

Тема 2.1 Основы молекулярной физики.

Статистический и термодинамический методы. Тепловое движение частиц. Макроскопические параметры. Уравнение состояния идеального газа.

Давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории (МКТ).

Молекулярно-кинетический смысл температуры.

Статистический и термодинамический методы. В отличие от механики, которая изучает движение отдельных частиц или тел под действием различных сил, молекулярная физика имеет дело со свойствами вещества. Как показывает опыт, всякое вещество состоит из большого числа отдельных микроскопических частиц — атомов и молекул, которые взаимодействуют между собой и находятся в непрерывном движении. Такая система частиц называется макроскопической.

Макроскопическими являются также свойства вещества по отношению к внешним воздействиям, например, сжимаемость. Макроскопические свойства — это свойства тела, не зависящие от свойств отдельных частиц, образующих это тело. *Изучение макроскопических свойств тел и изменений состояний вещества осуществляется в разделах физики, которые называются молекулярная физика и термодинамика.* Эти разделы физики, взаимно дополняя друг друга, отличаются различными подходами (методами) к изучаемым явлениям. Так молекулярная физика, называемая *молекулярно-кинетической теорией* (МКТ) строения вещества, изучает макроскопические свойства тел, исходя из представлений об атомно-молекулярном строении вещества, и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул. Макроскопические свойства тела определяются суммарными и усредненными по большому числу частиц величинами. В совокупном движении огромного числа частиц, координаты и скорости которых в любой момент времени случайны, проявляются определённые статистические закономерности. Например, в газах можно определить средние значения скоростей молекул и их энергий, однозначно связанных с темпе-

ратурой. Поэтому для описания движения молекул используется *статистический* метод, основанный на законах теории вероятности и математической статистики. С помощью статистического метода описывают не движение отдельных молекул, а оперируют средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Отсюда другое название МКТ - *статистическая физика*.

Термодинамика - раздел физики, который изучает общие свойства макроскопических систем, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия и процессы перехода к этим состояниям. Термодинамика является аксиоматической (или феноменологической) наукой, основанной на положениях, принимаемых без доказательства, которые вытекают из опыта. Она не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Её выводы основаны на общих *принципах*, или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов.

В термодинамике физические свойства макроскопических систем изучаются с помощью термодинамического метода. *Термодинамический* метод исследования поведения большого числа молекул не рассматривает внутреннее строение изучаемых тел, а основан на анализе условий и количественных соотношений при различных превращениях энергии, происходящих в системе. В основе термодинамического метода лежат три закона термодинамики: первый и второй закон (начало) термодинамики, а также на тепловая теорема Нернста или третье начало термодинамики. Законы термодинамики установлены опытным путем на основе обобщения большой совокупности опытных фактов.

Статистический и термодинамический методы — основа для изучения явлений и процессов, происходящих в системах, состоящих из большого числа частиц. В итоге следует отметить, что подходя к рассмотрению изменений состояний вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярно-кинетическая теория взаимно дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

Макроскопические параметры. Совокупность рассматриваемых тел (макроскопическая система) называют *термодинамической* системой (или просто системой). Система может состоять из одного тела (вода или вода и пар над ней), или из нескольких тел (взвешенные мелкие частицы в воде).. Поведение макроскопических тел, в частности газов, можно охарактеризовать немногим числом физических величин, относящихся не к отдельным молекулам, слагающим тела, а ко всем молекулам в целом

Величины, характеризующие состояние макроскопических тел без учета молекулярного строения тел называют макроскопическими параметрами (термодинамическими параметрами, или параметрами состояния).

Состояние данной массы газа определяется значением трех параметров: давления p , объема V , температуры T . (Температура T называется *абсолютной* и измеряют в Кельвинах) Между параметрами системы есть связи, которые установлены теоретическим или опытным путем. Математические выражения для этих связей называются уравнениями состояния. Уравнения состояния для термодинамической системы есть функция вида

$$f(p, V, T) = 0, \quad (2.1.1)$$

где каждая из переменных является функцией двух других. Благодаря наличию уравнений состояния, значения одних параметров могут быть найдены, если известны значения других. Некоторые параметры относятся ко всей системе в целом – экстенсивные, они обычно обладают свойствами аддитивности (объем). Другие параметры интенсивные могут быть отнесены к данной малой области системы (давление, температура). Эти параметры в разных местах системы могут быть различны. Они представляют собой функции координат точек системы. Если значение какого-либо из таких параметров во всех точках системы со временем не изменяется, то в системе по этому параметру установлено равновесие. Если равновесие установлено по всем параметрам, то систему называют *равновесной*.

Термодинамика изучает только *термодинамически равновесные состояния* тел или систем. Переход из одного равновесного состояния в другое называется *процессом*. Если

систему предоставить самой себе, то она обязательно перейдет в равновесное состояние. Такой процесс называется – *релаксация*. Время, которое требуется для установления равновесия по какому-либо параметру, называют *временем релаксации*. Строго говоря, равновесных процессов в природе не бывает. Для получения строго равновесного процесса изменения должны происходить бесконечно медленно. Почти равновесные – *квазистатические* (квазиравновесные) состояния.

Уравнение состояния идеального газа. (Уравнение Менделеева-Клапейрона)

Для определения и описания некоторых свойств газов используется физическая модель. Эта модель называется идеальным газом.

Идеальный газ - это наиболее простая и идеализированная модель обладающая следующими свойствами:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежительно мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами идеального газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновение молекул газа между собой и со стенками сосуда происходит по закону абсолютно упругого удара. Наиболее близки по своим свойствам к идеальному газу разреженные газы ($P < 10^{-1}$ мм.рт.ст. (13,3 Па)). Многие газы (азот, водород, гелий, кислород, воздух) при *нормальных условиях*, т.е. давлении $P_0=1.013 \cdot 10^5$ Па и температуре $T_0=273.15$ К ($t=0^\circ$ С) можно считать с хорошим приближением идеальными.

На основе экспериментов с достаточно разреженными газами был установлен ряд законов, справедливых для идеальных газов. Это законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля. Уравнение, связывающее все три закона, носит название уравнения Менделеева-Клапейрона. Оно имеет вид.

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \quad (2.1.2)$$

где m - масса газа, кг;

M – молярная масса газа, кг/моль;

$$V = \frac{m}{M} \quad - \text{ количество вещества, моль};$$

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad - \text{ универсальная газовая постоянная.}$$

Следствия из уравнения Менделеева-Клапейрона:

1. При одинаковых давлениях и температуре в равных объёмах любого газа содержится одинаковое число молекул (закон Авогадро).

$$pV = \frac{m_1}{M_1} RT; \quad pV = \frac{m_2}{M_2} RT \quad (2.1.3)$$

Отсюда получаем

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow v_1 = v_2 \Rightarrow N_1 = N_2$$

2. Разные газы, содержащие одинаковое число молекул, будут при одинаковых давлениях и температуре занимать равные объёмы.

При *нормальных условиях* $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ моль любого газа будет занимать объём.

$$V_0 = \frac{RT}{p} = \frac{8,31 \cdot 273}{1,01 \cdot 10^5} = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Число молекул газа в единице объёма при нормальных условиях (число Лошмидта).

$$N_0 = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \cong 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

Закон Дальтона. Рассмотрим смесь газов, находящихся в объёме V при температуре T . Пусть M_1, M_2, \dots, M_n ; m_1, m_2, \dots, m_n – молярные массы и массы газов, заполняющих объём.

Парциальным называется давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объём. Запишем выражение для парциальных давлений газов, входящих в смесь в соответствии с (2.1.2)

$$p_1 = \frac{m_1}{M_1} \frac{RT}{V}; \quad p_2 = \frac{m_2}{M_2} \frac{RT}{V}; \quad \text{и т.д.}$$

Закон Дальтона устанавливает связь между парциальными давлениями газов, входящих в смесь и полным давлением газа: *полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь.*

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n} \right) \frac{RT}{V} \quad (2.1.5)$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов имеет вид.

