 1.8

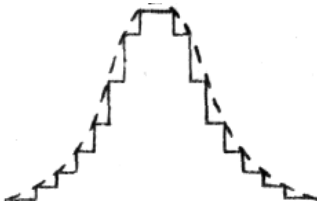


Рис. 1.9

данной крупинки в отдельные ячейки подчиняется определённому статистическому закону.

Графически этот закон распределения изобразится ломаной ступенчатой линией (рис. 1.9).

Чем уже ячейки, тем глаже кривая распределения. В пределе она будет иметь колоколообразную форму (кривая Гаусса, на рис. 1.9 – пунктирная кривая).

1.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА)

Основы классической статистики* заложены Д. К. Максвеллом (Англия), Л. Больцманом (Германия), В. У. Гиббсом (США) во второй половине XIX столетия. Статистика даёт ответ на два основных вопроса:

а) как распределены частицы макроскопических систем по координатам, скоростям, импульсам, энергиям и т.д.;

б) как свойства таких систем связаны в условиях статистического равновесия с микрохарактеристиками отдельных частиц.

В основе классической статистики лежат следующие положения:

1. Частицы, образующие макроскопические системы, различимы, их можно «метить», нумеровать.

2. Физические характеристики частиц (скорость, импульс, энергия и т.д.) могут изменяться непрерывно, могут принимать любые значения.

3. В тождественных состояниях может находиться неограниченно большое число частиц.

4. Скорости частиц могут быть сколь угодно большими (предположение, недопустимое с точки зрения теории относительности).

В идеальном газе в условиях равновесия господствует *молекулярный хаос*, обусловленный взаимодействием молекул при их столкновениях друг с другом и с молекулами стенок сосуда.

В равновесном состоянии в газе устанавливается равномерное распределение молекул в пространстве (при условии, если отсутствуют внешние силовые поля), равномерное распределение скоростей и импульсов *по направлениям* и статистическое распределение скоростей и импульсов *по величине*.

* Помимо классической статистики существуют статистики *квантовые* (статистики Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна).

Рассмотрим закон распределения молекул идеального газа по скоростям.

В процессе столкновений одни молекулы получают энергию, другие, наоборот, теряют её. В результате в газе появляются молекулы «медленные» и «быстрые», молекулы со «средними» скоростями.

Из предположения о полной беспорядочности молекулярного движения следует, что скорости молекул идеального газа могут принимать *любые* значения в пределах от 0 до v_{\max} . Это означает, что функция распределения молекул по скоростям должна быть *непрерывной*. Так как число возможных значений скорости в интервале $0 - v_{\max}$ бесконечно велико, а число молекул в любом реальном количестве газа конечно, то, очевидно, бессмысленно говорить о числе молекул, обладающих точно заданной скоростью, например 425,1234567890 м/с. Может случиться, что вообще ни одна молекула не обладает такой скоростью. Разумно поставить вопрос о числе молекул, обладающих скоростями, близкими к заданной, или о вероятности того, что данная молекула имеет скорость, лежащую в определённом интервале скоростей.

Пусть dn_v – число молекул в единице объёма газа, скорости, которых лежат в интервале от v до $v + dv$; n – концентрация молекул газа. Отношение $\frac{dn_v}{ndv}$ зависит от того, в окрестности какой скорости v взят интервал dv , так как возможные значения v не равновероятны. Это отношение, характеризующее распределение молекул по скоростям, называется *функцией распределения Максвелла* (функцией распределения вероятностей):

$$\frac{dn_v}{ndv} = f(v). \quad (1.6.1)$$

Функция Максвелла показывает, какова вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, заключённое в единичном интервале скоростей в окрестности данной скорости v , или каково относительное число молекул, скорости которых заключены в этом интервале.

Величина $\frac{dn_v}{ndv} = f(v)$ есть вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в интервале от v до $(v + dv)$, или относительное число молекул, скорости которых заключены в этом интервале.

Величина $dn_v = nf(v)dv$ есть абсолютное число молекул в единице объёма газа, скорости, которых лежат в интервале от v до $(v + dv)$.

Интеграл $\int_0^{\infty} f(v) dv$ есть вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, лежащее в интервале « $0 - \infty$ »*. Ясно, что эта вероятность равна единице, так как молекула непременно обладает какой-то скоростью:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (1.6.2)$$

Условие (1.6.2) есть условие нормирования функции распределения. Функция распределения молекул идеального газа по скоростям была найдена теоретически Максвеллом в 1859 г. и имеет вид

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2, \quad (1.6.3)$$

где m – масса молекулы; T – абсолютная температура газа; v – заданная скорость; A – константа, не зависящая от скорости.

Вычисления дают для A значение

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Таким образом,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (1.6.4)$$

Как видно из формулы (1.6.4), функция распределения Максвелла зависит от температуры газа и массы его молекул, но не зависит от объёма и давления.

Исследуем поведение функции распределения.

При $v = 0$ и $v = \infty$ функция распределения равна нулю (при $v = 0$ $f(v)$ обращается в нуль из-за множителя v^2 , при $v = \infty$ – из-за множителя $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$). Таким образом, очень малые и очень большие скорости маловероятны.

При некотором значении скорости функция распределения проходит через максимум. Скорость, соответствующая максимуму функции распределения, называется *наиболее вероятной*. Эту скорость не

* Здесь фактически *конечный* предел скоростей заменён на бесконечный, так как v_{\max} неизвестно. Можно показать, однако, что эта замена вносит исчезающе малую ошибку

трудно рассчитать: для этого следует продифференцировать $f(v)$ по v и приравнять найденную производную нулю:

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = A \left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{mv_B}{kT} \right) v_B^2 + e^{-\frac{mv_B^2}{2kT}} 2v_B \right] = A e^{-\frac{mv_B^2}{2kT}} v_B \left(2 - \frac{mv_B^2}{kT} \right) = 0.$$

Из четырёх сомножителей нулю может быть равен только последний $2 - \frac{mv_B^2}{kT} = 0$. Отсюда находим

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.6.5)$$

Подставив v_B в выражение для $f(v)$, найдём максимальное значение функции распределения при данной температуре:

$$f(v_B) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m2kT}{2kTm}} \frac{2kT}{m} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (1.6.6)$$

График функции распределения для некоторой температуры $T \neq 0$ приведён на рис. 1.10. Узкая заштрихованная полоска на этом рисунке изображает долю молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей dv , взятом в окрестности v (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в этом интервале):

$$\frac{dn_v}{n} = f(v)dv.$$

Площадь широкой полосы изображает относительное число молекул, скорости которых находятся в интервале от v_1 до v_2 (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в этом интервале):

$$\frac{\Delta n}{n} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

Вся площадь под кривой распределения определяет полное относительное число молекул (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в интервале от 0 до ∞). Очевидно, эта площадь равна единице.

Обратим внимание на то, что кривая распределения асим-

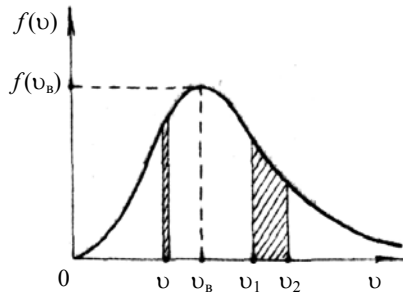


Рис. 1.10

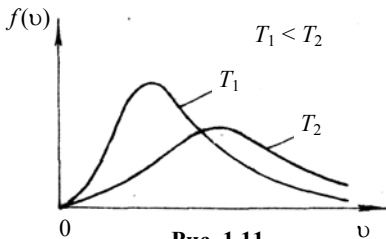


Рис. 1.11

метрична: её нисходящая ветвь более полого. 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 $v_{в.}$.

При повышении температуры максимум кривой распределения смещается в область больших скоростей, при этом «высота» максимума понижается (это видно из формул (1.6.5) – (1.6.6)). Площадь же под кривой по-прежнему равна единице. Как видно из рис. 1.11, относительное число «медленных» молекул при повышении температуры уменьшается, а число «быстрых» возрастает.

При $T = 0$ функция распределения для всех скоростей, кроме $v = 0$, тождественно равна нулю. Это очевидно, если в (1.6.4) подставить $T = 0$ и $v = 0$. Следовательно, при $T = 0$ все молекулы должны занять состояние с нулевой скоростью (энергией).

1.7. РАСЧЁТ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Абсолютное число молекул в единице объёма газа, скорости которых лежат в интервале от v до $(v + dv)$, равно

$$dn_v = n f(v) dv \quad (1.7.1)$$

или после подстановки $f(v)$ в явном виде

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (1.7.2)$$

Это соотношение называется *законом распределения молекул по модулю скоростей*.

От распределения молекул по скоростям нетрудно перейти к распределению молекул по энергиям поступательного движения. Для этого достаточно перейти к переменной E_k :

$$E_k = \frac{mv^2}{2}; \quad v = \left(\frac{2E_k}{m} \right)^{1/2};$$

$$dv = v'_{dE} = \frac{1}{2} \left(\frac{2E_k}{m} \right)^{-1/2} \cdot \frac{2}{m} dE_k = \frac{1}{\sqrt{2mE_k}} dE_k.$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 dn_E &= 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m2E_k}{2kTm}} \left(\frac{2E_k}{m} \right) (2mE_k)^{-1/2} dE_k = \\
 &= n \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{E_k}{kT}} E_k^{1/2} dE_k.
 \end{aligned}
 \tag{1.7.3}$$

Относительное число молекул, обладающих энергиями, заключёнными в единичном интервале, взятом вблизи энергии E_k , или, что то же самое, вероятность того, что молекула обладает энергией, лежащей в этом интервале, выражается формулой

$$f(E_k) = \frac{dn_E}{ndE_k} = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{E_k}{kT}} E_k^{1/2} = A_1 e^{-\frac{E_k}{kT}} E_k^{1/2}, \tag{1.7.4}$$

где $A_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}}$.

На рисунке 1.12 изображена кривая распределения молекул по энергиям. Она похожа на кривую распределения по скоростям, так как форма определяется главным образом экспоненциальным множителем

$$e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

Обратим особое внимание на эту кривую. В последующем нам придётся сравнивать её с кривой распределения частиц по энергиям в квантовых системах.

Зная распределения молекул по скоростям и энергиям, можно найти целый ряд средних величин, характеризующих молекулы.

Найдём среднюю арифметическую скорость.

Разобьём весь интервал возможных скоростей от 0 до ∞ на бесконечно малые интервалы dv . Пусть число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах одного из таких интервалов, равно dn_v . Так как «ширина» интервала бесконечно мала, можно считать, что все молекулы, принадлежащие этому интервалу, имеют одну и ту же

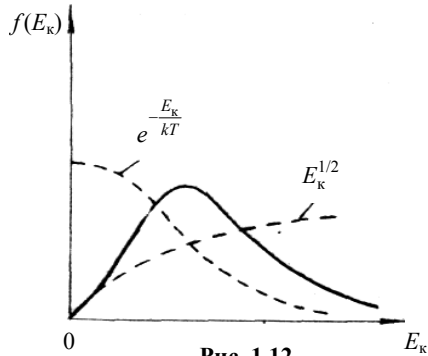


Рис. 1.12

скорость v . Проинтегрировав слагаемые $v dn_v$ по v от нуля до бесконечности и разделив найденную сумму на полное число молекул n , найдём среднюю арифметическую скорость:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dn_v}{n}. \quad (1.7.5)$$

По (1.7.2) $dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$, которое подставим в подинтегральное выражение

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv;$$

после интегрирования получим

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,13v_B. \quad (1.7.6)$$

Средняя арифметическая скорость на 13% больше наиболее вероятной.

Среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} E_k dn_E}{n}. \quad (1.7.7)$$

Подставив в это выражение dn_E по (1.7.3) и произведя интегрирование, найдём \bar{E}_k .

Вычисления дают

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT. \quad (1.7.8)$$

Средняя энергия молекулы пропорциональна абсолютной температуре газа и не зависит от природы газа.

Вводится также скорость, называемая *средней квадратичной*. Эта скорость характеризует энергию молекул. Она равна корню квадратному из среднего значения квадрата скоростей молекул:

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{v^2}},$$

$\bar{v}_{\text{кв}}$ можно найти, воспользовавшись выражением (1.7.8). Действительно,

$$\bar{E}_k = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Отсюда
$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,22v_B. \quad (1.7.9)$$

Средняя квадратичная скорость на 22% больше наиболее вероятной. Таким образом,

$$\bar{v}_{\text{кв}} > \bar{v} > v_B.$$

Разработан ряд методов определения скоростей определения скоростей газовых молекул и экспериментальной проверки распределения Максвелла.

Опыт Штерна (1920). По оси двух коаксиальных цилиндров (рис. 1.13) натягивается нагреваемая током платиновая нить.

Нить покрывается тонким слоем вещества, скорость молекул которого требуется определить (в опытах Штерна – серебро).

Внутренний цилиндр имеет узкую щель, параллельную нити. Прибор вакуумируется. Оба цилиндра приводятся во вращение с одной и той же угловой скоростью ω ; после опыта изучается след, оставляемый на внешнем цилиндре пучком испаряющихся из нити молекул (опыт проводится столь долго, что осадок становится заметным). Опыт показывает, что след получается размытым по краям, неодинаковым по толщине и смещённым по отношению к следу, получаемому в неподвижном приборе (профильные разрезы этих следов показаны на рис. 1.13: *a* – разрез следа, когда прибор неподвижен; *b* – когда прибор вращался).

Объяснение. За время, пока молекулы преодолевают зазор между цилиндрами, прибор успевает повернуться на некоторый угол. Так как разные молекулы затрачивают на преодоление этого зазора разное время (вследствие различия скоростей), то смещение их относительно поверхности внешнего цилиндра будет также разным: оно минимально для самых быстрых молекул и максимально для самых медленных. Прибор, таким образом, «сортирует» молекулы по скоростям. Если сравнить форму профиля следа с кривой распределения Максвелла, то нетрудно заметить их сходство.

Зная угловую скорость вращения цилиндров ω , радиусы внешнего и внутреннего цилиндров R и r , величину смещения S , можно вычислить скорость тех молекул, которые имеют данное смещение.

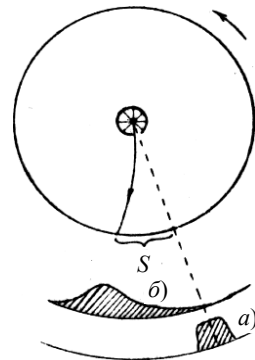


Рис. 1.13

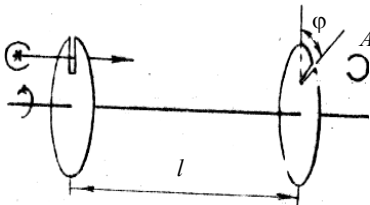


Рис. 1.14

Опыт Элдриджа (1927).

На пути узкого молекулярного пучка устанавливаются два синхронно вращающихся диска. В дисках вырезаны радиальные щели, смещённые друг относительно друга на некоторый угол φ (рис. 1.14).

Для того чтобы молекулы, имеющие скорость, близкую к v , могли пройти обе щели и попасть в ловушку A , диски должны вращаться со скоростью

$$\omega = \frac{\varphi}{t} = \frac{\varphi v}{l},$$

где l – расстояние между дисками. Измерив ω , φ и l , можно найти v . Число молекул в пучке, обладающих скоростями, близкими к данной, измеряется по толщине осадка в ловушке (это делается методом фотометрирования – определением прозрачности осадка).

Изменяя скорость вращения дисков, можно выделять из пучка молекулы, обладающие различными скоростями.

1.8. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ В ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ ТЯГОТЕНИЯ. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ЛАПЛАСА

Распределение молекул идеального газа по скоростям определяется только температурой газа и не зависит от того, находится ли газ во внешнем силовом поле или нет. Распределение же молекул по координатам зависит от того, какие внешние силы действуют на газ.

Пусть идеальный газ находится в равновесном состоянии в однородном поле тяготения; пусть этим полем будет гравитационное поле Земли (как известно, вблизи поверхности Земли оно практически однородно).

Давление газа на данной высоте обусловлено весом вышележащих слоёв газа. Выделим на высоте h цилиндрический слой газа толщиной dh и площадью основания S (рис. 1.15).

Давление на высоте h обозначим p , на высоте $(h + dh)$ как $(p + dp)$ [$p > (p + dp)$], так как вес столба, давящего на нижнее основание слоя,

Решая совместно два уравнения

$$v = \frac{R-r}{t}, \quad S = \omega R t,$$

где t – время, затрачиваемое молекулой на преодоление расстояния между цилиндрами, получаем

$$v = \frac{\omega R(R-r)}{S}. \quad 1.7.10)$$

больше веса столба, давящего на верхнее основание слоя). На выделенный слой действуют: сила тяжести $d\vec{P}$, силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 , обусловленные давлением газа на высотах $(h + dh)$ и h .

Так как слой находится в равновесии, векторная сумма этих сил равна нулю:

$$d\vec{P} + \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = 0. \quad (1.8.1)$$

В проекциях газа на ось h

$$-dP - F_1 + F_2 = 0. \quad (1.8.2)$$

Численные значения сил $d\vec{P}$, \vec{F}_1 и \vec{F}_2 равны соответственно

$$dP = dm g = \rho S dh g; \quad F_1 = (p + dp) S; \quad F_2 = p S,$$

где ρ – плотность газа.

Подставив эти выражения в (1.8.2) и произведя сокращения, получим

$$-\rho g dh - dp = 0$$

или

$$dp = -\rho g dh. \quad (1.8.3)$$

Из уравнения состояния идеального газа (1.4.8) можно выразить плотность газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}. \quad (1.8.4)$$

После подстановки (1.8.4) в (1.8.3) и разделения переменных p и h получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (1.8.5)$$

Решение этого уравнения, если считать, что T и g не зависят от высоты h , имеет вид

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

или после потенцирования

$$p = C e^{-\frac{Mgh}{RT}}. \quad (1.8.6)$$

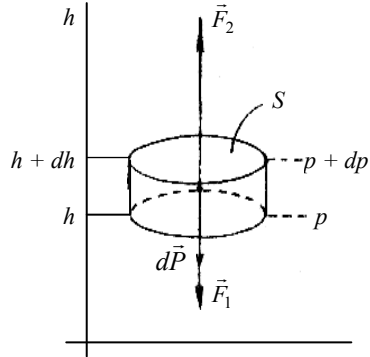


Рис. 1.15

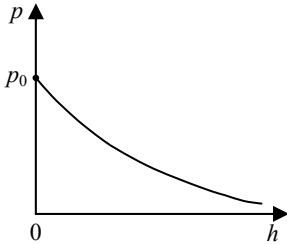


Рис. 1.16

Константу C найдём из дополнительных условий.

Обозначим давление на высоте $h = 0$ через p_0 . Подставив $h = 0$ и $p = p_0$ в формулу (1.8.6), получим $p_0 = C$. Таким образом:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}. \quad (1.8.7)$$

Давление идеального газа, находящегося в однородном поле тяготения в состоянии статистического равновесия, убывает с ростом h по экспоненциальному закону (рис. 1.16). Формула (1.8.7) называется *барометрической*. Она получена П. Лапласом (Франция). Произведём замену

$$M = m_0 N_0 \quad \text{и} \quad R = k N_0,$$

где m_0 – масса одной молекулы; N_0 – число Авогадро; k – постоянная Больцмана, преобразуем показатель экспоненты:

$$\frac{Mgh}{RT} = \frac{m_0 N_0 gh}{k N_0 T} = \frac{m_0 gh}{kT}.$$

Барометрическая формула после этого приобретает вид

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}, \quad (1.8.8)$$

где $m_0 gh$ – потенциальная энергия молекулы на высоте h .

1.9. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КООРДИНАТАМ В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ СИЛ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА)

Распределение частиц газа по координатам характеризует распределение плотности газа ρ или, что то же самое, распределение концентрации частиц n .

Распределение частиц идеального газа по координатам в потенциальном поле сил после установления в газе статистического равновесия называется *распределением Больцмана*.

Для газа, находящегося в однородном поле тяготения, это распределение имеет вид

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (1.9.1)$$

Уравнение (1.9.1) получается из барометрической формулы (1.8.8), если в последней произвести замену

$$p = nkT, \quad p_0 = n_0kT,$$

где n и n_0 – соответственно концентрации молекул на высотах h и $h = 0$.

Больцман показал, что распределение частиц равновесного идеального газа по координатам в любом другом *потенциальном* поле выражается формулой

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{\text{п}}(x, y, z)}{kT}}, \quad (1.9.2)$$

где $E_{\text{п}}(x, y, z)$ – потенциальная энергия частицы (необязательно молекулы) в точке с координатами x, y, z ; n – концентрация частиц в этой точке; n_0 – концентрация частиц в точке, где $E_{\text{п}} = 0$; T – температура газа.

Формула (1.9.2) показывает, что концентрация частиц максимальна там, где их потенциальная энергия минимальна. С увеличением потенциальной энергии концентрация частиц уменьшается по экспоненциальному закону.

Как следует из (1.9.2), отношение концентраций частиц в точках 1 и 2, где их потенциальная энергия имеет значения $E_{\text{п1}}$ и $E_{\text{п2}}$, равно

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_{\text{п2}} - E_{\text{п1}}}{kT}}. \quad (1.9.3)$$

Нетрудно показать, что это отношение равно отношению вероятностей того, что потенциальная энергия частицы принимает значения, близкие к $E_{\text{п2}}$ и $E_{\text{п1}}$ (говорить о том, что энергия частиц принимает точно значения $E_{\text{п2}}$ и $E_{\text{п1}}$ при непрерывном изменении $E_{\text{п}}$, бессмысленно). Из формулы (1.9.3) следует, что если $E_{\text{п2}} > E_{\text{п1}}$, то $n_2 < n_1$, т.е. вероятность найти частицу в более высоком энергетическом состоянии меньше вероятности найти её в более низком состоянии. Заметим, однако, что это справедливо только в случае, если система находится в состоянии устойчивого равновесия. В случае неравновесного состояния вполне возможно обратное.