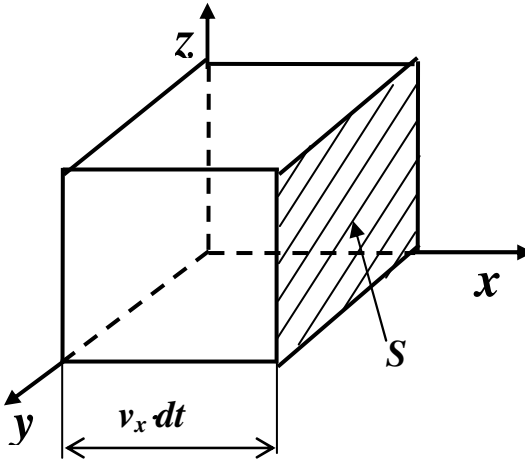
$$pV = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n} \right) RT \quad (2.1.6)$$

Давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории (МКТ). Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Одной из основных задач молекулярно – кинетической теории является объяснение природы макроскопических параметров идеального газа на основе молекулярно-кинетических представлений. Ещё в 18 веке Даниил Бернулли предположил, что давление газа – есть следствие столкновения газовых молекул со стенками сосуда. В соответствии с основными положениями МКТ, молекулы газа участвуют в тепловом движении, сталкиваясь друг с другом значительно чаще, чем со стенками сосуда. Однако, как показал Д.Максвелл, для идеального газа взаимные столкновения молекул не влияют на величину давления газа на стенки сосуда. Поэтому при расчете давления газа на основе молекулярно-кинетических представлений будем предполагать, что молекулы вообще не испытывают никаких взаимных столкновений и изменяют скорость своего движения только при соударении со стенками сосуда. Для вывода основного уравнения МКТ рассмотрим одноатомный идеальный газ, находящийся в термодинамическом равновесии. По определению, давлением называют физическую величину p , численно равную силе, действующей на единицу площади поверхности тела по направлению нормали к этой поверхности:

$$p = \frac{F_n}{S}$$

Рассмотрим сосуд в виде куба с длиной ребра l (Рис.2.1), в котором находятся N молекул массой m_0 , участвующих в



тепловом движении. Вычислим давление p , оказываемое газом на одну из граней куба, расположенную перпендикулярно оси Ox , площадью S .

Обозначим через \vec{v}_i вектор скорости произвольной

молекулы газа, имеющей

Рисунок 2.1

массу m_0 . Вектор \vec{v}_i можно разложить на три составляющие вдоль координатных осей:

$$\vec{v}_i = \vec{v}_{ix} + \vec{v}_{iy} + \vec{v}_{iz} \quad (2.1.7)$$

При абсолютно упругом ударе молекулы о данную грань куба составляющие скорости \vec{v}_{iy} ; \vec{v}_{iz} не изменяются, а составляющая скорости \vec{v}_{ix} меняет свое направление на противоположное. Полное изменение импульса молекулы при ударе равно

$$\Delta \vec{p} = \Delta(m_0 \vec{v}_{xi}) = -2m_0 \vec{v}_{xi}$$

Долетев до противоположной стенки, молекула отразится от нее и снова ударится о первую стенку. Время между уда-

рами составит $\Delta t = 2l/v_x$, а число ударов за 1 с будет

$$n_x = \frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{2l}$$

За 1 с молекула сообщит стенке импульс с компонентой вдоль оси x , модуль которого будет равен

$$n_x \Delta p = 2m_0 v_x \frac{v_x}{2l} = \frac{m_0 v_x^2}{l}$$

В соответствии со вторым законом Ньютона, импульс силы, действующий со стороны стенки на молекулу, численно равен изменению импульса молекулы. По третьему закону Ньютона такая же по модулю, но противоположная по направлению сила будет действовать на стенку. Следовательно, импульс, передаваемый за единицу времени стенке, равен силе, с которой данная молекула действует на стенку. Таким образом, i -я молекула действует на стенку с силой, компонента которой в направлении оси x

$$F_{ix} = \frac{m_0 v_{ix}^2}{l}$$

Компонента силы, действующей вдоль оси x со стороны всех частиц, находящихся в сосуде, составит

$$F_x = \sum_{i=1}^N F_{ix} = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_{ix}^2}{l}$$

Перепишем это соотношение в виде

$$F_x = \frac{m_0 N}{l} \sum_{i=1}^N \frac{v_{ix}^2}{N} \quad (2.1.8)$$

Величина $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$ есть средний квадрат компоненты скорости молекулы в направлении оси x , а величина

$\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2}$ называется средней квадратичной скоростью молекулы

молекулы

Поэтому, с учетом принятых обозначений формула (2.1.8) будет иметь вид:

$$F_x = \frac{m_0 N \langle v_x^2 \rangle}{l} \quad (2.1.9)$$

Если разделить правую и левую часть равенства (2.1.9) на площадь стенки S , то получим величину давления на стенку:

$$p = \frac{F_x}{S} = \frac{m_0 N \langle v_x^2 \rangle}{lS}$$

Но lS есть объем сосуда V . Следовательно

$$p = \frac{F_x}{S} = \frac{m_0 N \langle v_x^2 \rangle}{V} = m_0 n \langle v_x^2 \rangle, \quad (2.1.10)$$

где $n = \frac{N}{V}$ - концентрацию молекул

Таким образом, давление газа на стенку оказалось связанным со средним квадратом скорости смещения частиц в направлении нормали к стенке.

Воспользуемся теперь соотношением $v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$.

Усредняя его по всем частицам, получим $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$.

Движение молекул газа в сосуде по всем направлениям равновероятно ввиду хаотичности теплового движения и все направления в пространстве равноправны, поэтому $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ и, следовательно, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$. Выражение для давления (2.1.10) принимает вид

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle \quad (2.1.11)$$

Учтем, что величина $m \langle v^2 \rangle / 2$ равна средней кинетической энергии поступательного движения молекул $\langle W_k \rangle$. Окончательно получим:

$$p = \frac{2}{3} n \langle W_k \rangle \quad (2.1.12)$$

Уравнение (2.1.11) и эквивалентное ему уравнение (2.1.12) называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов*.

Оно связывает макропараметр P с микропараметрами $\langle v^2 \rangle, \langle W_k \rangle$ и показывает, что понятие давления имеет смысл средней величины и неприменимо к отдельной молекуле.

Молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры.

Понятие температуры тесно связано с понятием теплового равновесия. Если два тела разной температуры привести в соприкосновение, то, как показывает опыт, между ними будет происходить теплообмен – процесс передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, сопровождающийся изменением ряда физических параметров. Через некоторое время изменение макроскопических параметров тел прекращается, т.е. тела приходят в состояние термодинамического равновесия. Во всех частях системы тел, находящихся в состоянии термодинамического равновесия макроскопические параметры сколь угодно долго остаются неизменными. Во всех частях такой системы температура одинакова и имеет строго определенное значение, а давление и объем могут быть различны (но постоянны).

Следовательно, температура как макроскопический параметр характеризует состояние теплового равновесия термодинамической системы, а также определяет возможность и направление теплопередачи от одного тела к другому.

Рассмотрим понятие температуры с точки зрения МКТ. Учитывая, что $n=N/V=N_A(m/M)/V$, где V - объем газа, перепишем (2.1.12) в виде

$$pV = \frac{2}{3} N_A \frac{m}{M} \langle W_k \rangle \quad (2.1.13)$$

С другой стороны, согласно уравнению Менделеева Клапейрона

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

Если равны левые части равенств, то можно записать

$$\frac{2}{3} N_A \frac{m}{M} \langle W_k \rangle = \frac{m}{M} RT$$

После преобразований получим:

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (2.1.13)$$

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

На основании (2.1.13) можно утверждать, что абсолютная температура T есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекулы. Таково молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры. Так как температура определяется средней энергией движения молекул, то она, как и давление, является величиной статистической. Нет смысла говорить о температуре одной молекулы. Абсолютная температура T не может быть отрицательной, т.к. кинетическая энергия величина положительная. Учитывая (2.1.13) основное уравнение МКТ (2.1.12) для идеального газа можно записать в виде

$$p = nkT \quad (2.1.14)$$

Учитывая $\langle W_k \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$ из формулы (2.1.13) можно найти

выражение для определения средней квадратичной скорости движения молекул

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.1.15)$$

Например, при $t=27^\circ \text{C}$ или $T=300 \text{K}$ молекулы кислорода ($M=0,032 \text{ кг/моль}$) имеют скорость $v_{\text{ср.кв.}}=483 \text{ м/с}$.

Скорости молекул в газах близки к скорости звука в этих газах. Это объясняется тем, что звуковые волны в газах переносятся движущимися молекулами. Скорость звука в газе определяется выражением.

$$v_{\text{звук}} \approx \sqrt{\frac{p}{\rho}}, \quad (2.1.16)$$

где ρ - плотность газа.

Как следует из (2.1.13), средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы пропорциональна температуре и зависит только от нее. Из последнего выражения и из (2.1.13) следует физический смысл абсолютного нуля: абсолютный ноль – это температура, при которой должно прекратиться тепловое поступательное движение молекул газа, т.е. $\langle W_e \rangle = 0$. Абсолютный ноль недостижим. Из (2.1.14) следует, что при абсолютном нуле давление газа при фиксированном объеме равно нулю, или объем газа стремится к нулю при неизменном давлении.

Для измерения температуры пользуются тем, что при изменении температуры тела изменяют свои свойства. Поэтому для измерения температуры выбирают какое-то *термометрическое вещество* (например, ртуть) и определяют величину, характеризующую свойство вещества – *термометрическую величину* (например, длина столбика ртути). Устройство большинства термометров основано на предположении, что положенное в основу измерения физическое свойство термометрического тела линейно непрерывно зависит от температуры. Для построения шкалы выбирают две реперные точки, которым приписываются произвольные значения температуры. В метрической системе для практического применения принята шкала Цельсия (Международная практическая шкала температур). При построении этой шкалы принимают, что при нормальном атмосферном давлении температура плавления льда равна 0°C , а температура кипения воды 100°C . Этот интервал разбили на 100 частей и $1/100$ назвали градусом.

В международной системе единиц (СИ) используют термодинамическую шкалу температур. Так как температура играет важную роль в физике, она входит в число основных единиц системы СИ (1К – Кельвин). За нулевую температуру по абсолютной термодинамической шкале температур принят абсолютный ноль. В качестве второй реперной точки

принята температура, при которой находятся в термодинамическом равновесии вода, лед и насыщенный пар (по шкале Цельсия температура тройной точки равна $0,01^{\circ}\text{C}$). Каждая единица абсолютной температуры равна градусу Цельсия.

$$T = t + 273,15$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите методы исследования термодинамических систем. Почему при их качественном различии можно сказать, что они дополняют друг друга?
2. Что такое термодинамические параметры? Какие термодинамические параметры вам известны?
3. Что называется уравнением состояния системы?
4. Запишите уравнение состояния идеального газа, назовите входящие в него величины
5. Сформулируйте следствия из уравнения состояния идеального газа.
6. В чем заключается молекулярно-кинетическое толкование давления газа.
7. В чем заключается молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры газа?
8. Запишите основное уравнение, назовите входящие в него величины.

Тема 2.2 Статистические распределения.

Вероятность. Распределение Максвелла. Скорости теплового движения частиц.

Барометрическая формула. Распределение Больцмана

Вероятность. Теория вероятности изучает явления, которые имеют случайный характер. Случайным называется событие, которое нельзя предсказать с определенностью. Этим оно отличается от достоверного события.

Случайное событие, в частности, может состоять в том, что какая-либо физическая величина имеет определенное, но произвольное значение. Такие величины называются случайными. Случайные величины могут принимать как дискретные, так и непрерывные значения.

Вероятностью P некоторого события называется частота появления данного события в общем числе событий. Вероятность есть положительная величина. Из ее определения следует, что $0 \leq P \leq 1$. Если событие достоверно, то $P = 1$. Если событие не может произойти вообще, то $P = 0$.

Вероятность какого-либо события – это предел, к которому стремится отношение числа случаев, приводящих к осуществлению события, к общему числу случаев, при бесконечном увеличении последних.

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n}, \quad (2.2.1)$$

n' – число раз, когда событие произошло.

n – общее число событий.

Если случайная физическая величина принимает непрерывный ряд значений x , то вероятность dP того, что величина x находится в бесконечно малом промежутке между x и $x+dx$, определяется некоторой функцией $W(x)$, которая называется плотностью вероятности. Связь плотности вероятности и вероятности определяется из выражения $dP = W(x)dx$. Очевидно, что

$$\int dP = \int W(x)dx = 1 \quad (2.2.2)$$

Интегрирование производится по всему интервалу воз-

возможных значений величины

Предположим, что случайная величина принимает ряд значений x_1, x_2, \dots, x_N , с вероятностями P_1, P_2, \dots, P_N . Тогда ее среднее значение определяется соотношением

$$\langle x \rangle = \sum_1^N P_i x_i \quad (2.2.3)$$

Если x меняется непрерывно и плотность вероятности есть $W(x)$, то среднее арифметическое значение

$$\langle x \rangle = \int x W(x) dx \quad (2.2.4)$$

Аналогично можно определить средние значения и других величин: среднего квадратичного значения случайной величины

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 W(x) dx \quad (2.2.5)$$

среднего значения произвольной функции случайной величины

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) W(x) dx \quad (2.2.6)$$

и т. д.

Распределение Максвелла. При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории полагали, что молекулы идеального газа имеют различные скорости. Средняя квадратичная скорость является одной из характеристик движения всей совокупности молекул и не имеет смысла применительно к одной какой-нибудь молекуле или небольшому числу молекул. Вследствие теплового движения все направления движения молекул в газе предполагались равновероятными. Несмотря на случайный характер столкновений и вызываемых ими изменений скорости молекул, распределение оказывается не случайным, а вполне определенным. И теория, и опыт подтверждают это. Это распределение оказывается однозначным и единственно возможным. В газе, находящемся в состоянии равновесия, установится некоторое стационарное (не меняющееся со временем) распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону. Такой закон был теоретически выведен Максвеллом в 1859 г. При выводе этого закона Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого

числа n тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Предполагалось также, что внешние поля на газ не действуют. Определение распределения молекул по скоростям, формулируется следующим образом: *сколько молекул, или какая их часть, обладает скоростями, лежащими в некотором интервале вблизи заданной скорости.*

Будем говорить о числе молекул, скорости которых заключены в некотором интервале от v до $v+dv$, в этом случае следует говорить о вероятности встретить в газе данное число интересующих нас молекул.

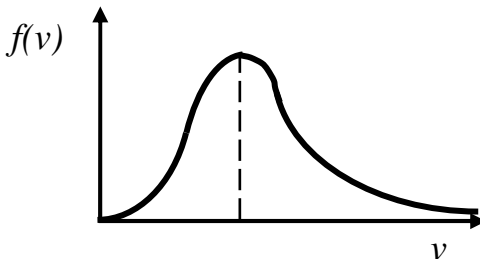
Математическое выражение функции распределения молекул идеального газа по скоростям было получено Максвеллом с помощью методов теории вероятностей: доля (относительное число) всех молекул в единице объёма, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (2.2.7)$$

При $dv=1$, это выражение даёт функцию распределения (плотность вероятности)

$$f(v) = \frac{dn}{ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (2.2.8)$$

Анализ функции распределения Максвелла в виде (2.2.8) показывает, что вид функции распределения для каждого газа зависит от рода газа (m) и от параметра состояния (T - температуры). Давление и объём газа на распределение молекул по скоростям не влияют.



Функция распределения (2.2.8) представлена на рисунке.2.2.1

Видно, что число молекул с очень маленькими и очень большими

Рисунок 2.2.1

скоростями невелико.

Из рисунка видно, что при возрастании скорости v множитель $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $f(v)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при значении v_B . Затем асимптотически стремится к нулю. Скорость v_B , при которой функция распределения максимальна, называется наиболее вероятной скоростью, причем этой скоростью и близкой к ней обладает наибольшее число молекул. Кривая распределения Максвелла не симметрична относительно v_B , относительное число молекул $\frac{dn}{n}$, скорости которых лежат в интервале скоростей от v до $v+dv$, находят как площадь заштрихованного на графике прямоугольника. Площадь же ограниченная кривой распределения и осью абсцисс всегда будет равна 1. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (2.2.9)$$

Исходя из распределения молекул по скоростям, можно найти распределение молекул газа по кинетическим энергиям поступательного движения молекул $W_k = mv^2/2$. Это распределение характеризуется функцией $f(W_k)$, которая вводится аналогично $f(v)$ и имеет вид

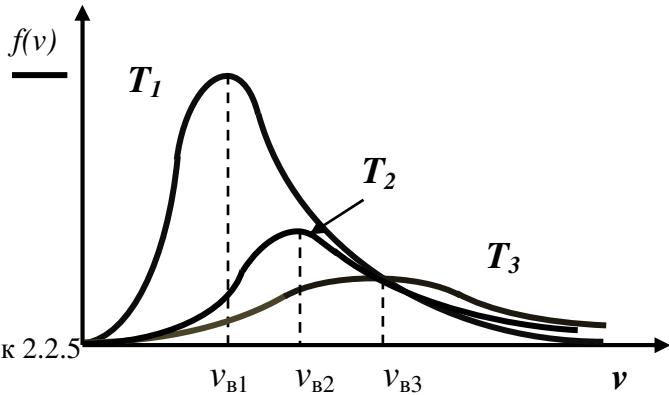
$$f(W_k) = \frac{dn}{ndW_k} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} W_k^{1/2} e^{-\frac{W_k}{kT}} \quad (2.2.10)$$

Анализ функции распределения в виде (2.2.10) показывает, что в показателе степени у экспоненты стоит отношение $(-W_k/kT)$ – безразмерная величина, характеризующая отношение кинетической энергии, соответствующей данной скорости v , к kT – характеризующую *среднюю* энергию молекул при данной температуре. Таким образом, распределение Максвелла характеризует распределение частиц по значениям кинетической энергии, т.е. определяет долю из общего числа молекул, которые имеют кинетические энергии в интервале от W_k до $W_k + dW_k$

Значение наиболее вероятной скорости можно найти продифференцировав функцию распределения Максвелла (2.2.8) по аргументу v (опустив постоянный множитель) и приравняв результат к нулю.

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (2.2.11)$$

Из этой формулы следует, что при повышении температуры, максимум функции распределения молекул по скоростям будет смещаться вправо.