Распределение частиц идеального газа (1.9.2) устанавливается в результате совместного действия теплового движения и потенциально го поля.

Тепловое движение стремится разбросать частицы равномерно по всему пространству. Чем выше температура, тем эффективнее действие теплового движения. В пределе при $T \rightarrow \infty$ $n \rightarrow n_0$. Под действием сил поля частицы стремятся расположиться там, где их потенциальная энергия минимальна. Действие этой тенденции тем эффектив-

нее, чем больше напряжённость поля и чем ниже температура газа. В пределе при $T = 0$ (отсутствие теплового движения) $n = 0$, т.е. все частицы занимали бы состояние с минимальной (нулевой) потенциальной энергией (в случае поля тяготения Земли молекулы собрались бы на поверхности Земли).

Если в потенциальном поле находится смесь газов, то процентное содержание того или иного газа в разных местах будет неодинаковым. Это объясняется тем, что концентрация молекул разных газов изменяется от точки к точке поля по разным экспонентам.

Распределения молекул по скоростям и координатам можно объединить. Так как в равновесном состоянии распределение молекул по скоростям на любой высоте, в любом месте потенциального поля – максвелловское, вместо n в формуле (1.7.2)

$$dn_{\nu} = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} \nu^2 d\nu$$

можно подставить $n = n_0 e^{-\frac{E_{\pi}}{kT}}$.

Тогда число частиц в единице объёма, скорости которых лежат в интервале от ν до $(\nu + d\nu)$, а значения потенциальной энергии – в интервале от E_{π} до $E_{\pi} + dE_{\pi}$, будет равно

$$dn_{\nu, E_{\pi}} = 4\pi n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\kappa} + E_{\pi}}{kT}} \nu^2 d\nu, \quad (1.9.4)$$

где $E_{\kappa} + E_{\pi} = E$ – полная энергия одной частицы.

Соотношение (1.9.4) называется распределением *Максвелла – Больцмана*.

В заключение отметим, что применительно к земной атмосфере формулами (1.8.8), (1.9.1) следует пользоваться с некоторой осторожностью. Они нередко приводят к результатам, не соответствующим эксперименту. Так, основываясь на распределении Больцмана, можно ожидать, что процентный состав атмосферы по мере подъёма вверх должен довольно быстро изменяться (относительное содержание более лёгких газов – водорода, азота – должно возрасть). Фактически это, однако, не подтверждается. Состав атмосферы вплоть до высот 20...25 км практически один и тот же (из-за интенсивного перемешивания конвекционными потоками). Общеизвестно также понижение температуры с высотой, чего не учитывают формулы (1.8.8) и (1.9.1). Не принимается во внимание и изменение с высотой величины g . Все это свидетельствует о том, что земная атмосфера не находится в состоянии статистического равновесия.

1.10. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АВОГАДРО

Разработан ряд методов определения числа Авогадро. Один из них предложен Ж. Перреном (Франция). Метод Перрена основывается на предположении о том, что броуновские частицы (мельчайшие частицы вещества, взвешенные в жидкости) ведут себя подобно гигантским молекулам, поэтому к ним применимы выводы классической статистики, в частности, распределение Больцмана (1.9.1).

Методом многократного центрифугирования готовится тончайшая эмульсия (в опытах Перрена размеры частиц были порядка десятых долей микрона). Эмульсия заливается в прозрачную кювету и, после установления равновесия, рассматривается в короткофокусный микроскоп с очень малой глубиной резкости (порядка 1 мк). Подсчитывается число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа при различных положениях тубуса.

Пусть число частиц, попадающих в поле зрения, на высоте h_1 от дна кюветы равно

$$\Delta N_1 = n_1 S \Delta h ; \quad (1.10.1)$$

на высоте h_2

$$\Delta N_2 = n_2 S \Delta h , \quad (1.10.2)$$

где n_1 и n_2 – концентрации частиц на высотах h_1 и h_2 ; S – площадь поля зрения; Δh – глубина поля зрения.

Концентрации n_1 и n_2 равны соответственно

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{P'h_1}{kT}} ; \quad n_2 = n_0 e^{-\frac{P'h_2}{kT}} ,$$

где n_0 – концентрация частиц на дне кюветы; P' – вес частицы с учётом поправки на выталкивающую силу Архимеда.

Найдём логарифм отношения $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}$, подставив вместо n_1 и n_2 соответствующие выражения:

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{P'(h_2 - h_1)}{kT} . \quad (1.10.3)$$

Вес частицы в эмульсии численно равен разности силы тяжести mg и выталкивающей силы Архимеда, которая равна весу вытесненной жидкости:

$$P' = mg - \rho_{\text{ж}} g \frac{m}{\rho} = mg \left(1 - \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho} \right) ,$$

где m – масса частицы; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; ρ – плотность вещества частицы. Учтём также, что $k = \frac{R}{N_A}$.

Подставив выражения для P' и k в (1.10.3), получим формулу, по которой можно вычислить число Авогадро:

$$N_A = \frac{RT \ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}}{mg \left(1 - \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho}\right) (h_2 - h_1)}. \quad (1.10.4)$$

Размеры броуновских частиц определялись по методу Стокса – путём измерения скорости падения частиц в вязкой среде. Полученные Перреном значения числа Авогадро лежали в пределах от $6,5 \cdot 10^{23}$ до $7,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что хорошо согласуется с данными, полученными другими методами.

1.11. ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ И СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ ГАЗА

Молекулы газа, участвуя в хаотическом тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом и изменяют направление своего движения.

Наименьшее расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется *эффективным диаметром* молекулы (рис. 1.17). Площадь круга радиусом d называется *эффективным сечением* молекулы: $\sigma = \pi d^2$.

За время между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется равномерно и прямолинейно, проходя при этом некоторый путь l , называемый длиной свободного пробега. Длина свободного пробега – случайная величина, подчиняющаяся вероятностному закону. Поэтому вводится понятие о средней длине свободного пробега \bar{l} . *Средняя длина свободного пробега* – среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями. Средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, численно равен средней арифметической скорости \bar{v} . Если среднее число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени, равно \bar{Z} , то средняя длина свободного пробега равна

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}. \quad (1.11.1)$$

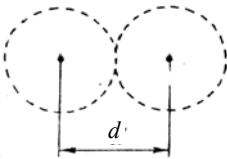


Рис. 1.17

Подсчитаем \bar{Z} , сделав следующие упрощающие предположения: а) молекулы – упругие шарики диаметром d ; б) все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны, последняя движется со скоростью \bar{v} .

Вследствие непрерывных столкновений рассматриваемая молекула движется по некоторой ломаной линии, при этом за единицу времени она столкнётся со всеми молекулами, центры которых лежат внутри коленчатого цилиндра диаметром $2d$ и длиной $l = \bar{v}$ (рис. 1.18). Умножив объём этого цилиндра $\pi d^2 \bar{v}$ на концентрацию молекул n , найдём \bar{Z} :

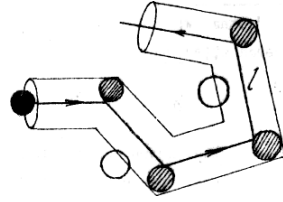


Рис. 1.18

$$\bar{Z} = \pi d^2 n \bar{v}. \quad (1.11.2)$$

Если учесть, что в движении участвуют все молекулы, то результат окажется в $\sqrt{2}$ больше:

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}. \quad (1.11.3)$$

Подставив полученное выражение для \bar{Z} в (1.11.1), найдём $\bar{\lambda}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (1.11.4)$$

Так как $n = \frac{p}{kT}$, то формулу (1.11.4) можно записать в виде

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (1.11.5)$$

Проанализируем полученные соотношения.

При изохорическом процессе $\frac{p}{T} = \text{const}$. Как будет доказано позднее, эффективный диаметр молекул с повышением температуры уменьшается. Следовательно, при изохорическом нагревании средняя длина свободного пробега увеличивается. Зависимость $\bar{\lambda}$ от T найдена Сёзерлендом:

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

где C – константа Сёзерленда, имеющая разное значение для разных газов; $\bar{\lambda}_\infty$ – средняя длина свободного пробега при $T = \infty$; T – температура газа.

При изотермическом процессе $\frac{T}{d^2} = \text{const}$, следовательно,

$$\bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}.$$

При уменьшении давления средняя длина свободного пробега увеличивается. Так, при нормальных условиях ($p = 10^5 \text{ Н/м}^2$, $T = 273 \text{ К}$) и при $d \approx 10^{-10} \text{ м}$

$$\bar{\lambda} \approx 10^{-6} \text{ м} (\bar{Z} \text{ при этих условиях порядка } 10^9 \text{ с}^{-1});$$

при $p = 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 0,133 \text{ Н/м}^2$

$$\bar{\lambda} = 10 \text{ см.}$$

При некотором давлении средняя длина свободного пробега может оказаться равной или даже больше линейных размеров сосуда. Область давлений, при которых длина свободного пробега равна или превышает размеры сосуда, в котором находится газ, характеризует состояние газа, называемое *вакуумом*.

В состоянии вакуума между молекулами газа практически отсутствуют столкновения, хотя концентрация молекул при этом ещё весьма велика (при $p = 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$, $n \approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$).

В состоянии вакуума ряд свойств газа претерпевает изменения. Так, в разреженном газе отсутствует конвекция, внутреннее трение, изменяется характер теплопроводности и т.д.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

Пример 1. Найти среднюю квадратичную, вероятнейшую и среднюю арифметическую скорости молекул метана при $0 \text{ }^\circ\text{С}$.

Решение. Температуре при $0 \text{ }^\circ\text{С}$ соответствует по шкале Кельвина температура $T = 273,15 \text{ К}$. Молекулярный вес метана $M = 16,04 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Средняя квадратичная скорость определяется по формуле

$$\overline{v_{\text{кв}}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}};$$

Вероятнейшая скорость

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}};$$

Средняя арифметическая скорость

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}};$$

где $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$ – универсальная газовая постоянная.

Подставив числовые данные и произведя вычисления, получим:

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 273,15}{16,04 \cdot 10^{-3}}} = 652 \text{ м/с}; \quad v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 273,15}{16,04 \cdot 10^{-3}}} = 532 \text{ м/с};$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 273,15}{3,14 \cdot 16,04 \cdot 10^{-3}}} = 600 \text{ м/с}.$$

Пример 2. Капельки распыленного металла массой $m = 10^{-18}$ г взвешены в воздухе. Определить толщину слоя воздуха, в пределах которого концентрация капелек различается не более чем на 1%. Температура T воздуха во всём объёме одинакова и равна 300 К.

Решение. При равновесном распределении капелек в однородном поле силы тяжести их концентрация зависит только от координаты h , направленной вертикально. В этом случае можно применить формулу Больцмана

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}.$$

Учитывая, что изменение концентрации Δn с высотой значительно меньше n ($\Delta n/n = 0,01$), продифференцируем формулу Больцмана по h :

$$dn = -n_0 \frac{mg}{kT} e^{-mgh/kT} dh.$$

Так как $n_0 e^{-mgh/kT} = n$, то $dn = -\frac{mg}{kT} n dh$.

Из последнего выражения найдём интересующее изменение высоты – толщины воздуха

$$dh = -\frac{kT}{mg} \frac{dn}{n}.$$

Опустим знак минус и заменим дифференциалы конечными приращениями:

$$\Delta h = \frac{kT}{mg} \frac{\Delta n}{n}.$$

Подставим в эту формулу значения величин ($\Delta n/n = 0,01$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $T = 300$ К; $m = 10^{-21}$ кг; $g = 9,81$ м/с²; произведём вычисления

$$\Delta h = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^{-21} \cdot 9,81} \cdot 0,01 = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 4,23 \text{ мм}.$$

Как видно из полученного результата, концентрация даже таких маленьких капелек очень быстро меняется с высотой.

Пример 3. Температура окиси азота NO равна 300 К. Определить долю молекул, скорость которых лежит в интервале от $v_1 = 820$ м/с до $v_2 = 830$ м/с.

Решение. Рассматриваемый газ находится в равновесном состоянии, и, согласно Максвеллу, относительное число молекул, скорость которых заключена в интервале от v до $(v + dv)$,

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

где $f(v, T) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_B^3} e^{-v^2/v_B^2}$ – функция Максвелла, dv – малый диапазон скоростей, в пределах которого $f(v, T) = \text{const}$. В условии задачи

требуется определить долю молекул, скорости которых лежат в диапазоне $\Delta v = v_2 - v_1 = 10$ м/с. Если в этом диапазоне функцию Максвелла можно с достаточной степенью точности считать постоянной, то искомая величина может быть рассчитана по приближённой формуле

$$\frac{\Delta N}{N} = f(v_1, T) \Delta v. \quad (1)$$

Такое приближение соответствует тому, что на рис. 1.10 заштрихованная площадь приравняется площади прямоугольника с основанием $\Delta v = dv$ и высотой, равной значению $f(v_1, T)$.

Следовательно, прежде всего надо найти значения функции Максвелла при $v = v_1$ и $v = v_2$ и выяснить, какую погрешность даёт использование выражения (1). Для этого сначала найдём наиболее вероятную скорость

$$v_B = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/M} = \sqrt{2 \cdot 8,31 \cdot 300 / 30 \cdot 10^{-3}} = 410 \text{ м/с.}$$

Тогда
$$f(v_1, T) = \frac{4}{\sqrt{3,14}} \frac{820^2}{410^3} 2,7^{-820^2/410^2} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ с/м;}$$

$$f(v_2, T) = \frac{4}{\sqrt{3,14}} \frac{830^2}{410^3} 2,7^{-830^2/410^2} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ с/м.}$$

Это значит, что при использовании выражения (1) допускается ошибка, относительная величина которой

$$\delta f = \frac{f(v_1, T) - f(v_2, T)}{f(v_1, T)} = 0,07, \text{ т.е. } 7\%.$$

Следовательно, с указанной степенью точности можно использовать выражение (1). Тогда для молекул, скорость которых лежит в заданном интервале,

$$\Delta N / N = f(v_1, T) \Delta v = 4,03 \cdot 10^{-4} \cdot 10 = 4 \cdot 10^{-3}, \text{ т.е. } 0,4\%.$$

Пример 4. Зная функцию $f(p)$ распределения молекул по импульсам, определить среднее значение квадрата импульса $\langle p^2 \rangle$.

Решение. Среднее значение квадрата импульса будем определять по правилу вычисления среднего:

$$\overline{p^2} = \frac{\int_0^{\infty} p^2 f(p) dp}{\int_0^{\infty} f(p) dp}. \quad (1)$$

Сама функция распределения молекул по импульсам имеет вид

$$f(p) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2mkT} \right)^{3/2} e^{\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)} p^2. \quad (2)$$

Эта функция распределения уже нормирована на единицу, т.е. $\int_0^{\infty} f(p) dp = 1$. С учётом нормировки и формулы (2) выражение (1)

$$\text{перепишем как } \overline{p^2} = \int_0^{\infty} p^2 f(p) dp = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2mkT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} p^4 e^{\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)} dp.$$

Этот интеграл сводится к табличному

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} a^{-5/2}, \text{ положив } a = \frac{1}{2mkT}.$$

Для нашего случая это даёт

$$\overline{p^2} = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{2mkT} \right)^{-5/2}.$$

После сокращений и упрощений получим

$$\overline{p^2} = 3mkT.$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каков физический смысл функции распределения молекул по скоростям? по энергиям? импульсу?
2. Какие предположения делаются в законе распределения молекул по скоростям и кинетическим энергиям теплового движения?
3. Как экспериментально подтверждается закон распределения молекул по скоростям и энергиям?
4. Как, зная функцию распределения молекул по скоростям, перейти к функции распределения по энергиям?
5. Как определяется наиболее вероятная скорость? средняя скорость? средняя квадратичная?
6. Во сколько раз и как изменится средняя скорость движения молекул при переходе от кислорода к водороду?
7. В чём суть распределения Больцмана?
8. Зависит ли средняя длина свободного пробега молекул от температуры газа? Почему?
9. Как изменится длина свободного пробега молекул с увеличением давления?

2. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Очередная задача курса – изучение закономерностей тепловых процессов.

Эти процессы будут рассматриваться как с макроскопической, феноменологической точки зрения – не вникая в их молекулярный механизм, так и с микроскопической, статистической точки зрения – учитывая этот механизм.

2.1. РАБОТА И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими её телами может протекать в двух эквивалентных формах: макроскопической – в форме работы и микроскопической – в форме теплопередачи (теплообмена).

Работа в термодинамике – процесс обмена энергией между рассматриваемой системой и окружающими её телами, сопровождающийся изменением внешних параметров состояния системы. Это процесс, при котором энергия системы изменяется за счёт энергии упорядоченного движения других тел. Внешние параметры (объём системы, площадь внешней поверхности системы, намагниченность системы и др.) изменяются, если изменяются положения окружающих систему

тел. Следовательно, необходимым условием совершения работы является перемещение взаимодействующих с системой тел или их макроскопических частей.

Особый интерес представляет работа, совершаемая системой при изменении объёма. Так, при расширении система совершает работу против сил внешнего давления. Если внешнее давление p_e распределено вдоль границы системы равномерно, то совершаемая системой элементарная работа расширения равна

$$\delta A = p_e dV, \quad (2.1.1)$$

где p_e – внешнее давление; dV – приращение объёма системы.

Формулу (2.1.1) нетрудно обосновать. Представим расширение газа, заключённого в цилиндр с поршнем (поршень движется в цилиндре без трения) – рис. 2.1. Чтобы совершить работу против силы внешнего давления \vec{F}_e , газ должен действовать на поршень с силой \vec{F} , равной \vec{F}_e по величине и противоположной ей по направлению: $\vec{F} = -\vec{F}_e$.

В этом случае при перемещении поршня на $d\vec{l}$ сила \vec{F} совершает работу $\delta A = \vec{F} d\vec{l} = F dl$. Выразим F через внешнее давление. Учтём, что модули \vec{F} и \vec{F}_e равны: $F = F_e$. Но \vec{F}_e равно произведению внешнего давления p_e на площадь поршня S :

$$F_e = p_e S.$$

Следовательно,

$$F = F_e = p_e S, \quad \delta A = p_e S dl,$$

где $S dl = dV$ – приращение объёма газа. Получили то, что требовалось:

$$\delta A = p_e dV.$$

При изменении объёма системы от V_1 до V_2 совершаемая системой работа равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV. \quad (2.1.2)$$

Формулы (2.1.1), (2.1.2) справедливы для любых тел – твёрдых, жидких газообразных.

При равновесном расширении системы внешнее давление в любой момент времени практически равно давлению системы p :

$$p_e = p,$$

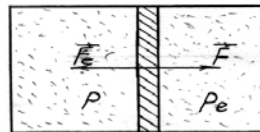


Рис. 2.1

при неравновесном – меньше давления системы:

$$p_e < p.$$

Следовательно, работа, совершаемая системой при неравновесном расширении от V_1 до V_2 , всегда меньше работы, совершаемой при таком же равновесном расширении:

$$A_{12, \text{неравн}} < A_{12, \text{равн}}.$$

Максимальную работу система совершает при *равновесном расширении*:

$$\delta A_{\text{равн}} = p_e dV = p dV. \quad (2.1.3)$$

На этот результат обратим особое внимание: только при равновесном процессе работа системы может быть выражена через давление самой системы. В дальнейшем при вычислении работы мы всюду будем писать вместо внешнего давления p_e давление системы p , полагая, что расширение (или сжатие) системы происходит равновесно.

Крайним случаем неравновесного расширения является расширение системы в пустоту. В этом случае $p_e = 0$ и, следовательно, никакой работы система не совершает (нет того тела, которому система отдала бы свою энергию).

Таким образом, при одном и том же изменении объёма система может совершать в зависимости от внешних условий работу, величина

которой может лежать в пределах от 0 до $\int_{V_1}^{V_2} p dV$, т.е.

$$0 \leq A_{12} \leq \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.1.4)$$

Приращение объёма системы может быть как положительным, так и отрицательным. Если $dV > 0$, то $\delta A > 0$: система совершает работу над внешними телами – *отдаёт* им часть своей энергии. Если $dV < 0$, то $\delta A < 0$ – внешние тела совершают над системой работу – система *получает* энергию извне.

Равновесное состояние системы на p, V -диаграмме изображается точкой, равновесный переход из одного состояния в другое – линией (рис. 2.2). Элементарная работа системы численно равна площади узкой заштрихованной полоски, полная работа – площади криволинейной трапеции под кривой процесса (рис. 2.2).

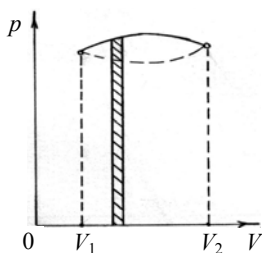


Рис. 2.2

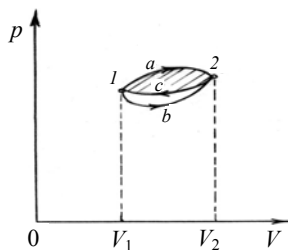


Рис. 2.3

Неравновесное состояние и неравновесное изменение объёма, строго говоря, нельзя изображать графически, так как параметр p теряет при этом определённую величину. Принято, однако, для сравнения хода равновесного и неравновесного процессов условно изображать ход неравновесного процесса пунктирной линией (рис. 2.2).

Численное значение работы зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Так, если система переходит из состояния 1 в состояние 2 один раз по пути a , а другой – по пути b (рис. 2.3), то

$$A_{1a2} \neq A_{1b2}$$

Процесс, при котором система, пройдя некоторую последовательность состояний, снова возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* (или циклом).

Работа, совершаемая системой на круговом процессе, отлична от нуля:

$$A_0 \neq 0.$$

Последнее означает, что силы давления – неконсервативные силы.

Графически работа на круговом процессе изображается площадью, заключённой внутри кривой процесса (заштрихованная область на рис. 2.3). Работа за цикл положительна (система отдаёт энергию внешним телам), если цикл обходится по часовой стрелке, и отрицательна (система получает энергию извне), если цикл проходит против часовой стрелки. Это нетрудно понять. Действительно, работа, совершаемая системой за цикл $1a2c1$, равна сумме работ, совершаемых на участках $1a2$ и $2c1$:

$$A_0 = A_{1a2} + A_{2c1}.$$

Работа на участке $1a2$ положительна (система расширяется) и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции V_1aV_2 . Работа на участке $2c1$ отрицательна (объём системы уменьшается) и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции V_1cV_2 , которая меньше площади V_1aV_2 . Следовательно,

$$A_0 = A_{1a2} + A_{2c1} > 0.$$

Теплопередача (теплообмен) – процесс обмена энергией между системой и окружающими её телами, не сопровождающийся изменением внешних параметров состояния системы. Это процесс передачи энергии неупорядоченного движения от одних тел к другим.

Теплопередача осуществляется либо путём непосредственного взаимодействия частиц системы с частицами среды при их случайных столкновениях (теплопроводность, конвекция), либо путём обмена электромагнитным излучением (лучеиспускание). Например, при соприкосновении «холодного» и «горячего» газов молекулы нагретого газа при случайных столкновениях с молекулами холодного передают последним энергию. Вода в море в дневное время прогревается (получает энергию) за счёт излучения, посылаемого солнцем.

Энергия, полученная или отданная системой в процессе теплопередачи, называется *количеством тепла* ($\delta Q, Q$).

Количество тепла, так же как и работа, – функция процесса.

Поэтому говорить о «запасе тепла» или о «запасе работы» в системе бессмысленно.

В зависимости от того, в какой форме система обменивается энергией с внешними телами, она может быть замкнутой, адиабатически замкнутой и замкнутой в механическом отношении.

Замкнутая система – отсутствует теплообмен, не совершается работа (полная энергетическая изоляция).

Адиабатически замкнутая (теплоизолированная) система – отсутствует теплообмен, но совершается работа.

Система, замкнутая в механическом отношении – не совершается работа, но имеет место теплообмен.

2.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики – частная формулировка закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам.

Опыт показывает, что если система совершает некоторый круговой процесс, то какой бы ни была она по своей природе, и каким бы ни был круговой процесс, совершаемая системой работа в точности равна количеству сообщённого ей тепла.

Первое начало термодинамики утверждает, что *отношение работы, совершённой системой, к количеству тепла, полученному ею на круговом процессе, одинаково для всех систем и для всех круговых процессов*

$$\left(\frac{A}{Q}\right)_{\circ} = \text{const.} \quad (2.2.1)$$

Кружок \circ означает, что речь идёт о A и Q на круговом процессе.

Соотношение (2.2.1) является выражением принципа эквивалентности тепла и работы установленного опытным путём Д. П. Джоулем (Англия) и Ю. Р. Майером (Германия). Величина константы в формуле (2.2.1) зависит от выбора единиц измерения A и Q . Если эти единицы одинаковы, то

$$\left(\frac{A}{Q}\right)_{\bigcirc} = 1 \text{ или } (A - Q)_{\bigcirc} = 0. \quad (2.2.2)$$

Соотношение (2.2.2) означает, что на круговом процессе система не может совершать работу без подвода энергии извне или совершать работу большую, чем подводимая извне энергия. Это ещё одна из формулировок первого начала термодинамики для кругового процесса.

Сформулируем первое начало для некругового процесса. Для этого сначала рассмотрим два произвольных круговых процесса: \bigcirc_{ac} и \bigcirc_{bc} (рис. 2.4).

Обозначим количество тепла, полученное системой на участках a, b, c , через $Q_{1a2}, Q_{1b2}, Q_{2c1}$, а работу системы на этих же участках – через $A_{1a2}, A_{1b2}, A_{2c1}$.

Как следует из (2.2.2), для каждого из рассматриваемых круговых процессов $Q_{\bigcirc} = A_{\bigcirc}$, т.е.

$$Q_{1a2} + Q_{2c1} = A_{1a2} + A_{2c1} \text{ для процесса } \bigcirc_{ac};$$

$$Q_{1b2} + Q_{2c1} = A_{1b2} + A_{2c1} \text{ для процесса } \bigcirc_{bc}.$$

Исключим из рассмотрения ветвь c , для чего из первого уравнения вычтем второе:

$$Q_{1a2} - Q_{1b2} = A_{1a2} - A_{1b2},$$

откуда
$$Q_{1a2} - A_{1a2} = Q_{1b2} - A_{1b2} = \text{const}. \quad (2.2.3)$$

Таким образом, разность $(Q_{12} - A_{12})$ не зависит от того, по какому пути система переходит из состояния 1 в состояние 2, она зависит только от начального и конечного состояний. Следовательно, величина $(Q_{12} - A_{12})$ есть мера изменения некоторой физической величины, являющейся функцией состояния системы. Эта величина называется внутренней энергией.

Физическая величина, изменения которой при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 измеряется разностью $(Q_{12} - A_{12})$, где Q_{12} – количество тепла, полученное системой, а A_{12} – работа, совершённая системой в процессе этого перехода, называется внутренней энергией системы:

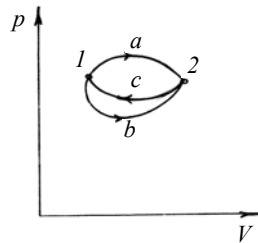


Рис. 2.4

$$Q_{12} - A_{12} = U_2 - U_1 \quad \text{или} \quad Q_{12} - A_{12} = \Delta U. \quad (2.2.4)$$

Во внутреннюю энергию входят все виды энергии, которой обладает система, за исключением её кинетической энергии как целого и потенциальной энергии, обусловленной действием внешних силовых полей.

Внутренняя энергия – однозначная, конечная, непрерывная (в рамках классической термодинамики), дифференцируемая функция состояния системы.

Численное значение внутренней энергии может быть определено только с точностью до произвольной постоянной U_0 , где U_0 – энергия, приписываемая системе в некотором исходном состоянии. Эта неоднозначность, однако, несущественна, так как при анализе термодинамических процессов приходится иметь дело не с самой энергией, а с её изменениями, которые от U_0 не зависят. Поэтому U_0 можно положить равной нулю, а под внутренней энергией понимать только те её составляющие, которые в рассматриваемых процессах изменяются (именно так и будем определять внутреннюю энергию в каждом конкретном случае).

Из (2.2.4) следует

$$Q_{12} = \Delta U + A_{12}. \quad (2.2.5)$$

Для бесконечно малого изменения состояния

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2.2.6)$$

Формулы (2.2.5) и (2.2.6) – интегральное и дифференциальное выражения первого начала термодинамики для некругового процесса:

Количество тепла, подведённое к системе, затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

В общем случае система может совершать работу не только против сил внешнего давления. Поэтому в (2.2.5) и (2.2.6) под A_{12} и δA следует понимать полную работу, совершаемую системой против всех действующих на неё сил:

$$\delta A = \sum_i \delta A_i; \quad A_{12} = \sum_i (A_{12})_i.$$

Следовательно, общее выражение первого начала термодинамики таково:

$$Q_{12} = \Delta U + \sum_i (A_{12})_i; \quad (2.2.7)$$

$$\delta Q = dU + \sum_i \delta A_i. \quad (2.2.8)$$

Если на систему действуют только силы давления, а изменения её состояния происходят равновесно, первое начало термодинамики можно записать в виде

$$\delta Q = dU + pdV, \quad (2.2.9)$$

где p – давление системы.

2.3. СТЕПЕНИ СВОБОДЫ СИСТЕМЫ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ХАОТИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ

Число степеней свободы материального объекта называется число независимых координат, которые необходимо задать, чтобы однозначно определить положение этого объекта относительно рассматриваемой системы отсчёта.

Положение материальной точки в пространстве определяется тремя координатами X, Y, Z (рис. 2.5). Следовательно, материальная точка обладает тремя степенями свободы.

Абсолютно твёрдое тело имеет шесть степеней свободы: координаты X, Y, Z определяют положение центра масс, углы θ, φ, ψ – ориентацию двух взаимно перпендикулярных жестко связанных с телом осей 00 и $0'0'$ (рис. 2.6)

Изменению координат X, Y, Z соответствует поступательное движение абсолютно твёрдого тела, изменению углов θ, φ, ψ – вращательное движение; X, Y, Z – поступательные, θ, φ, ψ – вращательные степени свободы абсолютно твёрдого тела.

Система из N материальных точек, между которыми нет жёстких связей, имеет $3N$ степеней свободы.

Две материальные точки, находящиеся на неизменном расстоянии друг от друга (модель двухатомной молекулы с жёсткой связью между атомами), имеют пять степеней свободы – три поступательные и две вращательные.

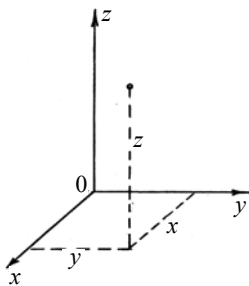


Рис. 2.5

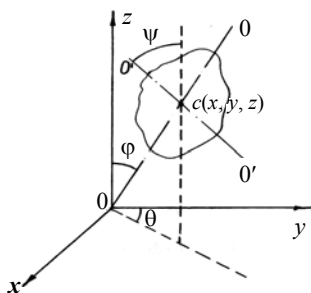


Рис. 2.6

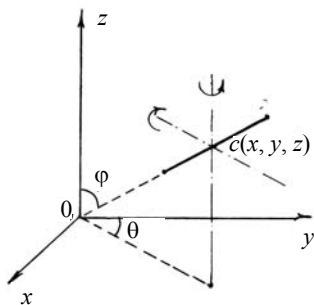


Рис. 2.7

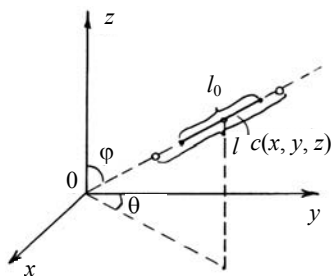


Рис. 2.8

Вращательные степени свободы соответствуют вращениям вокруг двух осей, перпендикулярных друг к другу и к оси системы (рис. 2.7).

Нелинейные трёх- и многоатомные молекулы с жёсткой связью имеют, как и абсолютно твёрдое тело, шесть степеней свободы.

Две не жёстко связанные материальные точки (модель двухатомной молекулы с упругой связью между атомами) имеют шесть степеней свободы: координаты X, Y, Z определяют положение центра инерции, углы θ, φ – положение оси системы и l – расстояние между точками (рис. 2.8).

Изменениям l соответствуют колебания материальных точек, поэтому координату l называют колебательной степенью свободы. Таким образом, двухатомная нежёсткая молекула имеет одну колебательную, две вращательные и три поступательные степени свободы.

Нежёсткая нелинейная трёхатомная молекула имеет три колебательные степени свободы. Каким бы числом степеней свободы не обладала молекула, три из них – поступательные степени.

В классической статистике доказывается теорема, согласно которой на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится средняя энергия теплового движения $\frac{kT}{2}$, а на каждую

колебательную степень свободы – энергия kT (теорема получила неудачное название теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, хотя в самой формулировке её подчеркивается различие между колебательными и другими степенями свободы).

Замечания. 1. Колебательное движение связано с наличием не только кинетической, но потенциальной энергии, причём для малых (гармонических) колебаний среднее значение потенциальной энергии равно среднему значению кинетической. Поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия

$$\bar{E}_{\text{кол}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT.$$

2. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы остаётся справедливой, пока кинетическая энергия частиц является квадратичной функцией скорости (нерелятивистское приближение), а потенциальная – квадратичной функцией координат (малые, гармонические колебания).

Средняя энергия хаотического теплового движения одной молекулы равна

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT. \quad (2.3.1)$$

где i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы.

2.4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. Изменение состояния идеального газа сопровождается изменением только энергии хаотического движения его молекул. Вследствие этого под внутренней энергией идеального газа понимают энергию хаотического поступательного, вращательного и колебательного движения его молекул.

Внутренняя энергия одного моля идеального газа U_0 равна произведению средней энергии одной молекулы \bar{E} на число Авогадро N_0 :

$$U_0 = \bar{E}N_0 = \frac{i}{2} kTN_0 = \frac{i}{2} RT. \quad (2.4.1)$$

Внутренняя энергия произвольной массы идеального газа равна

$$U = \frac{m}{M} U_0 = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT, \quad (2.4.2)$$

где m – масса газа; M – масса одного моля газа.

Существенно отметить, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и вовсе не зависит от объёма.

2.5. ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Теплоёмкость – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщённого системе тепла и изменением её температуры.

Различают полную, молярную и удельную теплоёмкости.

Полная теплоёмкость $C_{\text{полн}}$ численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить её температуру на один градус вблизи рассматриваемой температуры:

$$C_{\text{полн}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.5.1)$$

Молярная теплоёмкость (C) численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить одному молно вещества, чтобы повысить его температуру на один градус вблизи рассматриваемой температуры

$$(C) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT}. \quad (2.5.2)$$

Удельная теплоёмкость c численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на один градус вблизи рассматриваемой температуры:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (2.5.3)$$

Из сопоставления формул (2.5.2), (2.5.3) следует

$$(C) = cM. \quad (2.5.4)$$

Теплоёмкость зависит от характера процесса, при котором система получает тепло. В связи с этим различают теплоёмкость при постоянном объёме C_V , давлении C_p , температуре C_t , намагниченности C_J , теплоёмкость при постоянном внешнем магнитном поле C_B и т.д.

2.6. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Опыт показывает, что все термодинамические процессы подчиняются первому началу термодинамики. Однако одного этого закона недостаточно для исчерпывающего описания *самопроизвольных процессов*, потому что такие процессы обнаруживают вполне определённую направленность.

Как, в каком направлении развиваются самопроизвольные процессы в замкнутых термодинамических системах? На этот вопрос отвечает *второе начало термодинамики*, которое будет рассмотрено позже.

Процесс называется *обратимым*, если по его завершении система может вернуться в исходное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, причём после этого в окружающих систему телах не остаётся каких бы то ни было изменений (не изменяются взаимные расположения окружающих систему тел, их внутреннее состояние, температура и т.д.). Обратимые процессов, строго говоря, в природе не существует. Такие процессы можно представить лишь мысленно. Например, обратимы *равновесные* изопроцессы – изотермический, изобарический, изохорический.

Равновесность – важнейший признак обратимого процесса. Обратимый процесс протекает с бесконечно малой скоростью, при обратимом процессе совершается максимальная работа. Ещё одно важное свойство обратимого процесса: если в прямом процессе на каком-то элементарном участке система получила тепло δQ и совершила работу δA , то при обратном ходе на этом же участке система отдаст тепло $|\delta Q'| = |\delta Q|$ и над ней будет совершена работа $\delta A' = \delta A$. По возвращении системы в первоначальное состояние в окружающих телах не остаётся никаких изменений.

Процесс называется *необратимым*, если по его завершении систему нельзя вернуть в исходное состояние так, чтобы в окружающих телах не осталось каких-либо изменений.

Необратимый процесс – это процесс, обратный которому самопроизвольно идти не может.

Необратимые процессы – процессы *неравновесные*, они протекают с конечной скоростью и только в одном направлении. В каком? В таком, что каждое последующее состояние системы оказывается ближе к состоянию термодинамического равновесия, чем предыдущие. В этом направлении необратимые процессы развиваются самопроизвольно, в обратном направлении они могут протекать только в сопровождении процессов, оставляющих в окружающих систему телах изменения.

Опыт показывает, что все без исключения самопроизвольные процессы необратимы. Необратимы смещения жидкостей, радиоактивный распад, электрический разряд, излучение света, распространение звука, диффузия, передача тепла от нагретых тел к холодным, расширение газов в пустоту, превращение механической энергии во внутреннюю и т.д. и т.п.

Проанализируем один из примеров необратимого процесса. Пусть имеется сосуд с перегородкой. С одной стороны перегородки – газ, с другой – пустота. Если перегородку убрать, то газ расширится и заполнит весь сосуд. Может ли газ самопроизвольно вернуться в исходное состояние, т.е. сжаться? Опыт показывает, что нет. Вернуть в первоначальное состояние газ могут внешние тела, сжимая его и совершая над ним работу. При этом в телах произойдут изменения, связанные с уменьшением их механической энергии. При сжатии газ нагреется. Чтобы температура газа стала прежней, придётся отвести от него некоторое количество тепла, вследствие чего изменится внутренняя энергия окружающих тел. Таким образом, когда расширившийся в пустоту газ снова вернётся в первоначальное состояние, в окружающих его телах произойдут изменения – часть механической энергии этих тел превратится в тепло. Следовательно, расширение газа в пустоту необратимо.

Ещё пример. Пусть жидкость, налитая в сосуд, приведена во вращательное движение, после чего предоставлена самой себе. Опыт показывает, что через некоторое время механическое движение жидкости исчезнет, превратившись в тепловое движение её молекул (температура жидкости слегка повысится). Обратное самопроизвольное превращение невозможно: жидкость никогда сама по себе не придёт во вращение. Следовательно, процесс превращения механической энергии во внутреннюю необратим.

2.7. МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ НЕОБРАТИМОСТИ

Выше было рассмотрено понятие необратимого процесса с макроскопической (феноменологической) точки зрения. Рассмотрим теперь это понятие с микроскопической (статистической) точки зрения.

То, что все необратимые процессы имеют одностороннее направление, означает: одни состояния системы более вероятны, другие – менее. Система, предоставленная самой себе, стремится перейти в наиболее вероятные состояния. Для характеристики различных состояний вводится величина, называемая *термодинамической вероятностью*. Рассмотрим это понятие на примере распределения частиц газа по объёму.

Мысленно, разделим объём V , занимаемый газом на m одинаковых ячеек (в общем случае число и размеры отдельных ячеек могут быть какими угодно). Все N частиц пронумеруем (классические частицы различимы). Вследствие теплового движения частицы газа будут переходить из ячейки в ячейку.

Состояние, определяемое тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек и какие именно частицы, называется микросостоянием или микрораспределением этих частиц.

Подчеркнём: при определении микросостояния системы необходимо учитывать нумерацию частиц.

С макроскопической точки зрения состояние газа определяется только тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек, а какие именно – не имеет значения (манометру, измеряющему давление, «безразлично» какие именно молекулы бомбардируют его мембрану, важно – сколько их).

Состояние, определяемое только тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек (без учёта их нумерации), называется макросостоянием или макрораспределением.

На рисунке 2.9 изображены некоторые из возможных микро- и макросостояний для случая двух ячеек ($m = 1$) и шести частиц ($N = 6$).

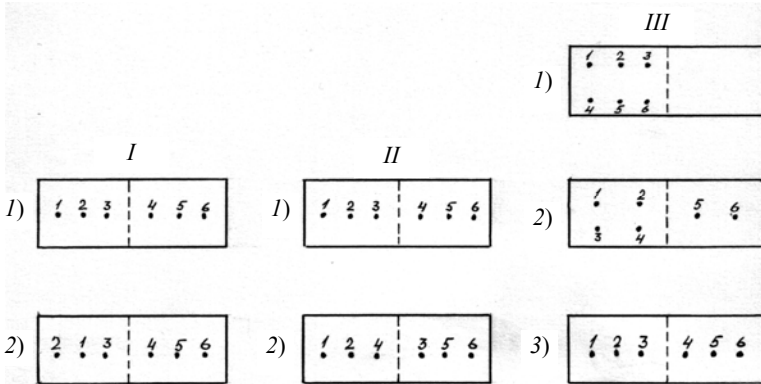


Рис. 2.9:

I – одинаковые макро- и микросостояния; *II* – одинаковые макро-, но различные микросостояния; *III* – различные макро- и микросостояния

Из определения микро- и макросостояний следует, что если поменяются местами две частицы, находящиеся в одной и той же ячейке, то ни микро-, ни макросостояние не изменится (рис. 2.9, *I* – поменялись местами частицы 1 и 2 в левой ячейке). Если поменяются местами две частицы из разных ячеек, то это приведёт к новому микросостоянию, но не изменит макросостояния (рис. 2.9, *II* – поменялись местами частицы 3 и 4, число частиц в каждой из ячеек не изменилось). Если же одна из частиц перейдёт в другую ячейку, то изменится и микро-, и макросостояние (рис. 2.9, *III* – состояние 3 возникло из состояния 2 после перехода частицы 4 из левой ячейки в правую).

Так как частицы газа находятся в непрерывном тепловом движении, переходят из ячейки в ячейку, то ясно, что микро- и макросостояния газа непрерывно изменяются. С одинаковой ли вероятностью реализуются различные микросостояния газа, скажем, микросостояния *I* – *III* и 3 – *III*, на рис. 2.9? Предполагается, что с одинаковой.

Каждое макросостояние реализуется весьма большим числом микросостояний. Одинаковым ли числом микросостояний реализуются различные макросостояния, например макросостояния *I* и 3, изображённые на рис. 2.10? Оказывается, что нет.

Пусть нас интересует макросостояние, при котором в первой ячейке находится N_1 частиц, во второй – N_2 , в m -й N_m . Подсчитаем число микросостояний, посредством которых осуществляется это макросостояние.

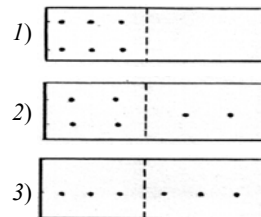


Рис. 2.10

Интересующее нас макросостояние не изменится, если поменять местами все без исключения частицы. Число таких перестановок равно $N!(N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N)$. Однако в $N!$ перестановок войдут $N_1!$ перестановок внутри первой ячейки, $N_2!$ перестановок внутри второй ячейки и т.д., которые, как мы знаем, не дают новых микросостояний. Поэтому, чтобы найти число перестановок только между ячейками, нужно полное число перестановок $N!$ разделить на число перестановок внутри первой ячейки $N_1!$, на число перестановок внутри второй ячейки $N_2!$ и т.д., т.е.