При этом площади всех фигур, ограниченные кривыми, будут одинаковыми, общее число молекул газа не зависит от температуры. Поэтому кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

Из распределения Максвелла с учетом (2.2.4) можно найти среднюю арифметическую скорость движения молекул газа:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.2.12)$$

Сравнивая полученное значение средней арифметической скорости с ранее полученными значениями наиболее вероятной скорости

и средней квадратичной скорости $\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$,

можно получить соотношения между этими величинами

$$\langle v \rangle = 1,13 v_B$$

$$\langle v_{KB} \rangle = 1,22 v_B$$

Рисунок 2.2.2 иллюстрирует эти соотношения

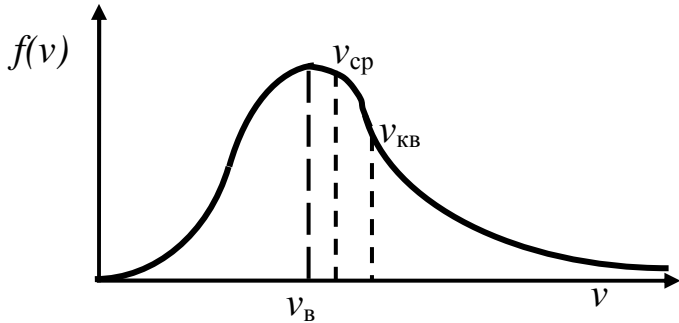


Рисунок 2.2.2

Часто используют приведенную формулу распределения Максвелла, учитывающую относительную скорость, равную $u = \frac{v}{v_{\hat{a}}}$. С учетом этого распределение Максвелла можно записать:

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}} ne^{-u^2} u^2 du \quad (2.2.13)$$

Это уравнение универсальное. В таком виде функция распределения не зависит ни от температуры, ни от рода газа.

Из последнего выражения (2.2.13) рассмотрим графическую зависимость

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$$

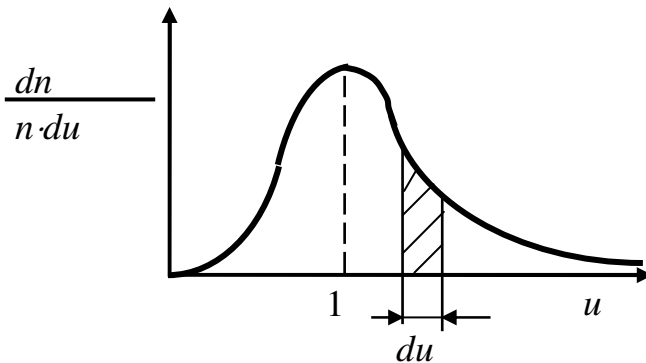


Рисунок 2.2.3

Доля молекул газа dn/n , скорости которых лежат в интервале от v/v_B до $v/v_B + dv/v_B$ или, что то же самое, от u до $u + du$, численно равна площади dS заштрихованной криволинейной трапеции на рисунке. Площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс на рисунке 2.2.3, равна единице.

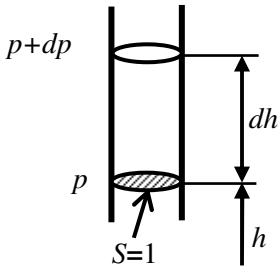
Распределения Больцмана.

При выводе уравнения состояния идеального газа предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему. Каково поведение идеального газа в поле внешней силы? Для упрощения задачи используем следующие предположения:

1) учитывая, что высота атмосферы 2000 км и на таких расстояниях сила тяжести практически не изменяется, будем считать ускорение силы тяжести одинаково для всех высот;

- 2) так как давление и плотность атмосферы даже на небольших высотах не велико, предположим, что атмосферы аналогичны свойствам идеального газа;
- 3) пренебрегая небольшой разностью молекулярных масс основных компонентов атмосферы, массу молекул газа, образующих атмосферу, считаем равной m_0 ;
- 4) с увеличением высоты температура воздуха изменяется по довольно сложному закону, этих изменений учитывать не будем и решим задачу для изотермической атмосферы.

Чтобы решить эту задачу возьмем изотермический столб воздуха с площадью основания 1 м^2



Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом вышележащих слоёв газа. Пусть p – давление на высоте h ; $p + dp$ – давление на высоте $h + dh$. Причём при $dh > 0$, $dp < 0$, так как с увеличением высоты давление уменьшается.

Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключённого

в объёме цилиндра с площадью основания, равного единице, и высотой dh . Найдем вес газа:

$$\frac{mg}{S} = \frac{\rho dVg}{S} = \frac{\rho S dhg}{S} = \rho g dh$$

Тогда

$$p - (p + dp) = \rho g dh \Rightarrow dp = -\rho g dh, \quad (2.2.14)$$

где ρ – плотность газа на высоте h .

Найдем значение плотности из уравнения Менделеева-Клапейрона.

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

Подставим в (2.2.23) найденное значение плотности и учтём, что при $h \leq 100$ км ускорение силы тяжести $g \approx \text{const}$

$$dp = -\frac{p g M}{RT} dh \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh \quad (2.2.15)$$

Предположим, что в интервале dh температура T постоянна ($T = \text{const.}$). Интегрируем по высоте от h_1 до h_2

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \int_{h_1}^{h_2} \frac{Mg dh}{RT}$$

Получим

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{Mg(h_2 - h_1)}{RT}$$

Потенцируем и получаем.

$$p_2 = p_1 e^{-\frac{Mg(h_2 - h_1)}{RT}} \quad (2.2.16)$$

Обычно высоты определяют относительно уровня моря, полагая $h_1=0$? тогда последняя формула будет иметь вид:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (2.2.17)$$

где p – давление на высоте h , p_0 – давление на высоте $h = 0$.

Из формулы (2.2.17) получим выражения для определения высоты

$$h = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p} \quad (2.2.18)$$

Формула (2.2.18) позволяет определять высоту с помощью барометра. Формулу (2.2.17), так же как и (2.2.18) называют барометрической формулой. Прибор, созданный на основе зависимости (2.2.18) называется альтиметром. Он представляет барометр, который проградуирован для непосредственного отсчета высоты над уровнем моря. Такие приборы используются в авиации, альпинизме.

Анализ барометрической формулы показывает, что чем больше молярная масса газа, и чем ниже температура, тем быстрее его давление убывает с высотой. Поэтому атмосфера по мере увеличения высоты все более обогащается легкими газами.

Применимость формулы (2.2.18) к реальной атмосфере несколько ограничена, поскольку атмосфера в действительности не находится в тепловом равновесии и ее температура меняется с высотой.

Подставим в (2.2.17) выражение для давления, используя основное уравнение молекулярно-кинетической теории ($P = nkT$; $P_0 = n_0kT$). получим.

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (2.2.19)$$

где n_0 – число молекул в единице объёма на высоте $h = 0$, n – на высоте, равной h .

Преобразуем показатель степени в формуле (2.2.19), умножив числитель и знаменатель на постоянную Авогадро. Получим

$$\frac{MN_A gh}{RN_A T} = \frac{m_0 gh}{kT},$$

где m_0 - масса молекулы газа.

Выражение (2.2.8) с учетом сделанных преобразований можно записать.

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.2.20)$$

Анализ формулы (2.2.20) показывает, что с уменьшением температуры число молекул на высотах, отличных от нуля, уменьшается. При температуре $T = 0$ все молекулы расположились бы на земной поверхности. При высоких температурах T , наоборот, молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно (т.к. $n \rightarrow n_0$). Существование атмосферы в её природном виде объясняется тепловым движением частиц воздуха.

Учтем, что $m_0 gh = W_n$ - потенциальная энергия молекулы в поле тяготения Земли. На разной высоте она различна. Следовательно, выражение (2.2.20) характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии.

$$n = n_0 e^{-\frac{W_n}{kT}}, \quad (2.2.21)$$

где n_0 – число молекул в единице объёма, где потенциальная энергия $W_n = 0$.

Больцман доказал, что выражение (2.2.21) справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле и называется распределением Больцмана.

Отношение n/n_0 показывает какова доля молекул, обладающих именно таким значением потенциальной энергии (W_n) при данной температуре.

Из распределения Больцмана следует:

- при $T = const$ плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.
- число частиц, обладающих определенными значениями потенциальной энергии определяется отношением величины потенциальной энергии W_n к тепловой энергии частицы kT . Чем больше энергия теплового движения, тем более разупорядочена система частиц, значит, тем более однородно распределены частицы в пространстве

Таким образом, Больцман дал распределение частиц по значениям потенциальной энергии, а Максвелл – по значениям кинетической энергии. В 1866 г. Больцман (1844-1906 г.) вывел более общее распределение, включающее распределение Максвелла. Оба распределения можно объединить в один закон – *распределение Максвелла-Больцмана*.