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_m!}$$

*Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью W этого макросостояния.**

Таким образом, термодинамическая вероятность макросостояния при котором в первой ячейке оказывается N_1 частиц, во второй – N_2 , в m -й – N_m , равна

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_m!} = W. \quad (2.7.1)$$

Из (2.7.1) видно, что разные макросостояния имеют различную термодинамическую вероятность. Можно убедиться в том (найдя максимум функции (2.7.1)), что максимальная термодинамическая вероятность соответствует равновесному макросостоянию, для которого $N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_m$ (если размер ячеек одинаковы).

Найдём термодинамические вероятности макросостояний, изображённых на рис. 2.10:

$$1) W_1 = \frac{6!}{6!0!} = 1 \text{ (по определению } 0! = 1);$$

$$2) W_2 = \frac{6!}{4!2!} = 15;$$

$$3) W_{\max} = \frac{6!}{3!3!} = 20.$$

* Более точное определение того, что подразумевается в общем случае под «ячейкой», «микросостоянием», «термодинамической вероятностью» даётся в курсах статистической физики. Термодинамическая вероятность отличается от математической вероятности. Первая – огромное целое число; вторая – дробное число, не превышающее единицы. В дальнейшем математическая вероятность будет называться просто вероятностью.

Из полученных цифр видно, что даже в случае небольшого числа частиц термодинамическая вероятность макросостояния, при котором частицы распределены по пространственным ячейкам равномерно (равновесное состояние), значительно больше термодинамической вероятности макросостояний, при которых частицы распределены неравномерно (неравновесные состояния). Чем больше число частиц в системе N , тем больше термодинамическая вероятность равновесного состояния.

Термодинамическая вероятность позволяет предсказать возможные направления изменения состояния системы при самопроизвольных процессах. Пусть рассматриваемая нами система из шести частиц в данный момент времени находится в макросостоянии 1 (рис. 2.10). В каких состояниях она будет находиться в последующем? Возможно в этом же состоянии 1, но более вероятно – в состоянии 2 и ещё более вероятно – в состоянии 3 (так как $W_{\max} > W_2 > W_1$).

Иными словами, в системе вероятнее всего будет развиваться процесс, сопровождающийся *возрастанием термодинамической вероятности*.

Пусть система находится в состоянии 3. В каких состояниях она будет пребывать в дальнейшем? Вероятнее всего, в этом же состоянии 3. Но не исключено, что она самопроизвольно перейдёт в состояние 2 и даже в состояние 1. Правда, такие переходы сопровождающиеся *уменьшением термодинамической вероятности*, случаются чрезвычайно редко (практически почти никогда), особенно когда велико число частиц. Но в принципе они возможны.

Таким образом, в замкнутых системах равновесное макросостояние осуществляется неизмеримо большим числом способов, чем состояние неравновесное. Переход из неравновесных состояний в равновесное (необратимый процесс) есть переход из состояний с термодинамической вероятностью меньшей, чем максимальная, в состояние с максимальной термодинамической вероятностью. Такой переход осуществляется с наибольшей вероятностью. Вместе с тем принципиально возможен самопроизвольный переход системы из равновесного состояния в неравновесное или из некоторого неравновесного состояния в ещё более неравновесное. Вероятность такого перехода невообразимо мала, но то, что она отлична от нуля, означает, что необратимыми следует называть такие процессы, обратные которым невозможны абсолютно, а только крайне мало вероятны.

Отметим особенности термодинамической вероятности:

- 1) W – однозначная функция состояния системы;
- 2) в равновесном состоянии W максимальна;
- 3) если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением W является её возрастание;

4) W – величина *мультипликативная*: W системы, состоящей из n независимых частей равна произведению вероятностей состояния этих частей (теорема умножения вероятностей):

$$W = W_1 W_2 \dots W_n.$$

Поясним это утверждение. Подсчитаем число микросостояний, посредством которых может быть реализовано макросостояние составной системы, состоящей из двух подсистем находящихся в макросостояниях с вероятностями W_1 и W_2 . Очевидно, взяв с одним из W_1 микросостояний первой подсистемы любое из W_2 микросостояний второй подсистемы, мы получим одно из микросостояний всей системы. Но с каждым микросостоянием первой подсистемы можно взять W_2 микросостояний второй подсистемы, поэтому общее число микросостояний, соответствующих одному и тому же микросостоянию всей системы, равно

$$W = W_1 W_2 + W_1 W_2 + \dots + W_1 W_2 = W_1 W_2.$$

2.8. ЭНТРОПИЯ

Термодинамическая вероятность, не будучи величиной аддитивной, весьма неудобна в обращении. Больцман Л. ввёл в рассмотрение физическую величину S , называемую энтропией, которая связана с термодинамической вероятностью W соотношением

$$S = k \ln W, \quad (2.8.1)$$

где k – постоянная Больцмана*.

Энтропия – скалярная физическая величина, характеризующая макросостояние термодинамической системы и численно равная постоянной Больцмана, умноженной на логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

Так как энтропия непосредственно связана с термодинамической вероятностью, то её свойства определяются свойствами термодинамической вероятности:

- 1) энтропия – однозначная функция состояния;
- 2) в равновесном состоянии энтропия максимальна;
- 3) если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением энтропии является её возрастание;

* Правильнее было бы сказать, что Больцман нашёл связь между термодинамической вероятностью и энтропией, т.е. дал статистическое определение энтропии. Феноменологическое же, т.е. не связанное со статистикой, определение энтропии было дано ранее Р. Клаузиусом.

4) энтропия – величина аддитивная: энтропия системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна сумме энтропий этих частей:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \ln(W_1 W_2 \dots W_n) = \\ &= k \ln W_1 + k \ln W_2 + \dots + k \ln W_n = S_1 + S_2 + \dots + S_n. \end{aligned}$$

Феноменологическое определение энтропии связано с понятием обратимого процесса. Прежде чем сформулировать это определение, найдём связь между приращением энтропии системы и количеством сообщённого ей тепла. Проще всего это сделать на примере идеального газа. Пусть один моль идеального газа изотермически, следовательно, обратимо, расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 . Термодинамические вероятности и энтропии исходного и конечного состояний газа обозначим соответственно через $W_{1\max}$ и $S_{1\max}$; $W_{2\max}$ и $S_{2\max}$ (индекс «max» означает, что как исходное, так и конечное состояния являются равновесными). По Больцману

$$\begin{aligned} S_{1\max} &= k \ln W_{1\max} ; \\ S_{2\max} &= k \ln W_{2\max} . \end{aligned}$$

В процессе расширения газа его энтропия получает приращение ΔS :

$$\Delta S = S_{2\max} - S_{1\max} = k \ln W_{2\max} - k \ln W_{1\max} = k \ln \frac{W_{2\max}}{W_{1\max}} . \quad (2.8.2)$$

Можно доказать, что при изотермическом изменении объёма одного моля идеального газа максимальная термодинамическая вероятность изменяется в $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0}$ раз:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0} = \frac{W_{2\max}}{W_{1\max}} , \quad (2.8.3)$$

где V_1 и V_2 – начальный и конечный объёмы газа; N_0 – число Авогадро.

Подставим (2.8.3) в выражение для приращения энтропии (2.8.2):

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_0} = k N_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad (2.8.4)$$

где $kN_0 = R$ – универсальная газовая постоянная.

Выразим $\ln \frac{V_2}{V_1}$, воспользовавшись первым началом термодинамики:

$$Q_{12\text{обр}} = \Delta U + A_{12\text{обр}} . \quad (2.8.5)$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменится: $\Delta U = 0$. Следовательно,

$$Q_{12\text{обр}} = A_{12\text{обр}}. \quad (2.8.6)$$

Работа, совершаемая газом при обратимом (равновесном) расширении, равна

$$A_{12\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

где p – давление газа.

Давление p найдём из уравнения состояния $p = \frac{RT}{V}$.

Подставив это выражение в формулу для работы, найдём

$$A_{12\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, имеем

$$Q_{12\text{обр}} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

откуда
$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q_{12\text{обр}}}{T},$$

Подставив это выражение в (2.8.4), получим

$$\Delta S = \frac{Q_{12\text{обр}}}{T}. \quad (2.8.7)$$

Если процесс связан с малым обратимым изменением состояния, то

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (2.8.8)$$

Величина, численно равная отношению количества тепла $\delta Q_{\text{обр}}$, полученного системой в изотермическом процессе, к температуре процесса T , называется приведённым количеством тепла (приведённой теплотой).

Соотношение $dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ справедливо для любого обратимого процесса, протекающего в любой термодинамической системе.

Конечное приращение энтропии при произвольном обратимом процессе равно

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (2.8.9)$$

где цифры 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояния системы.

Величина $\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ – интегральное выражение для приведённого

тепла. Можно доказать, что интеграл этот, а следовательно, и величина ΔS не зависят от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Соотношение (2.8.9) – феноменологическое определение энтропии: *энтропия – скалярная физическая величина, характеризующая состояние термодинамической системы, приращение которой при обратимом процессе равно количеству приведённого тепла, полученному системой в этом процессе.*

2.9. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Исторически второе начало термодинамики было открыто и сформулировано в связи с проблемой усовершенствования тепловых машин. Оно явилось обобщением опыта и первоначально носило чисто феноменологический характер. В последующем оно получило более глубокую статистическую трактовку. Формулировок второго начала, как феноменологических, так и статистических, несколько. Рассмотрим некоторые из них.

I. Феноменологические формулировки второго начала

В формулировке Планка содержится указание на принципиальные особенности работы тепловых машин.

Тепловая машина – устройство, предназначенное для превращения внутренней энергии одних тел в механическую энергию других тел.

Во всякой тепловой машине имеется источник тепла – нагреватель (рис. 2.11). Рабочее тело (пар, газ) получает от нагревателя некоторое количество тепла Q_n и за счёт этого тепла совершает работу A . По завершении работы не превратившееся в механическую энергию тепло Q_x переда-

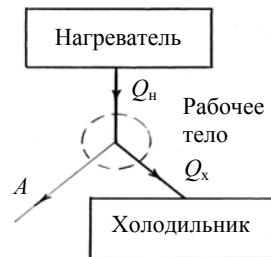


Рис. 2.11

ётся в холодильник и, таким образом, остаётся неиспользованным. Можно ли обойтись без холодильника, можно ли внутреннюю энергию рабочего тела полностью превратить в механическую энергию?

Второе начало термодинамики, опираясь на опыт, отвечает на этот вопрос отрицательно.

Невозможен периодический процесс, единственным и конечным результатом которого было бы превращение внутренней энергии в механическую (тепла в работу), или, невозможен перпетуум – мобиле (вечный двигатель) второго рода, т.е. устройство, которое бы превращало тепло в работу полностью

Клаузиус Р. сформулировал второе начало термодинамики следующим образом: *невозможен процесс, единственным и конечным результатом которого была бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*

Второе начало термодинамики можно сформулировать также как закон возрастания энтропии в замкнутых и теплоизолированных (адиабатических замкнутых) системах.

Энтропия замкнутой, а также теплоизолированной термодинамической системы возрастает, если в системе развивается необратимый процесс, и остаётся неизменной, если система находится в равновесии или в ней происходит обратимый процесс:

$$\Delta S = 0; \quad (2.9.1)$$

$$dS \geq 0, \quad (2.9.2)$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак неравенства – к необратимому.

Закон постоянства энтропии при обратимых процессах, протекающих в замкнутых или хотя бы теплоизолированных системах, непосредственно вытекает из определения энтропии (2.8.8). Подставив в (2.8.8) $\delta Q_{\text{обр}} = 0$, получим

$$\begin{aligned} dS &= 0; \\ S &= \text{const}. \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

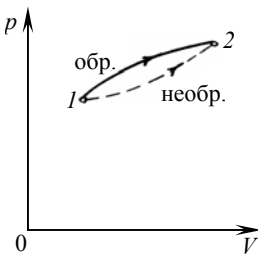


Рис. 2.12

Для нахождения приращения энтропии при необратимом процессе рассмотрим обратимое и необратимое расширение системы от равновесного состояния 1 до равновесного состояния 2 (рис. 2.12).

Запишем первое начало термодинамики для этих переходов:

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \delta A_{\text{обр}};$$

$$\delta Q_{\text{необр}} = dU + \delta A_{\text{необр}}.$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\delta Q_{\text{обр}} - \delta Q_{\text{необр}} = \delta A_{\text{обр}} - \delta A_{\text{необр}}$$

(изменение внутренней энергии как функции состояния не зависит от пути перехода и, следовательно, в обоих случаях одинаково).

Так как $\delta A_{\text{обр}} > \delta A_{\text{необр}}$, то и $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$, но $\delta Q_{\text{обр}} = TdS$. Тогда $TdS > Q_{\text{необр}} \delta$, откуда

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Если система замкнута или теплоизолирована, то $\delta Q_{\text{обр}} = 0$ и, следовательно,

$$dS > 0. \quad (2.9.4)$$

Замечание. Приведённые здесь рассуждения не следует рассматривать как «доказательство» закона возрастания энтропии. Закон возрастания энтропии – закон природы, обобщение опыта, он не вытекает из каких-либо других более общих закономерностей и поэтому «не выводится». Рассмотренные нами рассуждения основываются на неравенстве $\delta A_{\text{обр}} > \delta A_{\text{необр}}$. Но это соотношение уже само по себе является формулировкой второго начала термодинамики. Все рассуждения следует рассматривать просто как логический переход от одной формулировки второго начала к эквивалентной другой.

Возрастание энтропии происходит до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. Дальнейшее изменение состояния невозможно без внешнего воздействия. Равновесное состояние соответствует максимуму энтропии.

II. Статистические формулировки второго начала

Всякая система, предоставленная самой себе, стремится перейти в наиболее вероятное макросостояние.

Процессы, развивающиеся в замкнутых системах, необратимы не в абсолютном смысле, а в том смысле, что их развитие в прямом направлении происходит с подавляющей вероятностью, а в обратном хотя и возможно, но весьма маловероятно.

Наиболее вероятным ходом изменения энтропии замкнутой или теплоизолированной неравновесной системы является её возрастание.

Мы видим, что статистические формулировки второго начала термодинамики менее категоричны, они придают этому закону не достоверный, а только вероятностный смысл.

Статистический смысл второго начала состоит в том, что этот закон не только не исключает, а наоборот, предусматривает возможность таких самопроизвольных процессов, в ходе которых система перехо-

дит из более вероятных состояний в состояния менее вероятные, процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии.

Ещё раз обратимся к примеру расширения газов в пустоту. С феноменологической точки зрения самопроизвольное расширение газа, сопровождающееся возрастанием его энтропии, происходит с абсолютной необходимостью. Со статистической точки зрения поведение газа является лишь наиболее вероятным, но не единственно возможным. Не исключено, что газ самопроизвольно будет не расширяться, а сжиматься. Но вероятность такого самопроизвольного сжатия газа как целого, вероятность значительного уменьшения его энтропии исчезающее мала по сравнению с вероятностью самопроизвольного расширения. Поэтому на практике за любые реальные промежутки времени будет наблюдаться расширение газа.

Существуют самопроизвольные процессы, сопровождающиеся небольшим изменением энтропии. Это – флуктуации. Они имеют место в любых системах – как в равновесных, так и в неравновесных. В равновесных системах флуктуации – это отклонения, возникающие в микроскопических областях системы, например, от равномерного распределения частиц по объёму (флуктуации плотности), от равномерного распределения по направлениям движения (броуновское движение) и т.д. При наличии флуктуаций система отклонена, хотя и незначительно, от состояния равновесия и её энтропия отличается от максимальной.

Обнаружение флуктуаций на опыте явилось наиболее убедительным доказательством вероятностного хода изменения энтропии, статистического характера второго начала термодинамики.

Второе начало термодинамики справедливо только для систем замкнутых или, по крайней мере, теплоизолированных. Энтропия незамкнутых систем, произвольным образом обменивающихся энергией с внешними телами, может и увеличиваться, и уменьшаться, и оставаться неизменной – все зависит от характера взаимодействия системы с внешними телами.

Если термодинамическая система обменивается теплом с внешними телами, то

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS. \quad (2.9.5)$$

Это соотношение следует понимать так: если переход системы из состояния 1 в состояние 2 осуществляется обратимо, приведённое тепло, полученное при этом системой, в точности равно приращению энтропии; если этот переход осуществляется необратимо, то приведённое тепло меньше приращения энтропии (приращение же энтропии как функции состояния в обоих случаях одинаково).

Из (2.9.5) следует $TdS \geq \delta Q$.

По первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$. Тогда

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (2.9.6)$$

Это выражение объединяет закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) с законом изменения энтропии и называется соответственно основным термодинамическим равенством и основным термодинамическим неравенством Клаузиуса.

В заключение – о границах применимости второго начала термодинамики.

Клаузиус Р., экстраполировав второе начало термодинамики на вселенную в целом, выдвинул идею о «тепловой смерти» Вселенной – о неизбежности повсеместного выравнивания температур и постепенного прекращения всех форм движения материй, кроме тепловой.

Теория «тепловой смерти» подверглась резкой критики.

Одной из первых попыток уйти от «тепловой смерти», оставаясь в рамках термодинамики, была флуктуационная гипотеза Больцмана. Согласно этой гипотезе в некоторых частях Вселенной могут возникать гигантские флуктуации материи и энергии. Благодаря этим флуктуациям Вселенная никогда не придёт в состояние полного термодинамического равновесия.

Второе начало термодинамики выведено из опыта в ограниченной части Вселенной для систем, несоизмеримых с Вселенной, поэтому нет никаких оснований распространять его на всю Вселенную. Нет сомнения в том, что законы эволюции Вселенной иные, нежели законы развития пространственно ограниченных макроскопических систем. Доказательством этого служит хотя бы тот факт, что во Вселенной происходят такие процессы, каких нет на Земле, например концентрирование материй и энергий (при образовании туманностей). Идея «тепловой смерти» тем более не состоятельна, что до сих пор нельзя считать решённым вопрос о том, замкнута или не замкнута Вселенная, конечна она или бесконечна.

Второе начало термодинамики неприменимо не только к объектам космического масштаба, но к системам, состоящим из небольшого числа частиц, поскольку для таких систем не существует различия между работой и теплопередачей и, следовательно, теряет свой смысл типичные термодинамические понятия энтропии, макросостояния, необратимого процесса и др.

Неправомерно применение понятия энтропии и к чисто механическому движению макроскопических систем. Энтропия характеризует степень упорядоченности частиц системы, она – функция *термодинамического*, но не механического состояния. Наличие упорядоченного механического движения ещё ничего не говорит о термодинамическом состоянии. Любое макроскопическое тело может пребывать в одном и

том же механическом состоянии, но в совершенно разных термодинамических состояниях. Сравните, к примеру, термодинамические состояния вращающегося со скоростью ω тела в двух случаях: когда температура его T_1 и когда T_2 ($T_1 \neq T_2$). Ясно, что энтропия этих двух состояний *разная*.

2.10. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРВОГО И ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К НЕКОТОРЫМ ФИЗИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ

А. Изопроцессы в идеальных газах.

При любом из изопроцессов идеальный газ взаимодействует с внешней средой и, следовательно, обменивается с ней энергией.

Все изопроцессы будем рассматривать по единой схеме.

1. Определение процесса.
2. Выражение первого начала термодинамики.
3. Выражение для молярной теплоёмкости.
4. Выражение для работы.
5. Выражение для приращения энтропии.
6. Уравнение процесса.
7. График процесса.

Будем полагать, что при всех изопроцессах масса газа не изменяется.

1. Изохорический процесс.

1. Изохорический процесс – процесс, протекающий при неизменном объёме: $V = \text{const}$, $dV = 0$.

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU, \quad (2.10.1)$$

так как $\delta A = pdV = 0$.

Обмен энергией между газом и внешней средой при изохорическом процессе происходит только в форме теплопередачи. Подводимое к газу тепло затрачивается только на изменение внутренней энергии газа.

3. Молярная теплоёмкость при постоянном объёме:

$$(C_V) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT};$$

$$\delta Q = dU, \quad U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT, \quad dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT.$$

Следовательно,

$$(C_V) = \frac{i}{2} R. \quad (2.10.2)$$

Молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме зависит только от числа степеней свободы молекул.

4. Работа газа при изохорическом процессе равна нулю:

$$\delta A = p dV = 0. \quad (2.10.3)$$

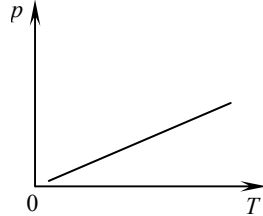


Рис. 2.13

5. Приращение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_V) \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.10.4)$$

При изохорическом нагревании энтропия идеального газа увеличивается.

6. Уравнение процесса – уравнение Шарля:

$$\frac{p}{T} = \text{const}. \quad (2.10.5)$$

7. График процесса изображён на рис. 2.13.

II. Изобарический процесс.

1. Изобарический процесс – процесс, протекающий при неизменном давлении: $p = \text{const}$, $dp = 0$.

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (2.10.6)$$

Обмен энергией при изобарическом процессе происходит и в форме работы, и в форме теплопередачи. Подводимое к газу тепло затрачивается на изменение внутренней энергии газа и на совершение им работы.

3. Молярная теплоёмкость при постоянном давлении:

$$(C_p) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT} = \frac{dU}{\frac{m}{M} dT} + \frac{p dV}{\frac{m}{M} dT}.$$

Из уравнения состояния $pV = \frac{m}{M} RT$ находим $p dV$:

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

Кроме того,
$$\frac{dU}{\frac{m}{M} dT} = (C_V).$$

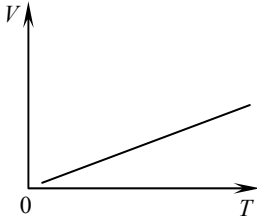


Рис. 2.14

Таким образом,

$$(C_p) = (C_v) + R. \quad (2.10.7)$$

или
$$(C_p) = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (2.10.8)$$

Молярная теплоёмкость при постоянном давлении больше молярной теплоёмкости при постоянном объёме в $\frac{i+2}{i}$ раз. Уравнение (2.10.7) называется *уравнением Майера*.

4. Работа газа при изобарическом процессе:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (2.10.9)$$

5. Приращение энтропии: $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$, но $\delta Q = (C_p) \frac{m}{M} dT$. Следовательно,

$$\Delta S = (C_p) \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (C_p) \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.10.10)$$

6. Уравнение процесса – уравнение *Гей-Люссака*:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (2.10.11)$$

7. График процесса изображён на рис. 2.14.

III. Изотермический процесс.

1. Изотермический процесс – процесс, протекающий при неизменной температуре: $T = \text{const}$, $dT = 0$.

Изотермический процесс возможен только при наличии идеального теплового контакта между газом и окружающей средой.

2. Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = p dV. \quad (2.10.12)$$

При изотермическом процессе газ обменивается энергией с внешней средой и в форме теплопередачи, и в форме работы. Подводимое к газу тепло затрачивается только на совершение работы.

3. Теплоёмкость при изотермическом процессе равна

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \pm\infty. \quad (2.10.13)$$

4. Работа газа при изотермическом изменении объёма равна

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.10.14)$$

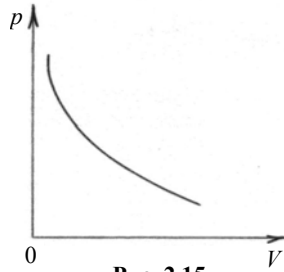


Рис. 2.15

5. Приращение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.10.15)$$

6. Уравнение состояния – *уравнение Бойля-Мариотта*:

$$pV = \text{const}. \quad (2.10.16)$$

7. График процесса изображён на рис. 2.15.

IV. *Адиабатический процесс.*

1. Адиабатический процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой:

$$\delta Q = 0.$$

Адиабатический процесс может быть равновесным и неравновесным. Условия осуществления равновесного адиабатического процесса – идеальная тепловая изоляция системы и бесконечно малая скорость. В дальнейшем речь пойдёт только о равновесном адиабатическом процессе.

2. Первое начало термодинамики для адиабатического процесса:

$$dU + pdV = 0$$

или

$$pdV = -dU. \quad (2.10.17)$$

При адиабатическом процессе, идеальный газ совершает работу только за счёт своей внутренней энергии.

3. Молярная теплоёмкость:

$$(C_S) = \frac{\delta Q}{\frac{m}{M} dT} = 0, \quad (2.10.18)$$

так как $\delta Q = 0$.

4. Работа газа при адиабатическом процессе:

$$A_{12} = -\Delta U = -(U_2 - U_1) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_1 - T_2). \quad (2.10.19)$$

Если $A_{12} > 0$ (газ расширяется), то температура газа понижается.

Обозначим $\gamma = \frac{(C_p)}{(C_v)} = \frac{i+2}{i} = 1 + \frac{2}{i}$, откуда $\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1}$. Подставим это выражение в (2.10.19) и учтём, что

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

получим

$$A_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (2.10.20)$$

5. При адиабатическом процессе $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$ ($\delta Q = 0$), следовательно, $S = \text{const}$. Равновесный (обратимый) адиабатический процесс – изэнтропийный процесс.

6. Выведем уравнение адиабатического процесса. По первому началу термодинамики

$$dU + pdV = 0. \quad (2.10.21)$$

$$dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{M} (C_v) dT.$$

Из уравнения состояния идеального газа $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$. Подставим выражения для dU и p в (2.10.21) и произведём сокращение на $\frac{m}{M}$:

$$(C_v) dT + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Преобразуем это выражение следующим образом:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R dV}{(C_v) V} = 0.$$

Проинтегрируем: $\ln T + \frac{R}{(C_v)} \ln V = \text{const}$, но

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

Тогда

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

После потенцирования получим

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}_1. \quad (2.10.22)$$

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, уравнения адиабаты можно получить в переменных p и V или p и T .

Действительно, подставив в (2.10.22) $T = \frac{M}{m} \frac{pV}{R}$, получим

$$\frac{pVV^{\gamma-1}M}{Rm} = \text{const}_1 \quad \text{или} \quad pV^\gamma = \text{const}_2, \quad (2.10.23)$$

где $\text{const}_2 = \frac{m}{M} R \text{const}_1$.

Подставив в (2.10.23) $V = \frac{RTm}{pM}$, получим

$$p \left(\frac{RTm}{pM} \right)^\gamma = \text{const}_2 \quad \text{или} \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}_3, \quad (2.10.24)$$

где $\text{const}_3 = \left(\frac{M}{mR} \right)^\gamma \text{const}_2$.

Уравнение (2.10.23) называется *уравнением Пуассона*.

Б. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно.

Диаграмма цикла Карно состоит из четырёх ветвей: двух изотерм и двух адиабат (рис. 2.16).

Ветвь 1–2 – *изотермическое расширение* при температуре нагревателя T_n . Рабочее тело получает от нагревателя тепло Q_n и совершает работу A_{12} (отдаёт энергию окружающим телам; стрелками на рис. 2.16 показано, в каком направлении течёт энергия: если стрелка направлена внутрь диаграммы – рабочее тело *получает* энергию; если стрелка направлена за пределы диаграммы – рабочее тело *отдаёт* энергию).

Ветвь 2–3 – *адиабатическое расширение*. Рабочее тело совершает работу A_{23} . Температура рабочего тела понижается до температуры холодильника T_x .

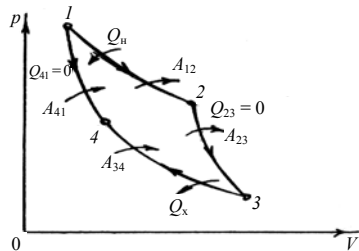


Рис. 2.16

Ветвь 3–4 – *изотермическое сжатие* при температуре холодильника T_x . Рабочее тело отдаёт холодильнику тепло Q_x и совершает работу A_{34} .

Ветвь 4 – 1 – *адиабатическое сжатие*. Рабочее тело совершает работу A_{41} и возвращается в исходное состояние. Так как по завершении цикла рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, то изменение его внутренней энергии равно нулю: $\Delta U = 0$. Следовательно, работу A (она складывается из алгебраической суммы работ A_{12} , A_{23} , A_{34} , A_{41}) рабочее тело совершает за счёт подведённого к нему тепла Q :

$$A = Q, \quad (2.10.25)$$

где $Q = Q_H - Q_x$ (по правилу знаков отданное рабочим телом тепло считаем отрицательным).

Коэффициентом полезного действия тепловой машины называется величина, равная отношению работы, совершённой машиной за цикл, к количеству тепла, полученному ею за этот цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = 1 - \frac{Q_x}{Q_H}. \quad (2.10.26)$$

Выразим к.п.д. цикла Карно через температуры нагревателя T_H и холодильника T_x . Воспользуемся вторым началом термодинамики. Будем считать, что в рассматриваемую нами систему входят нагреватель, рабочее тело и холодильник, т.е. только тепловая машина. Так как машина теплоизолирована (обмен энергией между нею и внешними телами происходит только в форме работы) и все происходящие в ней процессы обратимы, то приращение энтропии этой системы, складывающееся из приращений энтропии нагревателя ΔS_H , рабочего тела $\Delta S_{\text{раб. тела}}$ и холодильника ΔS_x , равно нулю:

$$\Delta S_H + \Delta S_{\text{раб. тела}} + \Delta S_x = 0.$$

В соответствии с определением энтропии имеем

$$\Delta S_H = -\frac{Q_H}{T_H}; \quad \Delta S_{\text{раб. тела}} = 0$$

(рабочее тело возвращается в исходное состояние, и его энтропия принимает первоначальное значение),

$$\Delta S_x = \frac{Q_x}{T_x}.$$

Таким образом,

$$-\frac{Q_{\text{н}}}{T_{\text{н}}} + \frac{Q_{\text{х}}}{T_{\text{х}}} = 0,$$

откуда

$$\frac{Q_{\text{х}}}{Q_{\text{н}}} = \frac{T_{\text{х}}}{T_{\text{н}}}.$$

Подставив это выражение в формулу (2.10.26), получим

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{х}}}{T_{\text{н}}}. \quad (2.10.27)$$

Из этой формулы видно, что к.п.д. тепловой машины тем больше, чем ниже температура холодильника и чем выше температура нагревателя.

Замечания. 1. В термодинамике доказывается, что никакая другая обратимая машина, работающая между двумя источниками тепла, не может иметь к.п.д., больший, чем машина, работающая между этими же источниками по циклу Карно.

2. Формула (2.10.26), справедлива для любой машины – обратимой и необратимой, работающей как по циклу Карно, так и по любому другому циклу, формула же (2.10.27) справедлива только для обратимой машины, работающей по циклу Карно.

В. Изменение энтропии при плавлении и затвердевании кристаллических тел.

Плавление и затвердевание твёрдых тел, имеющих кристаллическую структуру, происходят при неизменной температуре ($T = \text{const}$). Если процесс идёт достаточно медленно, его можно считать практически обратимым. Приращение энтропии при этом равно

$$\Delta S = \int_1^2 \pm \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \pm \delta Q = \pm \frac{Q}{T},$$

но $Q = rm$, где r – удельная теплота плавления (кристаллизации); m – масса тела. Следовательно,

$$S_2 - S_1 = \pm \frac{rm}{T}. \quad (2.10.28)$$

Знак «+» относится к плавлению (тепло поглощается), знак «-» – к затвердению (тепло выделяется). При плавлении энтропия тела возрастает ($S_2 > S_1$), при кристаллизации – уменьшается ($S_2 < S_1$).

Термодинамический анализ свойств и поведения макроскопических систем, основанный на понятии энтропии, широко применяется на практике. Он позволяет заранее предсказать, возможен или не возможен тот или иной процесс. Если обнаруживается, что энтропия теплоизолированной системы в ходе рассматриваемого процесса возрастает, то такой процесс может развиваться самопроизвольно. Если энтропия уменьшается, то такой процесс не возможен. Течение химических реакций, фазовые превращения, работа электрохимических устройств, получение низких температур и т.д. – далеко не полный перечень проблем, решаемых термодинамическими методами.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Азот, занимающий при давлении $p = 10^5$ Па объём $V_1 = 10$ л, расширяется вдвое. Найти конечное давление и работу, совершённую газом при следующих процессах:

- а) изобарном;
- б) изотермическом;
- в) адиабатном.

Решение.

а) При изобарном процессе давление не изменяется, поэтому $p_2 = p_1 = 10^5$ Па. Работа при изобарном процессе

$$A_{1,2} = p_1(V_2 - V_1); \quad A_{1,2} = 10^5(2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-2}) = 10^3 \text{ Дж.}$$

б) При изотермическом процессе конечное давление

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2; \quad p_2 = 10^5 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2} = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Работа газа

$$A_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad A_{1,2} = 10^5 \cdot 10^{-2} \ln 2 = 690 \text{ Дж.}$$

в) При адиабатном процессе конечное давление

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

где $\gamma = C_p / C_V = (i + 2) / i$ – отношение молярных теплоёмкостей при постоянном давлении и объёме; i – число степеней свободы, для азота – двухатомного газа, оно равно пяти. Тогда

$$p_2 = 10^5 (1/2)^{1,4} = 0,38 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Работа, совершаемая газом при адиабатном расширении, равна убыли внутренней энергии:

$$A_{1,2} = -\Delta U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_1 - T_2).$$

Из уравнения Клапейрона – Менделеева, записанного для начального и конечного состояний, получим

$$\frac{m}{M} RT_1 = p_1 V_1, \quad \frac{m}{M} RT_2 = p_2 V_2.$$

Подставляя эти выражения в формулу работы, найдём

$$A_{1,2} = \frac{i}{2} (p_1 V_1 - p_2 V_2).$$

$$A_{1,2} = \frac{5}{2} (10^5 \cdot 10^{-2} - 0,38 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}) = 600 \text{ Дж}.$$

Пример 2. В баллоне ёмкостью 10 дм^3 содержится кислород при температуре $27 \text{ }^\circ\text{C}$ и под давлением $100 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Нагреваясь солнечными лучами, кислород получил 8350 Дж теплоты. Определить температуру и давление кислорода после нагревания.

Решение. Определим массу кислорода, содержащегося в баллоне, воспользовавшись уравнением состояния газа

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} RT_1,$$

откуда
$$m = \frac{p_1 V_1 M}{RT_1}.$$

Количество тепла, полученное газом при нагревании от солнечных лучей, определим как

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V m dT,$$

где $C_V = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$ – удельная теплоёмкость кислорода ($i = 5$) при постоянном объёме. Тогда

$$Q = \frac{i}{2} \frac{R}{M} \frac{p_1 V_1 M}{RT_1} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{i}{2} \frac{p_1 V_1}{T_1} (T_2 - T_1).$$

Из последнего выражения находим температуру газа после нагревания:

$$T_2 = \frac{2QT_1}{5p_1V_1} + T_1.$$

Так как нагревание кислорода происходит при постоянном объеме, то $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$, откуда давление после нагревания $p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1}$.

Подставляя числовые значения заданных величин и, выполняя решение, получим

$$T_2 = \frac{2 \cdot 8350 \cdot 300}{5 \cdot 10^7 \cdot 10^{-2}} + 300 = 310 \text{ К};$$

$$p_2 = 10^7 \frac{310}{300} = 1,03 \cdot 10^7 = 103 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Пример 3. Температура пара, поступающего в тепловую машину, $t_1 = 127 \text{ }^\circ\text{C}$; температура пара в конденсаторе $t_2 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. Определить теоретически максимальную работу при затрате количества теплоты $Q_1 = 4,2 \text{ кДж}$.

Решение. Известно, что максимальная работа, выполняемая тепловой машиной, будет только в том случае, если машина работает по обратимому циклу – циклу Карно. Коэффициент полезного действия η этого цикла

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

Коэффициент полезного действия любого теплового двигателя

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

где A – полезная работа, совершаемая двигателем; Q_1 – количество теплоты, полученное рабочим телом от нагревателя.

Очевидно, что сопоставление этих двух равенств позволит найти искомую работу. Приравнивая их правые части, получим

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

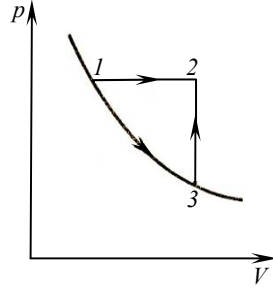
откуда

$$A = \frac{Q_1(T_1 - T_2)}{T_1}, \quad A = \frac{4,2 \cdot 10^3(400 - 300)}{400} = 1,05 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 1,05 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Кислород, масса которого $m = 200$ г, нагревают от температуры $t_1 = 27$ °С до $t_2 = 127$ °С. Найти изменение энтропии, если известно, что начальное и конечное давления одинаковы и близки к атмосферному.

Решение. Характер процесса нагрева неизвестен. Но изменение энтропии системы при переходе из одного состояния – 1 в другое – 2 определяется только параметрами этих состояний и не зависит от характера процесса.

На рисунке показаны два таких возможных процесса: первый – изобарное расширение 1–2; второй – изотермическое расширение 1–3 с последующим изохорным нагреванием 3–2.



Для процесса 1–2

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R \int_1^2 \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где $\delta Q_p = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R dT$.

Для процессов 1–3–2 изменение энтропии

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^3 \delta Q_T + \int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T},$$

где $\delta Q_T = \delta A = p dV$, $\delta Q_V = \frac{m}{M} C_V dT$.

С учётом этих замечаний и учитывая, что при изотермическом процессе $p = p_1 V_1 / V = mRT_1 / (MV)$, получим

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} R \int_1^3 \frac{dV}{V} + \frac{m}{M} C_V \int_3^2 \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_3}{V_1} + \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_3}.$$

Учитывая так же, что $T_3 = T_1$, $V_3 = V_2$ и $T_2 / T_1 = V_2 / V_1$, получим

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \frac{i+2}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1},$$

что в точности соответствует процессу 1–2.

Пример 5. Теплоизолированный сосуд очень малого объёма разделён на две равные части перегородкой с высокой теплопроводностью. В каждой части находится углекислый газ в количестве 10^{-8} моль. Температура газа в левой части сосуда $T_1 = 301$ К, в правой части – $T_2 = 300$ К. Пренебрегая теплоёмкостью сосуда, определить, во сколько раз возрастает вероятность состояния системы при выравнивании температур. Определить изменение вероятности при переходе теплоты от менее нагретой части газа к более нагретой. Газ считать идеальным.

Решение. В соответствии с определением энтропии по Больцману

$$S = k \ln W,$$

её изменение будет определяться по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1},$$

откуда
$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}}, \quad (1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность состояния – число, пропорциональное количеству тех физически различных *микросостояний* системы, которыми может быть реализовано данное *макросостояние*.

Для того чтобы найти изменение энтропии ΔS , следует рассмотреть квазистатический процесс, который может перевести систему из начального состояния в конечное.

Так как объём газа, находящегося в каждой части сосуда, остаётся постоянным, таким процессом может быть квазистатическое изохорное нагревание одной части газа и квазистатическое изохорное охлаждение другой части. Причём каждый из этих процессов должен происходить в результате теплообмена с внешней средой при нарушении теплоизоляции системы.

Если температура газа, находящегося, например, в левой части сосуда, изменяется от T_1 до T'_1 , а в правой части – от T_2 до T'_2 , то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T'_1} \frac{\delta Q_V}{T} + \int_{T_2}^{T'_2} \frac{\delta Q_V}{T}, \quad (2)$$

где $\delta Q_V = \frac{m}{M} C_V dT$ – количество теплоты полученное (или отданное) системой; $C_V = iR/2$ – молярная теплоёмкость при постоянном объёме (для углекислого газа $i = 6$).

Так как в действительности температура каждой части газа изменяется не в результате теплообмена с внешней средой, а в результате перехода теплоты от одной части газа к другой, то количество теплоты, отдаваемое одним газом, равно количеству теплоты, получаемому другим газом. При одинаковой массе газа в обеих частях сосуда изменение температуры также будет одинаковым. Если при теплообмене в левой части сосуда температура уменьшится так, что $T'_1 = T_1 - \Delta T$, то в правой части она увеличится и $T'_2 = T_2 + \Delta T$.

При выравнивании температур $T'_1 = T'_2$ и $\Delta T = (T_1 - T_2)/2$. Теперь, зная пределы изменения температуры, проведём интегрирование в выражении (2):

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \int_{T_1}^{T'_1} \frac{\delta Q_V}{T} + \int_{T_2}^{T'_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{mC_V}{M} \left(\int_{T_1}^{T_1 - \Delta T} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_2 + \Delta T} \frac{dT}{T} \right) = \\ &= \frac{mC_V}{M} \left[\ln \left(1 - \frac{\Delta T}{T_1} \right) + \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Delta T \ll T_2$, натуральные логарифмы разложим в степенной ряд и ограничимся только первыми членами. Тогда

$$\Delta S = \frac{mC_V \Delta T}{M} \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right), \quad (3)$$

где $Q_{12} = mC_V \Delta T / M_{12}$ – абсолютное значение количества теплоты, отданное одной и полученное второй частями газа.

Следовательно, выражение (3) может быть использовано для расчёта изменения энтропии не только при выравнивании температур, но и при любом теплообмене между газами, находящимися в разных частях сосуда. В этом случае могут изменяться как Q_{12} , так и знак перед скобкой. Например, если Q_{12} – количество теплоты, которое отдаёт менее нагретый газ, а получает более нагретый газ, то выражение, стоящее в скобках формулы (3), примет вид $1/T_1 - 1/T_2$.

При выравнивании температур $\Delta T = 0,5$ К, а количество теплоты

$$Q_{12} = mC_V \Delta T / M_{12} = 10^{-8} \frac{6 \cdot 8,3}{2} 0,5 = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ Дж.}$$

Тогда, в соответствии с (3)

$$\Delta S = Q_{12} (1/T_2 - 1/T_1) = 1,25 \cdot 10^{-7} (1/300 - 1/301) = 1,38 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/К.}$$

Согласно (1) изменение вероятности при переходе теплоты от более нагретого газа к менее нагретому будет равно

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{1,38 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-23}}} = e^{10^{11}}.$$

Изменение энтропии при переходе такого же количества теплоты от менее нагретого газа к газу более нагретому

$$\Delta S' = -1,38 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/К.}$$

Тогда изменение вероятности будет соответственно

$$\frac{W'_2}{W'_1} = e^{\frac{\Delta S'}{k}} = e^{-10^{11}} \approx 10^{-48}.$$

Полученный результат можно интерпретировать так: описанная в задаче система самопроизвольно переходит в состояние, при котором температуры газов будут равны практически всегда; переход теплоты от менее нагретого газа к более нагретому телу невозможен.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. В чём суть закона Больцмана равнораспределении энергии по степеням свободы молекул?
2. Почему колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергией, чем поступательная и вращательная?
3. Что такое внутренняя энергия идеального газа? В результате каких процессов может изменяться внутренняя энергия системы?
4. Что такое теплоёмкость газа? Какая из теплоёмкостей – C_V или C_p – больше и почему?
5. Чему равна работа изобарного расширения моля идеального газа при нагревании на 1 К?
6. Нагревается или охлаждается идеальный газ, если он расширяется при постоянном давлении?
7. Газ переходит из одного и того же начального состояния 1 в одно и то же конечное состояние 2 в результате: а) изобарного процесса; б) последовательных изотермического и изохорного процессов. Рассмотрите эти переходы графически. Одинаковы или различны в обоих случаях: 1) изменение внутренней энергии? 2) затраченное количество теплоты? 3) изменение энтропии?
8. Почему адиабата круче изотермы?

9. Чем отличаются обратимые и необратимые процессы? Почему все реальные процессы необратимы?

10. Дайте понятие энтропии (определение, размерность и математическое выражение энтропии для различных процессов).

11. В каком направлении может изменяться энтропия замкнутой системы? незамкнутой системы?

12. Изобразите в системе координат T, S изотермический и адиабатические процессы.