Число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в интервале между v до $v + \Delta v$, будет определяться следующим выражением.

$$dn_{W_n, v} = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mgh + \frac{mv^2}{2}}{kT}} v^2 dv. \quad (2.2.22)$$

В этом выражении n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где потенциальная энергия $W_n = 0$.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение вероятности события; плотности вероятности события. В чем отличие в применении этих понятий?

2. Каков физический смысл распределения молекул по скоростям? По энергиям?
3. Запишите математическое выражение распределение Максвелла для скоростей, энергий, относительных скоростей.
4. Как определяется наиболее вероятная скорость? средняя скорость?
5. Какие упрощения сделаны при выводе барометрической формулы?
6. Запишите барометрическую формулу и проанализируйте её?
7. Почему атмосфера по мере увеличения высоты все более обогащается легкими газами.?
8. Запишите уравнения Больцмана, в чем его физический смысл? Дайте анализ распределения Больцмана.
9. Каков физический смысл распределения Максвелла – Больцмана?

Тема 2.3. Основы термодинамики

Внутренняя энергия идеального газа. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Работа и теплота. Первое начало термодинамики (ПНТ).

Применение ПНТ к изопроцессам. Теплоёмкость многоатомных газов. Недостатки классической теории теплоёмкости.

Внутренняя энергия идеального газа. Термодинамика, как и молекулярная физика, занимается изучением физических процессов, происходящих в макроскопических системах, т.е. в телах, содержащих огромное число микрочастиц, взаимодействующих друг с другом и внешними телами.

Задачей термодинамического метода изучения состояний макроскопических систем является установление связей между непосредственно наблюдаемыми величинами, такими, как давление, объем, температура, концентрация раствора, напряженность электрического или магнитного поля, световой поток и т.д. Никакие величины, связанные с атомно-молекулярной структурой вещества (размеры атома или молекулы, их масса, количество и т.д.), не входят в рассмотрение при термодинамическом подходе к решению задач.

Термодинамический метод, не связанный с модельными представлениями, обладает большей общностью, отличается простотой и ведет, после ряда простых математических процедур, к решению целого ряда конкретных задач, не требуя никаких сведений о свойствах атомов или молекул.

В основе термодинамики лежат четыре закона (начала), являющиеся обобщением огромного количества опытных данных: I начало термодинамики, называемое также «принцип энергии», II начало, называемое «принцип энтропии», III начало термодинамики, называемое «постулат Нернста», а также нулевое начало термодинамики, называемое «принцип температуры».

Нулевое начало термодинамики формулируется следующим образом: *для каждой термодинамической системы*

существует состояние термодинамического равновесия, которое она, при фиксированных внешних условиях, достигает.

Например, чайник, снятый с плиты, сам остывает до комнатной температуры. Он получил название нулевого начала термодинамики, так как лишь после того как были открыты первое и второе начала термодинамики, стало ясно, что этот практически очевидный постулат нужно поставить впереди. По существу, нулевое начало термодинамики постулирует *существование температуры.*

Важной характеристикой термодинамической системы является *ее внутренняя энергия. Внутренняя энергия (U) складывается из энергии хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.) и энергии взаимодействия этих частиц.* Во внутреннюю энергию входят кинетическая энергия поступательного и вращательного и колебательного движения молекул и атомов, потенциальная энергия их взаимодействия, а также внутримолекулярная энергия (энергия электронных оболочек и внутриядерная энергии). К внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях.

Внутренняя энергия тела определяет его тепловое состояние и изменяется при переходе из одного состояния в другое. В данном состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией. Приращение внутренней энергии, при переходе системы из одного состояния в другое, всегда равно разности значений внутренней энергии в конечном и начальном состояниях независимо от пути, по которому совершался переход. Приращение внутренней энергии не зависит от характера процесса, приведшего к переходу системы из одного состояния в другое. Поэтому внутренняя энергия является *функцией состояния системы.*

Рассчитать внутреннюю энергию можно только для идеального газа. Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (т.е. молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия идеального газа U равна сумме кинетических энергий отдельных молекул

$$U = \sum_i W_i, \quad (2.3.1)$$

где W_i — кинетическая энергия отдельной молекулы. Так как в результате теплового движения молекулы могут участвовать в трех видах движения: поступательном, вращательном и колебательном, то энергия молекул, состоящих из некоторого числа атомов, не жестко связанных друг с другом, будет складываться из энергии поступательного и вращательного движений молекул и энергии колебательного движения атомов в молекуле:

$$W_i = W_{\text{поступ}} + W_{\text{вращ}} + W_{\text{колеб}}$$

Средняя энергия колебательного движения в два раза больше чем энергия поступательного или вращательного движения, т.к. складывается из средней кинетической энергии и равной ей средней потенциальной энергии молекулы.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Степень свободы i : это число независимых координат, полностью определяющих положение тела (материальной точки, системы материальных точек) в пространстве. Число степеней свободы молекулы определяется выражением:

$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$

В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью атомов, для них $i_{\text{колеб.}}=0$.

Таким образом, имеем: $i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}}$

Число степеней свободы молекулы определяется её строением. Молекулу одноатомного газа рассматривают как материальную точку на том основании, что масса такой частицы (атома) сосредоточена в ядре, размеры которого очень малы. Она имеет 3 степени свободы, все три поступательные. Двухатомная молекула рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью. Она имеет 5 степеней свободы: 3 поступательные и 2 вращательные. Трехатомная и многоатомная молекула имеет 6 степеней свободы: 3 поступательные и 3 вращательные. Для реальных молекул жесткой связи между атомами не существует и поэтому необходимо учитывать степени свободы колебательного движения.

Независимо от числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из них не имеет преимуществ перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная $1/3$ значения $\langle W_k \rangle$. Таким образом, на основании (2.1.13), можно найти энергию, приходящуюся на одну степень свободы поступательного движения:

$$\frac{1}{3} \langle W_k \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Нет причин полагать, что поступательное движение является в какой-то мере выделенным по сравнению с вращательным или колебательным. При взаимных столкновениях молекул возможен обмен их энергиями и превращение энергии вращательного движения в энергию поступательного движения и обратно. Таким путём устанавливается равновесие между значениями средних энергий поступательного и вращательного движения молекул. Поэтому следует считать, что на каждую степень свободы молекулы приходится энергия, равная $kT/2$.

Важнейший закон классической статистической физики – закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы утверждает: *для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы – энергия, равная kT .*

Следовательно, средняя кинетическая энергия молекулы, имеющей i степеней свободы

$$\langle W_i \rangle = \frac{i}{2} kT \quad (2.3.2)$$

Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (т.е. молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия U идеального газа представляет собой кинетическую энергию его молекул.

Для одного моля

$$U = \langle W_i \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} RT \quad (2.3.3.)$$

для произвольной массы m газа (произвольного числа молекул N)

$$U = \langle W_i \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} k T \frac{m}{M} N_A = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT = \frac{i}{2} \nu RT \quad ,$$

т.е.

$$U = \frac{i}{2} \nu RT \quad , \quad (2.3.4)$$

где M – молярная масса газа, $\nu = m/M$ – число молей.

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа *пропорциональна температуре газа* и зависит от числа степеней свободы его молекул. В случае реального газа внутренняя энергия включает в себя еще потенциальную энергию молекул, обусловленную существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Эту энергию можно найти, если известен характер взаимодействия между молекулами. В случае реального газа закон равномерного распределения по степеням свободы не позволяет найти его внутреннюю энергию.

Работа и теплота. Первое начало термодинамики (ПНТ). Рассмотрим термодинамическую систему, для которой механическая энергия не изменяется, а изменяется лишь ее внутренняя энергия. Внутренняя энергия закрытой системы (т.е. системы, которая не обменивается веществом с внешней средой) может изменяться при её взаимодействии с внешними телами: путем совершения работы и путем теплообмена.

В первом случае обмен энергией между системой и внешними телами осуществляется в форме работы и количественно характеризуется *работой* A' , совершенной над системой. Этот способ передачи энергии осуществляется при силовом взаимодействии системы с внешними телами. Для совершения работы над макроскопически неподвижной системой необходимо, чтобы перемещались взаимодействующие с ней внешние тела, при этом изменяются объем и форма системы. Например, при вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень (внешнее тело), перемещаясь, совершает работу над газом A' . Газ сжимается, температура его

повышается и, следовательно, изменяется (увеличивается) его внутренняя энергия. Газ при этом совершает работу над поршнем. Работу, совершаемую данным телом (системой) над внешними телами обозначают буквой A . Для одного и того же процесса, как вытекает из третьего закона Ньютона, $A = -A'$.

Изменение внутренней энергии термодинамической системы путем теплообмена обусловлено различием значения температур между телами или частями одного и того же тела, термодинамической системы. Теплообмен может осуществляться не только между соприкасающимися друг с другом телами, т.е. путем теплопроводности и конвективного теплообмена, но и между удаленными телами посредством теплообмена излучением. Количество энергии, переданное системе внешними телами в форме теплоты, называется *количеством теплоты*, или *теплотой*, сообщенной системе.

В отличие от внутренней энергии, которая является функцией состояния системы, понятия работы и теплоты имеют смысл только в связи с процессом изменения системы. Они являются энергетическими характеристиками этого процесса и зависят от способа перехода системы из начального состояния в конечное. Таким образом, теплоту и работу нельзя рассматривать как различные виды энергии системы, а следовательно, нельзя говорить ни о «запасе работы», ни о «запасе теплоты» в системе.

В реальных условиях оба способа передачи энергии системе, как в форме работы, так и в форме теплоты, сопутствуют друг другу. Например, при нагревании тела расширяются и совершают работу против сил внешнего давления. В системе СИ теплота и работа измеряются джоулями.

Таким образом, можно говорить о двух формах передачи энергии от одних тел к другим: работе и теплоте. При этом энергия механического движения может превращаться в энергию теплового движения и наоборот. При этих превращениях соблюдается закон сохранения и превращения энергии. Применительно к термодинамическим процессам этим законом и является первое начало термодинамики, установленное в результате обобщения многовековых опытных данных.

Допустим, что некоторая термодинамическая система (например, газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1 , получила некоторое количество теплоты Q и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией U_2 , совершила работу A над внешней средой, т.е. против внешних сил. В этом случае $Q=U_2-U_1+A$ или

$$Q = \Delta U + A \quad (2.3.5)$$

Уравнение (2.3.5) выражает первое начало термодинамики: *теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.* Для бесконечно малых процессов выражение (2.3.5) записывают в дифференциальной форме

$$dQ = dU + dA$$

или в более корректной форме

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.3.6)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты, dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы, δA – элементарная работа. Различие в записи обусловлено тем, что только dU является полным дифференциалом, ибо является функцией состояния системы, δQ а и δA полными дифференциалами не являются.

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $\Delta U=0$. Тогда, согласно (2.3.5) $A=Q$, т.е. вечный двигатель первого рода – *периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия, невозможен.* Это одна из формулировок первого начала термодинамики.

Работа газа при изменении его объема. Найдем работу, совершаемую газом при изменении его объема. Рассмотрим газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (Рис 2.3.1). Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dl , то производит над ним работу

$$\delta A = Fdl = PSdl = PdV,$$

где S – площадь поршня, $Sdl = dV$ – изменение объема газа.

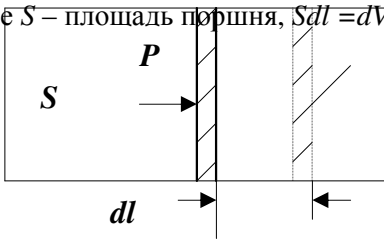


Рисунок 2.3.1

Таким образом,

$$\delta A = PdV \quad (2.3.7)$$

Полная работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 находится интегрированием формулы (2.3.7)

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.3.8)$$

И графически она изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $P(V)$ (Рисунок 2.3.2)

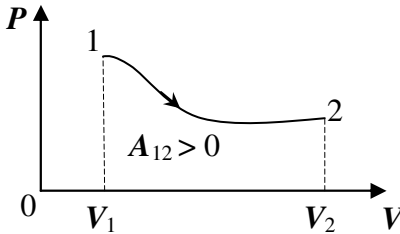


Рис.2.3.2

Таким образом, работа не определяется только начальным и конечным состояниями газа, т.е. не является полным дифференциалом.

Теплоемкость. *Теплоёмкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимым для нагревания этого тела на 1 градус.*

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

Удельная теплоёмкость (c) есть количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 градус.

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} = \frac{C}{m},$$

Для газов удобно пользоваться молярной теплоёмкостью (C_M). Это количество теплоты необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус.

$$C_M = \frac{\delta Q}{\nu dT} = cM$$

Применение ПНТ к изопроцессам.

Изохорный процесс. Для него $V = \text{const}$. Диаграмма этого процесса (изохора) изображена на рис.3.

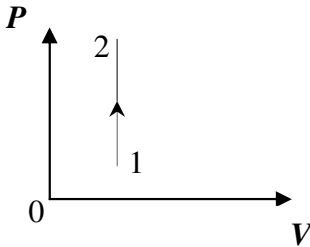


Рис.2.3.3

Изохорный процесс практически осуществляется при нагревании или охлаждении газа в толстостенном сосуде постоянного объема. Процесс 1-2 соответствует нагреванию, а процесс 2-1 – охлаждению газа.

При изохорном процессе газ не совершает работы:

$$\delta A = PdV = 0 \Rightarrow \delta Q = dU \quad (2.3.9)$$

т.е. вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии.

Согласно формуле (2.3.4) для произвольной массы газа можно записать

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = \nu \frac{i}{2} R dT \quad (2.3.10)$$

Тогда значение молярной теплоемкости при постоянном объеме

$$C_{v,M} = \frac{\delta Q}{(\nu dT)} = \frac{i}{2} R \quad (2.3.11)$$

Таким образом, первое начало термодинамики для изохорного процесса будет иметь вид

$$\delta Q = dU = \nu C_{v,M} dT \quad (2.3.12)$$

Изобарный процесс. Для него $P=const$. Диаграмма этого процесса (изобара) изображена на рис.4.

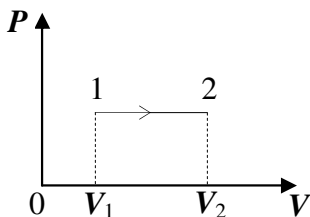


Рис.2.3.4

Практически изобарный процесс осуществляется при нагревании (процесс 1-2) или охлаждении (процесс 2-1) газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем, на который действует постоянное внешнее давление.

Учитывая, что для произвольной массы газа $PV=\nu RT$, запишем первое начало термодинамики в дифференциальной форме для изобарного процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT \quad (2.3.13)$$

Из полученного выражения следует, что молярная теплоемкость при постоянном давлении определяется следующим соотношением

$$c_{p,M} = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{i}{2} R + R = c_{v,M} + R \quad (2.3.14)$$

Выражение

$$C_{p,M} = C_{v,M} + R \quad (2.3.15)$$

называется уравнением Майера; оно показывает, что $C_{p,M}$ всегда больше $C_{v,M}$ на величину универсальной газовой постоянной R . Это объясняется тем, что для нагревания газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа.

Таким образом, можно определить физический смысл универсальной газовой постоянной R : она численно равна работе, совершаемой одним моле идеального газа при его изобарном нагревании на 1 K .

С учетом (2,3.15) первое начало термодинамики для изобарного процесса можно также записать в виде

$$\delta Q = \nu C_{p,M} dT, \quad (2.3.16)$$

Изотермический процесс. Для него $T = \text{const}$. Диаграмма изотермического процесса (изотерма) изображена на рис.2.3.5.

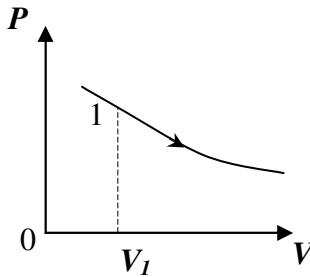


Рисунок.2.3.5

Практически процесс расширения или сжатия газа можно считать изотермическим, если он осуществляется сравнительно медленно, а теплоемкость внешней среды столь велика, что теплообмен между газом и внешней средой не вызывает изменения её температуры. Примерами изотермических процессов могут служить процессы кипения, конденсации, плавления и кристаллизации химически чистых веществ, которые происходят при постоянной температуре, если внешнее давление постоянно.

Внутренняя энергия идеального газа в изотермическом процессе не изменяется, так как $T=const$ и $dT=0$, т.е.

$$dU = \nu C_V dT = 0$$

Тогда, из первого начала термодинамики (2.3.6) следует, что вся теплота, сообщаемая газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил, т.е.

$$\delta Q = \delta A$$

Полное количество теплоты, сообщенное газу можно найти интегрированием, учитывая (2.3.7) и используя уравнение Менделеева-Клапейрона для определения P

$$Q_{12} = A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3.17)$$

где $\nu = m/M$ – число молей.

Для процесса 1-2 (рис.5), соответствующего изотермическому расширению газа, $Q_{12} > 0$ и $A_{12} > 0$. Для обратного процесса 2-1, соответствующего изотермическому сжатию газа $Q_{12} < 0$ и $A_{12} < 0$.

Определим теплоёмкость газа при изотермическом процессе ($dT = 0$)

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{0} \rightarrow \infty.$$

Бесконечная теплоёмкость не является физическим абсурдом. Она означает, что подводимое к газу тепло не приводит к изменению его температуры, т.к. всё тепло тратится на совершение работы.

Адиабатный процесс. Это процесс, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между системой и окружающей средой.

К адиабатным можно отнести все быстротекающие процессы. Практически адиабатный процесс осуществляется при достаточно быстром расширении или сжатии газа. Его широко применяют в циклах двигателей внутреннего сгорания, холодильных установках.