13. Представив цикл Карно на диаграмме p, V графически, укажите, какой площадью определяется: 1) работа, совершённая над газом; 2) работа, совершённая самим расширяющимся газом.

3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Явления переноса – кинетические процессы установления равновесия в системе. Все эти процессы необратимы и сопровождаются ростом энтропии. Их теория сложна. Наиболее доступно она выглядит для идеальных газов, когда они близки к состоянию равновесия. Эти случаи и будут рассмотрены ниже.

3.1. ДИФфуЗИЯ, ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

В отсутствие равновесия в газе всегда имеется пространственная неоднородность тех или иных его параметров – плотности, давления, температуры. Если такой газ предоставить самому себе, то хаотическое движение молекул постепенно выравнивает все эти неоднородности и газ придёт в состояние термодинамического равновесия.

Процессы выравнивания сопровождаются преимущественным, направленным переносом ряда физических величин – массы, энергии, импульса, электрического заряда и т.д. и поэтому называются явлениями переноса.

Замечание. Говоря о явлениях переноса, мы будем подразумевать, что выравнивание тех или иных физических величин происходит исключительно благодаря тепловому движению молекул, но не вследствие конвекции.

К явлениям переноса в газах относятся: диффузия, внутреннее трение (вязкость), теплопроводность.

Диффузия в газе – процесс перемешивания молекул, сопровождающийся переносом массы из мест с большей концентрацией данных молекул в места с меньшей концентрацией этих молекул. Различают взаимную диффузию, самодиффузию, термическую диффузию и т.д.

Взаимная диффузия – перемешивание газов, входящих в газовую смесь. Взаимная диффузия возникает при наличии неравномерного распределения молекул газов, входящих в смесь.

Самодиффузия – диффузия молекул некоторого газа в среде молекул этого же газа (например, диффузия радиоактивных атомов некоторого вещества в среде нерадиоактивных атомов этого вещества).

Термическая диффузия – диффузия, обусловленная различием температуры в разных частях однородного по составу газа.

Внутреннее трение (вязкость) в газе – взаимодействие между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Явление сопровождается переносом импульса направленного движения из более быстрых слоёв в более медленные. В результате этого переноса между соприкасающимися слоями возникают силы внутреннего трения, тормозящие движение быстрого слоя и ускоряющие движение медленного.

Теплопроводность – процесс выравнивания температуры газа, сопровождающийся направленным переносом тепла из более нагретых слоёв в менее нагретые.

Все явления переноса с математической точки зрения описываются одним и тем же уравнением.

Пусть некоторая скалярная физическая величина a распределена в пространстве неравномерно. Быстроту изменения этой величины по направлению характеризует градиент.

Градиент величины a – вектор, направленный в каждой точке пространства в сторону быстрого возрастания этой величины и численно равный изменению a на единицу длины этого направления.

Пусть r – направление быстрого возрастания величины a в данной точке. Тогда $\frac{da}{dr}$ есть модуль градиента a и одновременно проекция градиента на направление r . Расположим перпендикулярно к r элементарную площадку dS_{\perp} (рис. 3.1).

За время dt через эту площадку будет перенесена физическая величина dB , тем большая, чем больше dS_{\perp} , dt и градиент величины a в том месте, где находится площадка dS_{\perp} :

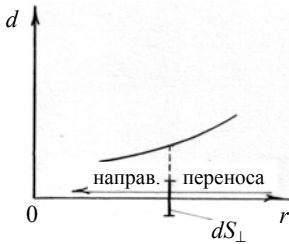


Рис. 3.1

$$dB = \alpha \left(-\frac{da}{dr} \right) dS_{\perp} dt, \quad (3.1.1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом переноса; $\frac{da}{dr}$ в этом выражении – проекция градиента a на направление r .

Знак «минус» означает, что направление возрастания a и направление переноса величины B противоположны: перенос всегда происходит *в сторону убыли величины a* .

Уравнением вида (3.1.1) описывается любое из явлений переноса в газах.

В процессе диффузии переносится масса, а изменяющейся величиной является парциальная плотность диффундирующего газа ρ (парциальная плотность – масса данного газа, заключённая в единице объёма газовой смеси). Следовательно, уравнение диффузии (закон Фика) запишется так:

$$dM = -D \frac{d\rho}{dr} dS_{\perp} dt, \quad (3.1.2)$$

где D – коэффициент диффузии; $\frac{d\rho}{dr}$ – проекция на ось r градиента парциальной плотности диффундирующего газа.

Уравнение самодиффузии выражается также формулой (3.1.2), только под D следует понимать коэффициент самодиффузии, а под $\frac{d\rho}{dr}$ – проекцию на ось r градиента плотности газа меченых молекул.

В процессе внутреннего трения переносится импульс направленного движения молекул, изменяющейся величиной является скорость направленного движения u :

$$dK = -\eta \frac{du}{dr} dS_{\perp} dt \quad (\text{уравнение Ньютона}), \quad (3.1.3)$$

где η – коэффициент внутреннего трения (коэффициент вязкости), $\frac{du}{dr}$ – проекция на ось r градиента скорости направленного движения молекул.

В процессе теплопроводности переносится тепло, изменяющейся величиной является температура T :

$$\delta Q = -\aleph \frac{dT}{dr} dS_{\perp} dt \quad (\text{уравнение Фурье}), \quad (3.1.4)$$

где \aleph – коэффициент теплопроводности, $\frac{dT}{dr}$ – проекция на ось r градиента температуры.

Уравнения (3.1.2) – (3.1.4) – дифференциальные.

Интегральные уравнения явлений переноса в общем случае сложны. Наиболее просто они выглядят, если:

1) имеющееся неравномерное распределение физических величин, определяющих перенос, остаётся неизменным, т.е. не зависит от времени, так что

$$\frac{dT}{dt} = 0, \frac{du}{dt} = 0, \frac{d\rho}{dt} = 0$$

(диффузия, теплопроводность, вязкость в этом случае называются стационарными);

2) физические величины, определяющие перенос, зависят только от одной координаты, например x , причём по линейному закону. В этом случае интегральные уравнения диффузии, внутреннего трения, вязкости выглядят так:

$$M = -D \frac{\Delta\rho}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t; \quad (3.1.5)$$

$$K = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t; \quad (3.1.6)$$

$$Q = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} S_{\perp} \Delta t; \quad (3.1.7)$$

где $\frac{\Delta\rho}{\Delta x}$, $\frac{\Delta u}{\Delta x}$, $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ – проекция на ось x градиентов ρ , u , T , выраженные через конечные разности; dS_{\perp} – площадь плоской поверхности, перпендикулярной к оси x ; Δt – конечный промежуток времени.

Выясним смысл коэффициентов переноса. Из (3.1.2) D численно равно

$$D = \frac{dM}{\left| \frac{d\rho}{dr} \right| dS_{\perp} dt}. \quad (3.1.8)$$

Коэффициент диффузии численно равен массе, перенесённой за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту плотности диффундирующего газа при единичном градиенте этой плотности. Аналогично определяется смысл коэффициента самодиффузии. Из (3.1.3)

$$\eta = \frac{dK}{\left| \frac{du}{dr} \right| dS_{\perp} dt}. \quad (3.1.9)$$

Коэффициент вязкости численно равен величине импульса направленного движения молекул, переносимому за единицу времени

через единичную площадку, перпендикулярную к направлению градиента скорости направленного движения, при единичном градиенте этой скорости. Из (3.1.4):

$$\kappa = \frac{dQ}{\left. \frac{dT}{dr} \right| dS_{\perp} dt}. \quad (3.1.10)$$

Коэффициент теплопроводности численно равен количеству тепла, перенесённому за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту температуры при единичном градиенте температуры.

Единицы измерения коэффициентов переноса в СИ:

- а) коэффициент диффузии и самодиффузии – $\text{м}^2 \cdot \text{с}$;
- б) коэффициент вязкости – $\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$;
- в) коэффициент теплопроводности – $\text{Дж} / (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$.

Найдём связь одного из коэффициентов переноса с величинами, характеризующими усреднённые свойства молекул. Проще всего это сделать для коэффициента самодиффузии.

Рассмотрим смесь обычных и меченых молекул одного и того же газа. Роль меченых молекул могут играть молекулы другого изотопа этого же газа. Как меченные, так и обычные молекулы имеют практически одну и ту же массу m , эффективное сечение σ , среднюю скорость теплового движения \bar{v} , среднюю длину свободного пробега, определяемую выражением

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

где n – сумма концентраций меченных n_1 и обычных n_2 молекул, и меченные и обычные молекулы сталкиваются как друг с другом, так и с молекулами другого сорта.

Пусть меченные и обычные молекулы распределены в смеси неравномерно, но давление и температура в смеси всюду одинаковы: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Эти условия означают, что сумма концентраций $n = n_1 + n_2$ компонент смеси в любом месте одна и та же и что отсутствует конвекция и термодиффузия

Выделим направление быстрого возрастания концентрации меченых молекул r и определим массу, переносимую мечеными молекулами через площадку dS_{\perp} , перпендикулярную к этому направлению, за время dt . Пусть зависимость концентраций меченых молекул

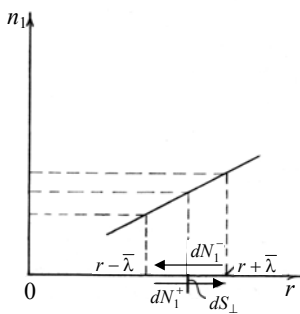


Рис. 3.2

кул от r такова, что на длине свободного пробега молекул она мало отличается от линейной (рис. 3.2). Через выделенную площадку за время dt пролетает dN_1^+ – меченых молекул в положительном направлении оси r и dN_1^- в отрицательном. Результирующая масса, перенесённая этими молекулами в направлении оси r , в соответствии с правилом знаков для dN_1^+ и dN_1^- равна

$$dM_1 = m(dN_1^+ - dN_1^-),$$

где m – масса одной молекулы (число молекул, пролетающих в положительном направлении оси r , считаем положительным, число молекул, пролетающих в отрицательном направлении оси r , – отрицательным).

При подсчёте dN_1^+ и dN_1^- будем полагать, что все меченые молекулы, пересекающие площадку dS_{\perp} , испытывают последнее столкновение на одном и том же расстоянии от площадки, равном средней длине свободного пробега $\bar{\lambda}$. Так как выравнивание концентраций происходит только в процессе столкновений, то можно считать, что концентрация меченых молекул на длине свободного пробега одна и та же. Таким образом, поток dN_1^+ определяется концентрацией меченых молекул на расстоянии $\bar{\lambda}$ слева от площадки, а поток dN_1^- – значением концентраций на расстоянии $\bar{\lambda}$ справа от площадки. Из рисунка 3.2 видно, что эти концентрации равны соответственно

$$n_1 - \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr} \quad \text{и} \quad n_1 + \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr},$$

где n_1 – значение концентрации молекул в том месте, где находится площадка dS_{\perp} .

Далее, в каждом из объёмов $\bar{\lambda}dS_{\perp}$ слева и справа от площадки меченые молекулы можно разбить на три группы, движущиеся вдоль трёх взаимно перпендикулярных направлений. В направлении к площадке движется 1/6 этих молекул. Следовательно,

$$dN_1^+ = 1/6\bar{v}(n_1 - \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr})dS_{\perp}dt,$$

$$dN_1^- = 1/6\bar{v}(n_1 + \bar{\lambda} \frac{dn_1}{dr})dS_{\perp}dt.$$

Результирующая масса, перенесённая через dS_{\perp} мечеными молекулами, равна

$$dM_1 = m(dN_1^+ - dN_1^-) = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}m \frac{dn_1}{dr} dS_{\perp}dt.$$

Так как $m = \text{const}$, её можно внести под знак производной:

$$m \frac{dn_1}{dr} = \frac{d(mn_1)}{dr},$$

но $mn_1 = \rho_1$ – плотность газа меченых молекул. Учитывая это, получим

$$dM_1 = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \frac{d\rho_1}{dr} dS_{\perp}dt. \quad (3.1.11)$$

Уравнение (3.1.11) совпадает с (3.1.2). Следовательно, коэффициент самодиффузии равен

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}. \quad (3.1.12)$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии идеального газа зависит от средней скорости теплового движения и средней длины свободного пробега молекул.

При взаимной диффузии коэффициент диффузии одного газа в другой выражается формулой, совпадающей с (3.1.12), если молекулы газов имеют одинаковые или почти одинаковые массы и эффективные сечения (например, смесь CO и N₂), а также когда концентрация примеси мала по сравнению с концентрацией основного газа. В остальных случаях коэффициент диффузии выражается более сложной формулой.

Коэффициенты вязкости и теплопроводности могут быть рассчитаны с помощью того же приёма, что и коэффициент самодиффузии.

Соответствующий расчёт показывает, что коэффициент вязкости идеального газа равен

$$\eta = D\rho = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho, \quad (3.1.13)$$

где D – коэффициент самодиффузии; ρ – плотность газа.

Коэффициент теплопроводности идеального газа равен

$$\bar{\kappa} = C_V \eta = \frac{1}{3} C_V \bar{v} \bar{\lambda} \rho, \quad (3.1.14)$$

где C_V – удельная теплоёмкость газа при постоянном объёме.

Рассмотрим, как зависят коэффициенты переноса в идеальных газах от давления и температуры. Из молекулярно-кинетической теории идеального газа известно, что средняя скорость теплового движения равна

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}},$$

– средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$;

– плотность $\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT}$;

– удельная теплоёмкость $C_V = \frac{iR}{2\mu}$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \bar{v} &\approx \sqrt{T}, \quad \bar{v} \neq f(p); \\ \bar{\lambda} &\neq f(T), \quad \bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}; \\ \rho &\neq f(T), \quad \rho \sim p; \\ C_V &\neq f(T), \quad C_V \neq f(p). \end{aligned}$$

В приведённой ниже таблице указано как коэффициенты переноса зависят от T и p .

Таблица

Коэффициент	$f(T)$	$f(p)$
$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$	$\sim \sqrt{T}$	$\sim \frac{1}{p}$
$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho$	$\sim \sqrt{T}$	не зависит
$\bar{\kappa} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho C_V$	$\sim \sqrt{T}$	не зависит

То, что коэффициенты вязкости и теплопроводности не зависят от давления, объясняется просто. Чем выше давление газа, тем больше его плотность и, следовательно, тем большее число молекул участвует в переносе импульса и энергии. Но каждая молекула при этом переносит присущие ей импульс и энергию на соответственно меньшее расстояние. В результате оба эффекта взаимно компенсируются.

Рассмотренная выше теория процессов переноса является весьма приближённой. Приближение основано на предположении, что, несмотря на неоднородное состояние газа, распределение молекул по скоростям в любом месте является равновесным, максвелловским. Также не учитывались силы межмолекулярного взаимодействия, тройные и более сложные столкновения.

Опыт показывает, что удовлетворительное согласие измеренных коэффициентов переноса с полученными теоретически наблюдается лишь при небольших градиентах величин, определяющих перенос, и в не слишком плотных и не слишком разреженных газах (в условиях вакуума формулы (3.1.12) – (3.1.14) вообще не применимы).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитать среднюю длину $\bar{\lambda}$ свободного пробега молекул азота, коэффициент диффузии и вязкость при давлении $p = 10^5$ Па и температуре $t = 17$ °С. Как изменятся найденные величины в результате двукратного увеличения объёма газа: а) при постоянном давлении; б) при постоянной температуре?

Эффективный диаметр молекул азота $d = 3,7 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Средняя длина свободного пробега λ и коэффициенты переноса могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$\bar{\lambda} = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 n); \quad (1)$$

$$D = \bar{\lambda} \bar{v} / 3; \quad (2)$$

$$\eta = \bar{\lambda} \bar{v} n m_0 / 3. \quad (3)$$

где \bar{v} – средняя скорость молекул; m_0 – масса одной молекулы; n – концентрация молекул, определяемая из основного уравнения молекулярно-кинетической теории идеального газа $p = nkT$. С учётом этого замечания

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290}{1,42 \cdot 3,14 \cdot (3,7 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^5} = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ м.} \quad (4)$$

Для расчёта коэффициента диффузии по формуле (2) воспользуемся полученным результатом (4), предварительно определив среднюю скорость

$$\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi\mu)} = \sqrt{8 \cdot 8,3 \cdot 290 / (3,14 \cdot 28 \cdot 10^{-3})} = 470 \text{ м/с.}$$

Тогда $D = 6,5 \cdot 10^{-8} \cdot 470 / 3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для расчёта η подставим в выражение (3) формулу (1):

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \bar{v} m_0,$$

где $m_0 = \mu / N_A$. Окончательно

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \bar{v} \frac{\mu}{N_A} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/(\text{м}\cdot\text{с}). \quad (5)$$

Как видно из выражения (1), длина свободного пробега зависит только от концентрации молекул. При двукратном увеличении объёма концентрация уменьшится вдвое. Следовательно, при любом процессе

$$\frac{\bar{\lambda}_2}{\bar{\lambda}_1} = 2.$$

Индексы 1 и 2 соответствуют состояниям до и после расширения газа.

В выражение коэффициента диффузии входит не только длина свободного пробега, но и средняя скорость. Следовательно,

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

При постоянном давлении объём прямо пропорционален термодинамической температуре: $T_2 / T_1 = V_2 / V_1 = 2$. Таким образом,

$$D_2 / D_1 = 2\sqrt{2}.$$

При постоянной температуре $D_2 / D_1 = \lambda_2 / \lambda_1 = 2$.

Вязкость, как видно из выражения (5), зависит только от скорости молекул, следовательно, и от температуры, т.е. $\eta_2 / \eta_1 = \sqrt{T_2 / T_1}$.

Это значит, что при постоянном давлении $\eta_2 / \eta_1 = \sqrt{2}$.

При постоянном давлении коэффициент η не изменяется.

Пример 2. Определить время подъёма движущихся с постоянной скоростью пузырьков воздуха со дна водоёма глубиной 1 м, если диаметры пузырьков соответственно равны 2 мм и 1 мм. Расширением пузырьков пренебречь.

Решение. Так как движение пузырька равномерное, то, очевидно, что сила сопротивления движению $6\pi\eta r v$ уравнивается подъёмной силой $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g$. Весом пузырька можно пренебречь, так как плотность воздуха во много раз меньше плотности воды.

Таким образом,

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g \quad \text{или} \quad 6\pi\eta r \frac{l}{t} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g ,$$

откуда

$$t = \frac{9\eta l}{2r^2 \rho_0 g} ,$$

где v – скорость движения пузырька; l – его путь; t – время его движения; η – коэффициент динамической вязкости; r – радиус пузырька; ρ_0 – плотность воды.

После подстановки данных и вычисления получим $t_1 = 0,821$ с, $t_2 = 3,28$ с.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. В чём сущность явлений переноса? Каковы они и при каких условиях возникают?
2. Объясните физическую сущность законов Фурье, Фика, Ньютона.
3. Зависит ли средняя длина свободного пробега от температуры газа? Почему?
4. Как изменится средняя длина свободного пробега молекул с увеличением давления?
5. Как объяснить физический смысл независимости динамической вязкости газов от их плотности?
6. Каков механизм теплопроводности ультраразреженных газов?
7. Применимо ли к разреженным газам уравнение состояния идеального газа?
8. В чём состоят трудности классической теории теплоёмкостей идеального газа?

4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Разреженные реальные газы при не слишком низких температурах с достаточной степенью точности подчиняются законам идеальных газов, в частности, закону Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT.$$

С повышением давления и понижением температуры реальные газы обнаруживают заметные отступления от законов идеальных газов. Ниже, в таблице, приведены полученные на опыте значения объёма V одного моля азота N_2 при различных давлениях p и температуре 273 К, а так же значения произведения pV при этой температуре.

Таблица

p , атм	V , см ³	pV , атм·см ³
1	22,41·10 ³	22,41·10 ³
100	240,00	24,00·10 ³
300	84,95	25,50·10 ³
500	62,35	31,13·10 ³
1000	46,10	46,10·10 ³

Из таблицы видно, что уже при давлении в 100 атм значение V отличается от теоретического более чем на 7%. С дальнейшим увеличением давления объём всё больше и больше отличается от вычисленного по формуле Менделеева – Клапейрона, так что при 1000 атм он более чем в два раза превосходит значения вычисленные по этой формуле. То же относится и к произведению pV , которое согласно уравнению Менделеева – Клапейрона должно оставаться постоянным.

Приведённые данные показывают, что при достаточно больших давлениях реальный газ сжимается значительно меньше, чем это ожидалось для идеального газа на основе уравнения Менделеева – Клапейрона.

Попытаемся в какой-то степени учесть взаимодействие молекул на расстоянии.

4.1. СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Атомы и молекулы вещества – сложные системы движущихся заряженных частиц, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания электрического происхождения.

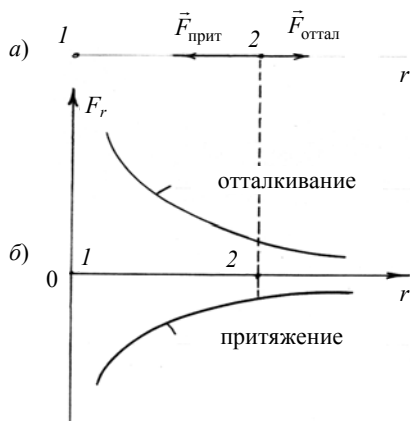


Рис. 4.1

Силы межмолекулярного взаимодействия – короткодействующие. Они становятся пренебрежённо малыми уже на расстояниях порядка трёх-четырёх диаметров молекулы, причём силы отталкивания убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения.

Рассмотрим две произвольные молекулы 1 и 2. Проведём через центры молекул ось r в направлении от первой молекулы ко второй (рис. 4.1, *a*) и спроектируем на эту ось силы $\vec{F}_{\text{прит}}$ и $\vec{F}_{\text{оттал}}$, действующие на молекулу 2. Проекция силы притяжения получается отрицательной, проекция силы отталкивания – положительная. На рисунке 4.1, *б* изображены графики зависимости этих проекций от расстояния между молекулами.