Из первого начала термодинамики (2.3.6) для адиабатического процесса следует, что

$$\delta A = -dU, \quad (2.3.18)$$

т.е. внешняя работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы. При расширении газ совершает работу, а внутренняя энергия уменьшается, так как уменьшается температура

Учитывая, выражение (2.3.12) для dU , найдем работу адиабатного расширения газа от объема V_1 до V_2 (при этом температура газа уменьшается от T_1 до T_2):

$$A_{12} = -\nu C_{v,M} \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_{v,M} (T_1 - T_2) \quad (2.3.19)$$

Можно показать, что для адиабатного процесса

$$PV^\gamma = const, \quad \text{где } \gamma = \frac{C_{p,M}}{C_{v,M}} = \frac{i+2}{i}, \quad (2.3.20)$$

где γ - показатель адиабаты (коэффициент Пуассона), i - число степеней свободы молекулы газа.

Уравнение (2.3.20) называют уравнением Пуассона или уравнением адиабаты.

Диаграмма этого процесса (адиабата) изображена на рис.2.3.55. Так как $\gamma > 1$, то адиабата идет круче, чем изотерма, уравнение которой

$$PV = const.$$

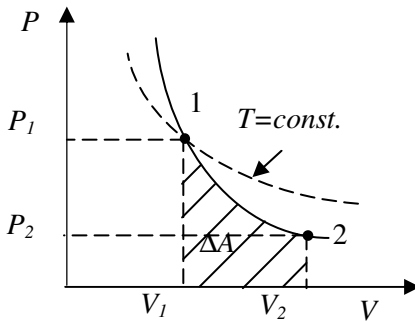


Рисунок 2.3.6

Процесс 1-2 соответствует адиабатическому расширению газа. В этом случае $\delta A > 0, dU < 0$. Обратный процесс 2-1 соответствует адиабатическому сжатию газа. В этом случае $\delta A < 0, dU < 0$.

Выразим из уравнения (2.3.20) значение $C_{v,M}$

$$\gamma = \frac{C_{p,M}}{C_{v,M}} = \frac{C_{v,M} + R}{C_{v,M}} = 1 + \frac{R}{C_{v,M}};$$

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_{v,M}} \Rightarrow C_{v,M} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Подставляя найденное выражение $C_{v,M}$ в (2.3.19) окончательно имеем

$$A = \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.3.21)$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона можно получить другие уравнения адиабаты

$$TV^{\gamma-1} = const, \quad (2.3.22)$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = const$$

В соответствии с полученными соотношениями (2.3.22) можно записать

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

Тогда выражение (2.3.21) можно также представить в виде

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) \quad (2.3.23)$$

или

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right) \quad (2.3.24)$$

Теплоемкость многоатомных газов. Недостатки классической теории теплоёмкости. Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании. Если газ нагревать при постоянном объёме, то всё подводимое к газу тепло идёт на нагревание газа, т.е. на изменение его внутренней энергии. И такая теплоёмкость называется теплоёмкостью при постоянном объёме (C_V).

Если нагревать газ при постоянном давлении, то подводимое тепло затрачивается и на нагревание газа, и на совершение работы. Отсюда ясно, что теплоёмкость при постоянном давлении больше чем при постоянном объёме.

$$C_p > C_V$$

Подводимое тепло и теплоёмкость зависят от того, каким путём осуществляется передача тепла. Следовательно, и теплота Q , и теплоёмкость C не являются функциями состояния. Молярная теплоёмкость одного моля идеального газа при постоянном объёме определяется в соответствии с формулой (2.3.11), а при постоянном давлении в соответствии с формулой (2.3.14).

Таким образом, молярная теплоёмкость определяется только числом степеней свободы молекул газа, не зависит от температуры. Для одноатомных газов $C_{V,M} \approx 12,5$ Дж/(моль·К), для двухатомных газов $C_{V,M} \approx 20,8$ Дж/(моль·К), для многоатомных газов $C_V \approx 25$ Дж/(моль·К). Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с измеренными при нормальных условиях значениями теплоёмкостей ряда газов: инертными газами и парами одноатомных металлов, азотом (N_2), кислородом (O_2) и другими двухатомными газами, а также с трехатомными газами. Значительное расхождение между теорией и опытом наблюдалось для сложных молекул типа C_6H_6 , C_2H_5OH . Экспериментальные данные показывают также, что для всех веществ, в том

числе и для газов, теплоемкость растет с ростом температуры. При достаточно низких температурах теплоемкость быстро убывает с понижением температуры и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

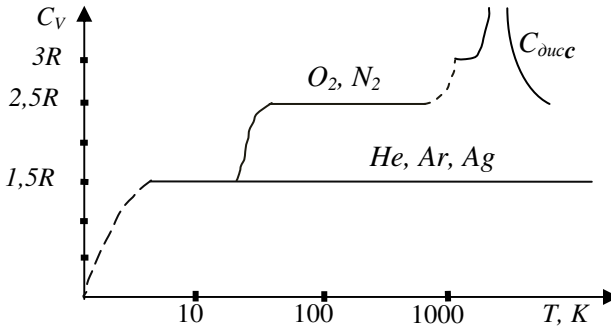


Рисунок 2.3.7

Однако классическая теория теплоемкости плохо согласуется с экспериментальными значениями теплоемкостей многоатомных газов при средних и высоких температурах. Из теории Больцмана следует, что C_V не зависит от температуры. Для одноатомного газа это выполняется в очень широком интервале температур, а для двухатомного газа только в интервале примерно от 100 К до 1000 К. (Рисунок 2.3.7). Причина этих трудностей заключается в том, что закон о равномерном распределении энергии между всеми степенями свободы молекул справедлив лишь для простейших газов, находящихся при не слишком низких температурах. Правильное качественное и количественное объяснение результатов опытов по измерению теплоемкости в широком интервале температур, было получено на основе квантовой теории теплоемкости, развитой А.Эйнштейном в 1905г. По классическим представлениям энергия, приходящаяся на одну степень свободы, может изменяться в результате внешнего воздействия (нагрева) непрерывно, т.е. на любую величину. По квантовой теории таким свойством обладает только энергия поступательного движения, а энергия вращательного и колеба-

тельного движения молекул может изменяться лишь дискретно, т.е. скачками на конечную величину, называемую квантом энергии.

При низких температурах вращательное движение как бы "вымерзает" и двухатомные молекулы движутся поступательно, как и одноатомные. Равны и их теплоёмкости. Квантованию подчиняется только энергия вращательного движения. Энергия поступательного движения может изменяться непрерывно. При увеличении температуры свыше 1000 К, начинает сказываться колебания атомов в молекуле относительно друга. Атомы в молекуле не связаны жестко. Происходят колебания вдоль оси x . Появляется шестая степень свободы, колебательная. Одна колебательная степень свободы несёт $2/2(kT)$. Так как при этом есть и кинетическая $1/2(kT)$ и потенциальная $1/2(kT)$ энергии. При температуре выше 2500 К молекулы диссоциируют (распадаются на отдельные атомы). На диссоциацию молекул тратится энергия в 10 раз превышающая среднюю энергию их поступательного движения при этих температурах. Это обстоятельство является причиной сравнительно низкой температуры пламени. Кроме того, следует учитывать, что и сам атом сложная система. При очень больших температурах начинает сказываться движение электронов внутри атомов, ионизация атомов.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется степенью свободы? Чем определяется количество степеней свободы молекулы?
2. Сформулировать закон Больцмана о равномерном распределении по степеням свободы.
3. Почему колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергией, чем поступательная?
4. Дайте определение внутренней энергии идеального газа. В результате каких процессов может меняться внутренняя энергия системы?
5. Что такое теплоемкость газа? Почему теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме?
6. Как определяется понятие работы в термодинамике?

7. Сформулируйте первое начало термодинамики. Запишите первое начало термодинамики для изопроцессов.
8. В чем сущность недостатков классической теории теплоемкости.

Тема 2.4. Второе начало термодинамики.

Обратимые и необратимые тепловые процессы. Круговые процессы.

Тепловые машины и холодильники. Цикл Карно. Максимальный КПД тепловой машины. Энтропия и её связь с термодинамической вероятностью.

Статистический смысл второго начала термодинамики

Обратимые и необратимые тепловые процессы. Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. *Обратимым называется такой процесс, который, будучи проведён в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние так, что система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, а состояние тел вне системы остаётся неизменным.* Всякий процесс не удовлетворяющий эти условиям называется *необратимым*.

Реальный термодинамический процесс всегда необратим. Тем не менее, в термодинамике говорят об обратимом процессе как о некоторой идеализированной схеме процесса. В термодинамике доказано, что необходимым и достаточным условием обратимости термодинамического процесса является его равновесность. Процессы, в ходе которых система всё время остаётся в состоянии равновесия, называются *равновесными* или *квазистатическими*. Только равновесные квазистатические состояния могут изображаться в виде кривой, например $P = f(V)$. Если же состояние неравновесное, то хотя бы один из параметров, определяющий состояние системы не будет иметь определенного значения.

Только в обратимых процессах теплота используется по назначению. Если процесс неравновесный, то будет наблюдаться необратимый переход энергии из системы.

Круговые процессы (циклы). *Процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние называется круговым процессом или циклом.* На диаграмме процессов цикл изображается замкнутой кривой (рис.2.4.1.).

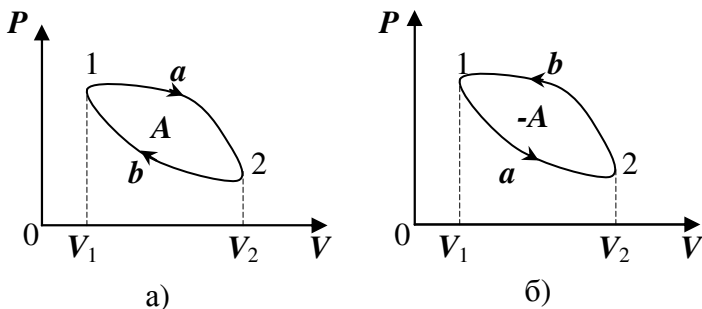


Рисунок 2.4.1.

Цикл можно разбить на процесс расширения 1-2 и сжатия 2-1. Работа расширения, которая определяется площадью фигуры $1a2V_2V_1$, положительна, т.к. $dV > 0$. Работа сжатия, которая определяется площадью фигуры $2b1V_1V_2$, отрицательна, т.к. $dV < 0$. Следовательно, работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой.

Если за цикл совершается положительная работа (цикл протекает по ходу часовой стрелки), то он называется *прямым* (рис. 2.4.1 а). Если за цикл совершается отрицательная работа (цикл протекает против хода часовой стрелки), то он называется *обратным* (рис. 2.4.1 б). Внутренняя энергия тела зависит только от его состояния. Поэтому полное изменение энергии газа в результате кругового процесса равно нулю. Следовательно, по первому началу термодинамики

$$Q = \Delta U + A = A \quad (2.4.1)$$

В прямом цикле $A > 0$ и $Q > 0$, т.е. газ совершает работу за счет сообщенной ему теплоты. В обратном цикле $A < 0$ и $Q < 0$, т.е. над газом совершается работа внешними телами и от него отводится эквивалентное ей количество теплоты.

Тепловые машины и холодильники. *Прямой цикл используется в тепловых машинах – периодически действующих двигателях, совершающих работу за счет получения извне теплоты. Обратный цикл используется в холодильных машинах – периодически действующих двигателях, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой.*

Термодинамика как наука развилась в начале XIX века из необходимости объяснить работу тепловых машин. Термодинамические расчеты необходимы при конструировании любых машин, способных производить работу. Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократно некий круговой процесс (цикл). Рассмотрим цикл тепловой машины (Рис.2.4.1.а). Пусть в ходе цикла рабочее вещество (газ) сначала расширяется до объема V_2 , а затем сжимается до первоначального объема V_1 . Чтобы работа, совершенная за цикл была больше нуля, давление в процессе расширения должно быть больше, чем при сжатии. (Рис.2.4.2)

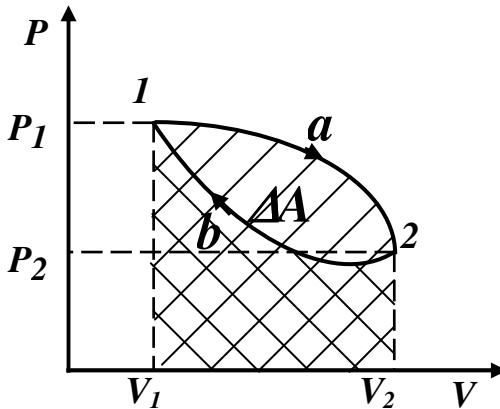


Рисунок 2.4.2

Для этого рабочему телу нужно в ходе расширения сообщать теплоту, а в ходе сжатия – отнимать. Т.к. передача тепла происходит сама собой только от более горячего тела к более холодному следовательно должны существовать: более горячее тело, передающее веществу количество тепла Q_1 (*нагреватель*), и более холодное тело, которому вещество отдает количество тепла Q_2 (*холодильник*)

Итак, обязательными частями тепловой машины являются: *нагреватель* (источник энергии), *холодильник* и *рабочее тело* (газ, пар).

Работа, совершенная за цикл, равна площади цикла и с учетом (2.4.1) определяется выражением

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (2.4.2)$$

где Q_1 - теплота, получаемая рабочим телом при расширении, Q_2 - теплота отдаваемая рабочим телом при сжатии, A - работа, совершаемая, рабочим телом за цикл.

Эффективность работы тепловую машины принято характеризуют коэффициентом полезного действия, который определяется как отношение совершаемой за цикл работы к получаемой за цикл теплоте.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (2.4.3)$$

Холодильная машина работает по обратному циклу (2.4.1.б) Такая машина отбирает за цикл от тела с более низкой температурой количество теплоты Q_2 и отдает телу с более высокой температурой количество теплоты Q_1 . Эффективность работы холодильной машины характеризуется холодильным коэффициентом (ХК)

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} , \quad (2.4.4)$$

где Q_2 - количество теплоты, отнятое за цикл у тела с более низкой температурой, Q_1 -количество теплоты отданное телу с более высокой температурой, A' -работа, которая затрачивается на приведение машины в действие.

Чтобы термический коэффициент $\eta=1$, должно выполняться условие $Q_2=0$, т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, что было бы очень выгодно, ибо вся теплота полученная рабочим телом была бы превращена в работу. Первое начало термодинамики не противоречит этому случаю (изотермический процесс). Идея о том, что, для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами была впервые изложена в работе С.Карно « Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» в 1824г. Невозможность создания теплового двигателя, работающего с одним источником теплоты (так называемый вечный двигатель второго рода, т.е. периодически действующего двигателя который давал бы работу за счет охлаж-

дения одного источника количества тепла), составляет содержание *второго начала термодинамики*. Существует несколько формулировок этого закона. В формулировке Кельвина – Планка: вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу. В формулировке Клаузиуса: Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к горячему.

Соответственно этой формулировке была доказана невозможность вечного двигателя второго рода, который целиком превращал бы в работу теплоту, извлекаемую из окружающих тел (океана, атмосферного воздуха и др.)

Цикл Карно. Максимальный КПД тепловой машины. Рассмотрим обратимый круговой процесс, при помощи которого тепло можно превратить в работу, чтобы полезная работа была максимальной. Такой круговой процесс был впервые введен в рассмотрение С. Карно и носит название цикла Карно

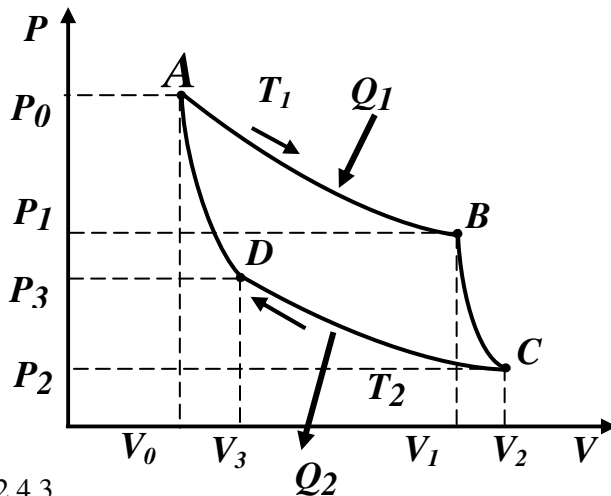


Рисунок 2.4.3

С. Карно доказал, что для того чтобы осуществить этот процесс необходимо, как минимум, три тела: нагреватель, холодильник и рабочее тело (газ). Обратимый цикл, совершаемый в тепловой машине рабочим телом, вступающим в теплообмен с двумя резервуарами бесконечно большой тепло-

емкости (нагревателем и холодильником), может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат.

Коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.4.5)$$

При выводе (2.4.14) не делалось никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины. Кроме того цикл Карно, на всех стадиях был проведён так, что не было необратимых процессов, не было соприкосновения тел с различными температурами. Поэтому получить в круговом процессе более высокий КПД принципиально невозможно. Это дает основание для утверждения, получившего название *теоремы Карно*: *из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей (T_1) и холодильников (T_2), наибольшим КПД обладают обратимые машины. При этом КПД обратимых машин, работающих при одной и той же температуре нагревателя и холодильника, одинаков и не зависит от конструкции машины и рода рабочего тела.*

Таким образом, КПД идеального теплового двигателя, работающему по обратимому циклу, будет равен.

$$\eta_{ид} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.4.6)$$