На рисунке 4.2, *a* изображён график проекций на ось r результирующей силы, действующей на молекулу 2. Как видно из графика, между молекулами на малых расстояниях (меньших некоторого характерного для данного типа молекул расстояния r_0) преобладают силы отталкивания, на больших (превышающих r_0) – силы притяжения; на расстоянии r_0 силы отталкивания и притяжения равны.

Силы межмолекулярного взаимодействия – консервативные силы. Эти силы обуславливают наличие взаимной потенциальной энергии, график которой для двух молекул представлен на рис. 4.2, *б* (график построен в предположении, что взаимная потенциальная энергия молекул, отстоящих друг от друга на бесконечно большом расстоянии, равна нулю). Расстоянию r_0 соответствует минимум потенциальной энергии и равновесное положение молекул.

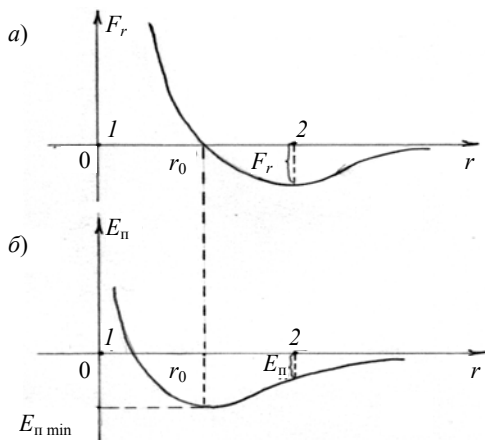


Рис. 4.2

На расстоянии r_0 друг от друга располагались бы молекулы в отсутствие теплового движения – при $T = 0$. Глубина потенциальной ямы $|E_{n \min}|$ определяет ту энергию (кинетическую), которую необходимо сообщить молекулам, находящимся в равновесии, чтобы они смогли удалиться друг от друга на бесконечно большое расстояние.

При $T \neq 0$ молекулы обладают и потенциальной, и кинетической энергией. Агрегатное состояние и характер теплового движения атомов и молекул вещества зависят от соотношения между средней кинетической энергией теплового движения \bar{E}_k и абсолютной величиной $E_{n \min}$.

1. $E_k \ll |E_{n \min}|$ (полная энергия взаимодействующих молекул отрицательна) – *твёрдое кристаллическое состояние*. Тепловое движение молекул проявляется в малых колебаниях около положений равновесия, амплитуда которых зависит от полной энергии. Обладая энергией E (рис. 4.3), молекулы не могут удалиться друг от друга на расстояние, большее r_2 , и сблизиться на расстояние, меньшее r_1 (удалившись друг от друга на расстояние r_2 , молекулы израсходуют весь запас кинетической энергии на работу против сил притяжения, сблизившись на расстояние r_1 , они отдадут эту энергию, совершая работу против сил отталкивания). Совокупность равновесных положений молекул (атомов, ионов) образуют кристаллическую решётку.

2. $E_k \gg |E_{n \min}|$ (полная энергия E положительна) – *газообразное состояние*. Кинетическая энергия теплового движения столь велика по сравнению с $|E_{n \min}|$, что её более чем достаточно для того, чтобы

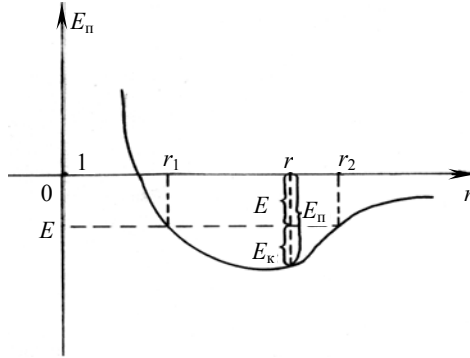


Рис. 4.3

разорвать связи между молекулами, перевести их в почти свободное состояние. Удаляясь друг от друга, молекулы легко преодолевают силы притяжения, благодаря чему газ всегда занимает весь предоставленный ему объём.

Рассмотрим процесс столкновения молекул. Полная энергия двух сталкивающихся молекул $E = E_k + E_n = \text{const}$. Если сближение начинается с расстояний $r > r_0$, то первоначально преобладают силы притяжения. Кинетическая энергия молекул растёт, потенциальная уменьшается (рис. 4.4).

На расстоянии r_0 кинетическая энергия достигает максимума, потенциальная – минимума. Продолжая движение, молекулы преодолевают силы отталкивания.

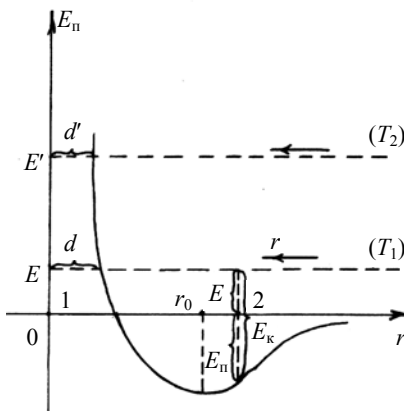


Рис. 4.4

В момент, когда вся кинетическая энергия превращается в потенциальную, молекулы сближаются на некоторое минимальное расстояние d (при температуре T_1), называемое эффективным диаметром молекул. После этого мгновения молекулы начинают удаляться друг от друга. Если сталкивающиеся молекулы обладают большим запасом полной энергии E' (при более высокой температуре T_2), то расстояние d' , на которое они сблизятся, будет ещё меньше. Таким образом, эффективный диаметр зависит от энергии молекул, а, следовательно, от температуры. С повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается.

4.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Чтобы получить уравнение состояния реального газа, необходимо внести в уравнение состояния идеального газа поправки на силы межмолекулярного взаимодействия.

Поправка на собственный объём молекул (учёт сил отталкивания).

В уравнении состояния идеального газа (для моля)

$$p(V) = RT$$

(V) есть объём пространства, доступный для движения всей совокупности молекул. В реальном газе этот объём меньше (V) на некоторую величину b (называемую недоступным объёмом), вследствие того, что молекулы имеют вполне определённый собственный объём. Для подсчёта этого недоступного объёма будем полагать, что имеют место только парные столкновения молекул (вероятность столкновения трёх и более молекул при обычных плотностях газов крайне мала). Сталкиваясь, две молекулы сближаются на расстояние d , равное эффективному диаметру (рис. 4.5).

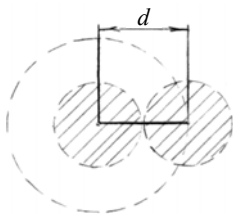


Рис. 4.5

Для центров обеих молекул недоступным является объём сферы радиуса d , т.е. объём, превышающий объём одной молекулы в восемь раз (объём недоступной сферы

$$V_{\text{сф}} = \frac{4}{3}\pi d^3, \text{ объём молекулы } V_{\text{мол}} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3,$$

$$\text{откуда } \frac{V_{\text{сф}}}{V_{\text{мол}}} = 8.$$

В расчёте на одну молекулу недоступным оказывается объём, равный учетверённому объёму одной молекулы; для всех молекул, имеющих в моле, – учетверённому собственному объёму молекул $(V)_{\text{собств}}$, т.е.

$$b = 4(V)_{\text{собств}} \quad (4.2.1)$$

Учёт размеров молекул означает, по существу учёт сил отталкивания. Поэтому в дальнейшем поправку на собственный объём молекул мы будем трактовать как поправку на силы отталкивания.

Таким образом, уравнение состояния, учитывающее силы отталкивания, для одного моля газа имеет вид

$$p[(V) - b] = RT. \quad (4.2.2)$$

Поправка на внутреннее давление (учёт сил притяжения). Силы притяжения, действующие между молекулами реального газа, ослабляют силу ударов молекул о стенки сосуда и тем самым уменьшают давление газа на стенки на некоторую величину p_i .

Давление в газе, обусловленное силами межмолекулярного притяжения, называется внутренним.

Полное давление в газе складывается из давления на газ стенок сосуда p и внутреннего давления p_i : $p + p_i$.

Оценим величину давления p_i . Результирующая сила, действующая на молекулу, находящуюся внутри газа, в среднем равна нулю. Результирующая сила, действующая на молекулу вблизи стенки сосуда, направлена внутрь газа (рис. 4.6).

Назовём сферой молекулярного действия сферу радиуса r , где r – расстояние, начиная с которого силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Выделим около стенки сосуда с газом два слоя толщиной, равной радиусу сферы молекулярного действия (рис. 4.7). Внутреннее давление обусловлено притяжением молекул слоя 1 молекулами слоя 2.

Опишем около произвольной молекулы слоя 1 сферу молекулярного действия (см. рис. 4.7). На эту молекулу со стороны молекул слоя 2, находящихся в заштрихованном шаровом сегменте, действует сила \vec{f}_i , направленная внутрь газа. Эта сила пропорциональна объёму сегмента и концентрации молекул в слое 2. Действие сил, подобных \vec{f}_i , испытывают все молекулы, находящиеся в слое 1.

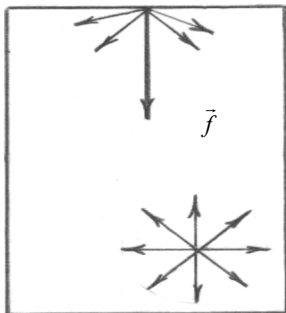


Рис. 4.6

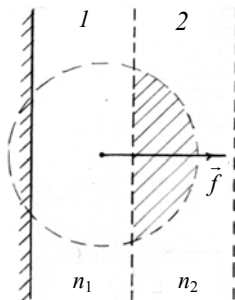


Рис. 4.7

Число этих молекул пропорционально концентрации молекул в слое l . Следовательно, сила притяжения слоя l к слою 2 , а значит и внутренне давление p_i , пропорционально концентрации молекул в слоях l и 2 :

$$p_i \approx n_1 n_2 .$$

Пренебрегая небольшим различием концентраций n_1 и n_2 ($n_1 < n_2$ вследствие того, что силы, действующие в слое l , втягивают некоторое количество молекул внутрь газа), можно считать, что

$$p_i \approx n^2 ,$$

где n – средняя концентрация молекул в газе.

Для моля газа

$$n = \frac{N_0}{(V)} ,$$

где N_0 – число Авогадро; (V) – объём моля газа. Следовательно,

$$p_i \approx \frac{N_0^2}{(V)^2} \text{ или, вводя коэффициент пропорциональности } a ,$$

$$p_i = \frac{a}{(V)^2} . \tag{4.2.3}$$

Таким образом, уравнение состояния реального газа с учётом поправок a и b для одного моля имеет следующий вид:

$$\left[p + \frac{a}{(V)^2} \right] [(V) - b] = RT . \tag{4.2.4}$$

Для произвольной массы газа:

$$\left[p + \frac{m^2 a}{M^2 V^2} \right] \left[V - \frac{m}{M} b \right] = \frac{m}{M} RT. \quad (4.2.5)$$

Для перехода от (4.2.4) к (4.2.5) достаточно произвести замену

$$(V) = \frac{V}{\frac{m}{M}},$$

где V – объём произвольной массы газа; $\frac{m}{M}$ – число молей.

Уравнение (4.2.4) получено Ван-дер-Ваальсом (Голландия). Оно более точно, чем уравнение Менделеева – Клапейрона, описывает состояние газов. Но и это уравнение – приближённое. Более точное совпадение с опытом дают другие уравнения.

4.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы идеального газа на диаграмме p, V имеют вид равнобоких гипербол, асимптотами для которых служат оси p и V (рис. 4.8).

Рассмотрим теоретические изотермы реального газа, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса:

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

Приведём обе части уравнения к общему знаменателю, раскроем скобки и сгруппируем члены по степеням (V) (при этом вместо (V) будем писать просто V):

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Разделим на p :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (4.3.1)$$

Получено уравнение третьей степени относительно V . Левая часть (4.3.1) при заданных значениях p и T обращается в нуль при трёх значениях $V : V_1, V_2, V_3$.

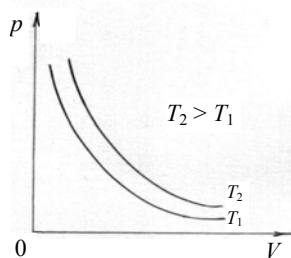


Рис. 4.8

Из элементарной алгебры известно, что из этих трёх корней либо все три, либо один корень – вещественные (имеют физический смысл).

На рисунке 4.9 изображены теоретические изотермы Ван-дер-Ваальса для некоторых значений температуры. При высоких температурах эти изотермы мало отличаются от изотерм идеального газа. При более низких температурах на изотермах появляются «завитки», углубляющиеся по мере понижения температуры.

Как видно, при температурах $T > T_k$ для любого значения давления p газа уравнение (4.3.1) имеет лишь один вещественный корень (один объём газа). В области $T < T_k$ имеется интервал давлений, в котором уравнение Ван-дер-Ваальса имеет три вещественных корня. Наибольший корень V_3 соответствует наименьшей плотности вещества и относится к газовому состоянию; наименьший корень V_1 – к наиболее плотному бесструктурному состоянию, т.е. к жидкости; средний корень V_2 соответствует неустойчивому состоянию. В точке K на изотерме T_k все три корня вещественны и равны ($V_1 = V_2 = V_3 = V_k$). Такое состояние газа называется *критическим* и ему отвечают определённые значения V_k , p_k и T_k .

В точке перегиба первая и вторая производные от p по V равны нулю:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (4.3.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (4.3.3)$$

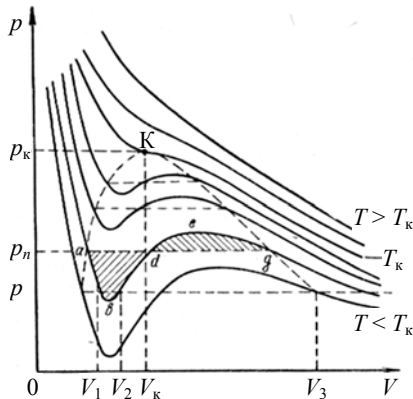


Рис. 4.9

Из условий (4.3.2) – (4.3.3) можно найти связь критических параметров с поправками Ван-дер-Ваальса. Выразим из уравнения Ван-дер-Ваальса давление:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.3.4)$$

Найдём первую и вторую производные от этого выражения по V :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

В критической точке, т.е. при $V = V_k$ и $T = T_k$ эти выражения обращаются в нуль:

$$-\frac{RT_k}{(V_k-b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad (4.3.5)$$

$$\frac{2RT_k}{(V_k-b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \quad (4.3.6)$$

Из этих уравнений находим, что

$$V_k = 3b. \quad (4.3.7)$$

Подставим (4.3.7) в (4.3.5):

$$-\frac{RT_k}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0,$$

откуда

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (4.3.8)$$

Подстановка выражений (4.3.7) и (4.3.8) в (4.3.4) даёт

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.3.9)$$

4.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Медленное (почти изотермическое) сжатие ненасыщенного пара какого-либо вещества в цилиндре с поршнем (рис. 4.10) позволяет получить опытную изотерму реального газа (рис. 4.11) (первые опытные изотермы получены Эндрюсом).

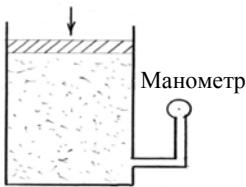


Рис. 4.10

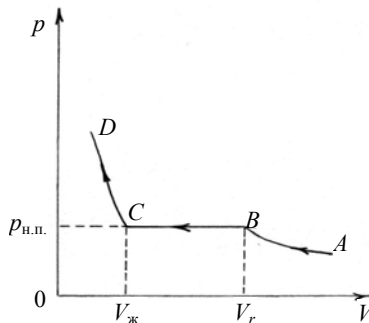


Рис. 4.11

Экспериментальная изотерма состоит из трёх ветвей. AB – переход пара из ненасыщенного состояния в насыщенное (насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью). Ход этой ветви удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса. BC – конденсация пара. Происходит при неизменном давлении $p_{н.п.}$, равно давлению насыщенного пара при данной температуре. Вещество существует в двухфазном состоянии – жидком и парообразном. (Фаза – физически и химически однородная часть неоднородной системы, отделённая от других частей поверхностью раздела. Различные агрегатные состояния вещества – разные фазы этого вещества). По достижении объёма $V_{ж}$ (точка C) весь пар превращается в жидкость. Ход ветви BC уравнению Ван-дер-Ваальса не подчиняется. CD – жидкое состояние. Давление при сжатии резко возрастает. Ход ветви снова удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса.

При повышении температуры горизонтальный участок экспериментальных изотерм сокращается, стягиваясь в критическую точку при критической температуре (рис. 4.12).

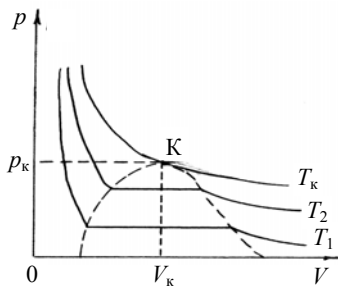


Рис. 4.12

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

- а) плотности жидкости и её насыщенного пара одинаковы;
- б) исчезают силы поверхностного натяжения (исчезает мениск);

- в) теплота парообразования равна нулю;
- г) давление насыщенного пара данного вещества не может быть больше критического давления этого вещества;
- д) объём вещества в жидком состоянии не может быть больше критического объёма этого вещества;
- е) при температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его невозможно перевести в жидкое состояние.

Критическое состояние вещества детально изучено киевской школой физиков, возглавляемой Авенариусом.

Если через крайние точки горизонтальных участков изотерм провести линию (рис. 4.12), то получится колоколообразная кривая.

Эта кривая вместе с участком критической изотермы, лежащим слева от критической точки, делит диаграмму pV на три области (рис. 4.13): область жидких состояний (*I*), область газообразных состояний (*II*) и область двухфазных состояний (*III*).

Примеры критических параметров

Вещество	T_k , К	p_k , атм	(V_k) , м ³
Азот	126	33,5	90,3
Вода	647	218,0	55,0
Углекислота	304	730	98,2

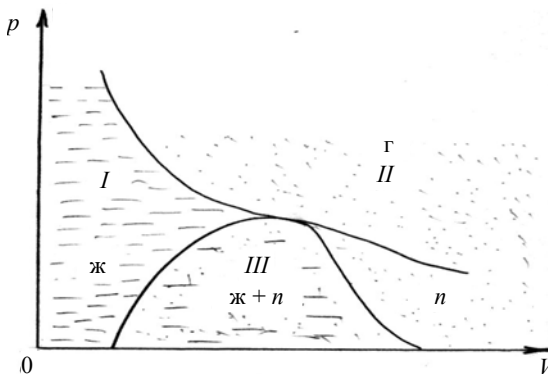


Рис. 4.13

Таким образом, вместо S -образного завитка на экспериментальной изотерме появляется горизонтальный участок.

Соблюдая должные предосторожности, можно получить состояния, соответствующие начальным участкам завитка (участки BE и CF на рис. 4.14).

Эти участки малоустойчивых, метастабильных состояний:

BE – пересыщенный пар;

CF – перегретая жидкость.

Рассмотрим условия реализации метастабильных состояний.

Пересыщенный пар. Конденсация насыщенных паров требует наличия центров конденсации, роль которых могут играть пылинки, ионы, капельки других жидкостей. Центры конденсации являются теми «третьими телами», которые поглощают избыточную энергию, выделяющуюся при объединении молекул в капельки жидкости. Если такие центры отсутствуют, то пар может находиться в состояниях, при которых его давление превышает давление насыщенных паров при этой температуре. При появлении центров конденсации пересыщенный пар конденсируется.

Пересыщенный пар нельзя получить из насыщенного пара ни путём изотермического, ни путём адиабатического сжатия (в первом случае пар будет успевать диффундировать к стенкам сосуда и конденсироваться на них; во втором – пар нагреется и из насыщенного состояния перейдёт в ненасыщенное). Пересыщенный пар можно получить посредством адиабатического расширения.

Перегретая жидкость. Процесс парообразования в толще жидкости (кипение) требует наличие центров парообразования. Роль этих центров могут играть пылинки, пузырьки растворённых в жидкости газов и т.д. Путём очистки и обезгаживания жидкости и стенок сосуда

можно добиться практического отсутствия в ней центров парообразования. При нагревании такую жидкость можно перегреть, т.е. довести до температуры выше точки кипения. Перегретая жидкость мгновенно закипает при появлении в ней центров парообразования.

Состояния, соответствующие участку FE (рис. 4.14), абсолютно неустойчивы и никогда не реализуются.

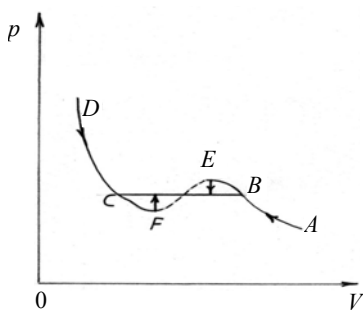


Рис. 4.14

4.5. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул U_k и потенциальной энергии их взаимодействия U_n :

$$U = U_k + U_n. \quad (4.5.1)$$

Кинетическая энергия молекул, содержащихся в одном моле газа, равна

$$U_k = \frac{i}{2}RT = (C_V)T, \quad (4.5.2)$$

где (C_V) – молярная теплоёмкость при постоянном объёме.

Найдём выражение для U_n . При расширении реального газа силы притяжения совершают работу

$$\delta A = -p_i d(V) = -\frac{a}{(V)^2} d(V), \quad (4.5.3)$$

где $p_i = \frac{a}{(V)^2}$ – внутреннее давление; круглые скобки символ молярного объёма. (Учитываем только силы притяжения, так как на тех средних расстояниях, на которых обычно находятся молекулы реального газа, силы отталкивания малы по сравнению с силами притяжения.)

Работа консервативных сил притяжения равна убыли потенциальной энергии газа:

$$-dU_n = \delta A$$

или, учитывая (4.5.3),

$$-dU_n = -\frac{a}{(V)^2} d(V).$$

Приращение потенциальной энергии равно её убыли, взятой со знаком минус:

$$dU_n = \frac{a}{(V)^2} d(V).$$

Проинтегрируем это выражение:

$$U_n = \int \frac{a}{(V)^2} d(V) = -\frac{a}{(V)} + C.$$

Константу интегрирования C выберем так, чтобы при $(V) \rightarrow \infty$ $U_{\text{п}} \rightarrow 0$, т.е. $C = 0$. Тогда

$$U_{\text{п}} = -\frac{a}{(V)}. \quad (4.5.4)$$

Таким образом, внутренняя энергия реального газа равна

$$U = (C_V)T - \frac{a}{(V)}. \quad (4.5.5)$$

В отличие от внутренней энергии идеального газа, внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объёма.

4.6. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ–ТОМСОНА

При расширении реального газа в пустоту в адиабатических условиях температура газа должна понижаться (эффект Джоуля).

Действительно, если $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, то по первому началу термодинамики $dU = 0$ и, следовательно, $U_1 = U_2 = \text{const}$. Но

$$U_1 = (C_V)T_1 - \frac{a}{(V_1)}, U_2 = (C_V)T_2 - \frac{a}{(V_2)},$$

где T_1 и (V_1) – температура и объём газа до расширения; T_2 и (V_2) – температура и объём газа после расширения.

Приравняв правые части этих выражений, получим

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{(C_V)} \left[\frac{1}{(V_2)} - \frac{1}{(V_1)} \right]. \quad (4.6.1)$$

При расширении $(V_2) > (V_1)$, следовательно, $T_2 < T_1$.

Первые попытки обнаружить изменение температуры реального газа при адиабатическом расширении в вакуум (Гей–Люссак, 1803; Джоуль, 1843) оказались неудачными. Изменение температуры в опытах было небольшим и оказалось за пределами точности измерений.

Позднее (1852 – 1862) опыты были повторены Джоулем и Томсоном (Кельвином) в ином варианте и увенчались успехом.

В опытах Джоуля–Томсона теплоизолированный газ подвергался дросселированию. *Дросселирование* – стационарный переход газа от одного давления p_1 к другому – p_2 ($p_2 < p_1$) через препятствие, создающее большое трение. Роль такого препятствия может играть пористая перегородка. Джоуль и Томсон обнаружили, что после

дросселирования температура газа изменяется. В зависимости от условий опыта и природы газа изменение температуры ΔT имеет тот или иной знак.

Изменение температуры реального газа при его адиабатическом дросселировании называется эффектом Джоуля–Томсона.

Если температура газа понижается ($\Delta T < 0$), эффект считается положительным; если повышается ($\Delta T > 0$) – отрицательным. Эффект может быть нулевым $\Delta T = 0$.

Схема опыта Джоуля–Томсона изображена на рис. 4.15.

В теплоизолированной трубке 1 с пористой перегородкой 2 создавался стационарный поток газа с весьма небольшой скоростью течения. Слева от перегородки поддерживалось неизменное давление p_1 , справа – p_2 ($p_2 < p_1$). Термометрами 3 измерялась температура газа до и после прохождения через перегородку.

Рассмотрим теорию эффекта Джоуля–Томсона.

Выделим слева от перегородки произвольную порцию газа (на рисунке она ограничена сечениями 4 и 4') и подождём, пока она вся просочится через перегородку. Начальные параметры этой порции p_1, V_1, T_1 ; конечные – p_2, V_2, T_2 (на рисунке объём V_2 , занимаемый этой частью газа после дросселирования, ограничен сечениями 5 и 5').

Запишем для рассматриваемой порции газа первое начало термодинамики:

$$Q_{12} = \Delta U + A_{12}.$$

По условию $Q_{12} = 0$, следовательно,

$$U_2 - U_1 = -A_{12}, \quad (4.6.2)$$

где A_{12} – работа газа.

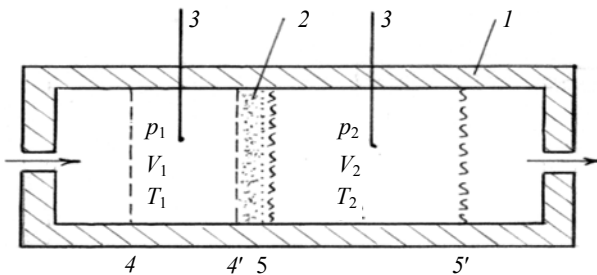


Рис. 4.15

Слева от перегородки газ изобарически (при p_1) сжимается от начального объёма V_1 до конечного, равного нулю. Следовательно, работа газа равна

$$A'_{12} = p_1(0 - V_1) = -p_1V_1.$$

Справа от перегородки газ изобарически (при p_2) расширяется от начального объёма, равного нулю, до конечного объёма V_2 . Следовательно, работа газа равна $A''_{12} = p_2(V_2 - 0) = p_2V_2$.

Полная работа газа равна

$$A_{12} = A'_{12} + A''_{12} = p_2V_2 - p_1V_1. \quad (4.6.3)$$

Подставив (4.6.3) в (4.6.2), получим

$$U_2 - U_1 = -(p_2V_2 - p_1V_1) = p_1V_1 - p_2V_2$$

или

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2. \quad (4.6.4)$$

Таким образом, при адиабатическом дросселировании сохраняется неизменной не внутренняя энергия газа, а величина

$$H = U + pV,$$

называемая *энтальпией*.

Можно считать, что в начальном состоянии газ является Ван-дер-Ваальсовским, в конечном – идеальным (после дросселирования газ становится достаточно разреженным). Тогда для одного моля газа:

$$U_1 = (C_V)T_1 - \frac{a}{(V_1)};$$

– из уравнения Ван-дер-Ваальса $p_1 = \frac{RT_1}{(V_1) - b} - \frac{a}{(V_1)^2}$;

$$U_2 = (C_V)T_2;$$

– из уравнения состояния идеального газа $p_2 = \frac{RT_2}{(V_2)}$.

Подставим все эти выражения в (4.6.4)

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

Преобразуем третье слагаемое следующим образом:

$$\frac{RT_1(V_1)}{(V_1)-b} = \frac{RT_1[(V_1)-b+b]}{(V_1)-b} = RT_1 + \frac{RT_1b}{(V_1)-b}.$$

Учитывая это преобразование, получим

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{(C_V) + R} \left[\frac{RT_1b}{(V_1)-b} - \frac{2a}{(V_1)} \right]. \quad (4.6.5)$$

Знак ΔT зависит от природы газа (поправок a и b) и от соотношения начального объёма (V_1) и температуры газа T_1 . Нулевой эффект ($\Delta T = 0$) имеет место, когда выражение, стоящее в квадратных скобках, равно нулю:

$$\frac{RT_1b}{(V_1)-b} - \frac{2a}{(V_1)} = 0,$$

откуда

$$T_1 = \frac{2a[(V_1)-b]}{Rb(V_1)}. \quad (4.6.6)$$

График этого уравнения изображён на рис. 4.16 и называется кривой инверсии.

Точки, лежащие выше графика, определяют значения T_1 и (V_1) при которых $\Delta T > 0$; точки, лежащие ниже графика, – значения T_1 и (V_1), при которых $\Delta T < 0$.

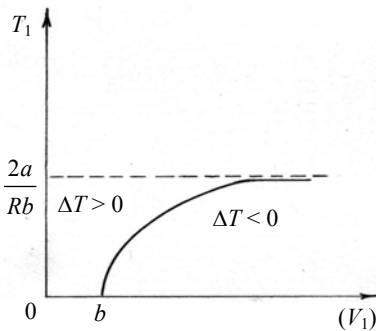


Рис. 4.16

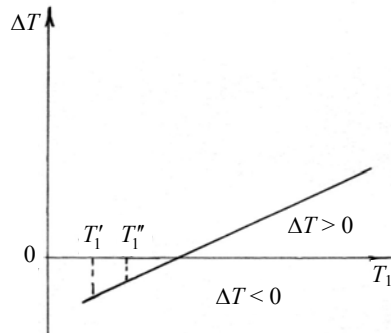


Рис. 4.17

Асимптота $\frac{2a}{Rb}$ определяет так называемую *температуру инверсии*, т.е. температуру, выше которой знакопеременный эффект Джоуля–Томсона невозможен. При $T_1 > \frac{2a}{Rb}$ эффект будет только отрицательным ($\Delta T > 0$).

Температура инверсии для водорода составляет 200 К, для кислорода 1063 К, для углекислого газа 2073 К.

Из формулы (4.6.5) видно, что при данном начальном объёме (V_1) ΔT линейно растёт с увеличением T_1 (рис. 4.17).

Охлаждение газа будет тем больше, чем ниже его начальная температура (сравните ΔT для T_1'' и T_1').

Эффект Джоуля–Томсона является неоспоримым доказательством существования в реальных газах сил межмолекулярного взаимодействия. В идеальных газах этот эффект отсутствует.

Процесс адиабатического дросселирования является одним из основных методов получения низких температур в современной криогенной технике.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Один моль углекислого газа, занимавший при температуре $T_1 = 400$ К объём $V_1 = 0,5$ л, расширяется изотермически до объёма $V_2 = 2V_1$. Определить начальное давление газа, работу при расширении, изменение внутренней энергии газа и количество поглощённой теплоты.

Решение. Этот газ нельзя считать идеальным, так как при нормальных условиях один моль идеального газа занимает объём $V_{0M} = 22,4$ л/моль, в то время как, по условию задачи, этот моль газа при температуре выше 273 К занимает объём всего лишь 0,5 л. Следовательно, давление газа много больше атмосферного и его надо рассчитывать по уравнению Ван-дер-Ваальса, которое для моля имеет вид

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT. \quad (1)$$

Из уравнения (1) имеем

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2)$$

где постоянные Ван-дер-Ваальса для углекислого газа $a = 0,36 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$; $b = 4,3\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Подставив данные в (2) и, произведя вычисления, получим

$$p_1 = \frac{8,3\cdot 400}{5\cdot 10^{-4} - 4,3\cdot 10^{-5}} - \frac{0,36}{25\cdot 10^{-8}} = 57\cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Работа, совершаемая газом,

$$A_{1,2} = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV, \quad (3)$$

что после интегрирования, подстановки данных и вычисления, даёт

$$A_{1,2} = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = 2,1\cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии при расширении газа будет обусловлено изменением потенциальной энергии взаимодействия молекул (учёт сил притяжения) и изменением кинетической энергии всех молекул

$$dU = dW_n + dW_k = \frac{a}{V^2} dV + \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT$$

и при переходе системы из состояния 1 в состояние 2

$$\Delta U_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV + \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1). \quad (4)$$

При расчёте изменения внутренней энергии по формуле (4) второе слагаемое обращается в нуль (изотермический процесс), а после интегрирования первого слагаемого имеем

$$\Delta U_{1,2} = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 0,36 \left(\frac{1}{5\cdot 10^{-4}} - \frac{1}{10\cdot 10^{-4}} \right) = 0,036\cdot 10^4 = 0,36 \text{ кДж.}$$

Количество теплоты, полученное газом, найдём из первого начала термодинамики:

$$Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} + A_{1,2} = 0,36\cdot 10^3 + 2,1\cdot 10^3 = 2,46\cdot 10^3 = 2,5 \text{ кДж.}$$

Интересно сопоставить полученные результаты с тем, что дал бы расчёт при использовании модели идеального газа. Для такой модели

$$p_{\text{ид}} = \frac{RT}{V} = \frac{8,3 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-4}} = 66 \cdot 10^5 \text{ Па}; \quad \Delta U_{\text{ид}} = 0;$$
$$Q_{\text{ид}} = A_{\text{ид}} = RT \ln(V_2/V_1) = 2,3 \text{ кДж.}$$

Как видно, давление на стенки сосуда данного реального газа меньше, чем идеального; это значит, что в углекислом газе силы притяжения между молекулами доминируют над силами отталкивания. Поэтому и работа при расширении реального газа оказывается меньше, чем рассчитанная для модели идеального газа. Количество теплоты, поглощённое реальным газом, наоборот, больше, чем для модели идеального газа, так как в первом случае некоторое количество теплоты расходуется на увеличение потенциальной энергии молекул, т.е. на совершение работы против сил притяжения.

Определим погрешности, допущенные при расчёте начального давления и работы расширения, по формулам для идеального газа:

$$\delta p_1 = |p_1 - p_{1\text{ид}}| / p_{\text{ид}} = 0,14, \text{ т.е. } 14\%; \quad \delta A = |A - A_{\text{ид}}| / A_{\text{ид}} = 0,09, \text{ т.е. } 9\%.$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каков критерий различных агрегатных состояний вещества?
2. Запишите и проанализируйте уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа; для произвольного количества вещества.
3. Каков смысл поправок при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса?
4. Докажите, что поправка на объём газа в уравнении Ван-дер-Ваальса в четыре раза превосходит объём всех молекул в моле газа.
5. Чем отличаются реальные газы от идеальных газов?
6. Почему перегретая жидкость и пересыщенный пар являются метастабильными состояниями?
7. От каких параметров зависит внутренняя энергия реального газа?
8. При адиабатическом расширении газа в вакуум его внутренняя энергия не изменяется. Как изменится температура, если газ идеальный? реальный?
9. Какова суть эффекта Джоуля–Томсона? Когда он положителен? отрицателен?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем пособии последовательно рассмотрены основы молекулярной физики и термодинамики, начиная с основных положений и законов для идеального газа и заканчивая свойствами реальных газов, их использованием в технике и практической жизни.

Пособие показывает, какую важную роль играет физика в развитии научного познания человечества и, в частности, для современного инженера.

Авторы выражают благодарность за ряд полезных советов и замечаний рецензентам пособия: директору Тамбовского филиала ФГБОУ ВПО «МГУ Ки», доктору технических наук, профессору В. М. Тютюннику, заведующему кафедрой общей физики Тамбовского государственного университета имени Г. Р. Державина, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ В. А. Фёдорову.

В случае заинтересованности или необходимости более глубокого изучения того или иного явления, описанного в данном пособии, необходимо пользоваться фундаментальными учебниками и монографиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Савельев, И. В.** Курс общей физики: учебное пособие для вузов : В 3 т. Т. 1: Механика, колебания и волны, молекулярная физика / И. В. Савельев. – 4-е изд. стер. – СПб. : Лань, 2005.
2. **Зисман, Г. А.** Курс общей физики. Т. 1 / Г. А. Зисман, О. М. Тодес. – М. : Наука, 1972.
3. **Детлаф, А. А.** Курс физики : учебное пособие для вузов / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – 4-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2002. – 718 с.
4. **Трофимова, Т. И.** Курс физики : учебное пособие для вузов / Т. И. Трофимова. – 16-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2008. – 560 с.
5. **Чертов, А. Г.** Задачник по физике : учебное пособие для вузов / А. Г. Чертов, А. А. Воробьев. – 8-е изд., перераб. и доп. – М. : Физматлит, 2006. – 640 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И ЗАКОНЫ

Молекулярная физика

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления p

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{\text{кин}}},$$

где n – концентрация молекул; $\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = m \overline{v_{\text{кв}}}^2 / 2$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы, выраженная через среднеквадратичную скорость.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы, выраженная через температуру:

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{3}{2} kT,$$

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

Уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона–Менделеева для произвольной массы газа m

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

где V – объём газа; M – его молярная масса; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная.

Закон Бойля-Мариотта при $m, T = \text{const}$

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

Закон Гей-Люссака при $m, p = \text{const}$

$$V/T = \text{const}.$$

Закон Шарля при $m, V = \text{const}$

$$p/T = \text{const}.$$

Закон Дальтона

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i,$$

где p_i – парциальные давления компонент смеси газов.

Закон распределения молекул идеального газа по скоростям – *функция распределения Максвелла*

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

Наиболее вероятная скорость молекулы

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Средняя арифметическая скорость молекулы

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Средняя квадратичная скорость молекулы

$$\overline{v_{KB}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Барометрическая формула Лапласа

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}.$$

Распределение молекул идеального газа по координатам в потенциальном поле – *распределение Больцмана*

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{II}(x, y, z)}{kT}},$$

где $E_{II}(x, y, z)$ – потенциальная энергия частицы в точке с координатами x, y, z .

Распределение Максвелла–Больцмана

$$dn_{v, E_{\text{п}}} = 4\pi n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\text{к}} + E_{\text{п}}}{kT}} v^2 dv,$$

где $E_{\text{к}} + E_{\text{п}}$ – полная энергия одной частицы.

Среднее число столкновений молекулы за одну секунду

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v},$$

где πd^2 – эффективное сечение молекулы.

Средняя длина свободного пробега молекулы

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}.$$

Начала термодинамики

Первое начало термодинамики

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

где δQ – тепло, подведённое к системе; dU – изменение её внутренней энергии; δA – работа, совершённая системой против внешних сил.

Внутренняя энергия идеального газа произвольной массы

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT.$$

Удельные теплоёмкости газа при постоянном объёме V и постоянном давлении p

$$c_V = \frac{i}{2} \frac{R}{M}, \quad c_p = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}.$$

Связь между удельной c и молярной C теплоёмкостями

$$c = C/M, \quad C = cM.$$

Уравнение Майера

$$C_p - C_V = R.$$

Работа газа при элементарном изменении его объёма

$$\delta A = p dV.$$

Работа газа при изотермическом расширении

$$A = Q = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Работа газа при изобарном расширении

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

Уравнения адиабатического процесса (уравнения Пуассона), связывающие параметры идеального газа

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

где $\gamma = c_p / c_v$ – показатель адиабаты.

Работа при адиабатическом расширении

$$A = -\Delta U = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = \frac{m}{M} \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Энтропия

$$S = k \ln W,$$

где W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Конечное приращение энтропии при произвольном обратимом процессе

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}.$$

Термический коэффициент полезного действия для кругового процесса

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

где Q_1, Q_2 – количество теплоты, соответственно взятое у нагревателя и отданное холодильнику.

Термический коэффициент полезного действия цикла Карно

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

Закон диффузии Фика

$$dM = -D \frac{d\rho}{dr} dS_{\perp} dt,$$

где D – коэффициент диффузии; $\frac{d\rho}{dr}$ – градиент плотности газа; dS_{\perp} – площадка, расположенная перпендикулярно выбранному направлению r .

Закон Ньютона для внутреннего трения (вязкости)

$$dK = -\eta \frac{du}{dr} dS_{\perp} dt,$$

где η – коэффициент внутреннего трения (вязкости), $\frac{du}{dr}$ – проекция градиента скорости на выбранную ось r .

Закон теплопроводности Фурье

$$dQ = -\aleph \frac{dT}{dr} dS_{\perp} dt,$$

где \aleph – коэффициент теплопроводности; $\frac{dT}{dr}$ – проекция на ось r градиента температур.

Коэффициент диффузии

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

Коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho.$$

Коэффициент теплопроводности

$$\aleph = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho C_V.$$

Реальные газы

Уравнение состояния реального газа для одного моля

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

где a – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами реального газа; b – поправка, учитывающая силы отталкивания.

Уравнение состояния реального газа для произвольной массы газа m

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

где M – молярная масса газа.

Объём одного моля реального газа в критическом состоянии

$$V_{\text{кр}} = 3b.$$

Температура критического состояния

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Давление реального газа в критическом состоянии

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}.$$

Температура инверсии при эффекте Джоуля–Томсона

$$T = \frac{2a(V - b)}{RbV}.$$

Внутренняя энергия одного моля реального газа

$$U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА	3
1.1. Статистический и термодинамический методы изучения макроскопических систем	3
1.2. Параметры состояния макроскопической системы	5
1.3. Идеальный газ – простейшая статистическая система. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса)	8
1.4. Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы как следствие основного уравнения молекулярно-кинетической теории	12
Примеры решения задач	15
Вопросы для самопроверки	21
1.5. Некоторые понятия теории вероятностей. Случайные события и статистический закон	22
1.6. Распределение молекул идеального газа по скоростям и энергиям (закон распределения Максвелла)	26
1.7. Расчёт некоторых величин, характеризующих свойства идеального газа	30
1.8. Идеальный газ в однородном поле тяготения. Барометрическая формула Лапласа	34
1.9. Распределение частиц идеального газа по координатам в потенциальном поле сил (распределение Больцмана)	36
1.10. Экспериментальное определение числа Авогадро	39
1.11. Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул газа	40
Примеры решения задач	42
Вопросы для самопроверки	46

2. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ	46
2.1. Работа и теплопередача	46
2.2. Первое начало термодинамики	50
2.3. Степени свободы системы. Распределение энергии хаотического движения по степеням свободы молекул	53
2.4. Внутренняя энергия идеального газа	55
2.5. Теплоёмкость	55
2.6. Обратимые и необратимые процессы	56
2.7. Микро- и макросостояние системы. Термодинамическая вероятность. Статистическое толкование необратимости ...	58
2.8. Энтропия	62
2.9. Второе начало термодинамики	65
2.10. Примеры применения первого и второго начала термодинамики к некоторым физическим задачам	70
Примеры решения задач	78
Вопросы для самопроверки	84
3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ	85
3.1. Диффузия, внутреннее трение, теплопроводность	85
Примеры решения задач	93
Вопросы для самопроверки	95
4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ	96
4.1. Силы межмолекулярного взаимодействия и агрегатные состояния	96
4.2. Уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса	100
4.3. Теоретические изотермы Ван-дер-Ваальса	103
4.4. Экспериментальные изотермы реального газа. Критическое состояние	105

4.5. Внутренняя энергия реального газа	109
4.6. Эффект Джоуля-Томсона	110
Примеры решения задач	114
Вопросы для самопроверки	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	118
ПРИЛОЖЕНИЕ	119

Учебное издание

БАРСУКОВ Владимир Иванович
ДМИТРИЕВ Олег Сергеевич

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

Редактор З. Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т. Ю. Зотова

ISBN 978-5-8265-1390-3



Подписано в печать 24.02.2015.
Формат 60 × 84/16. 7,44 усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 92

Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел. 8(4752) 63-81-08;
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru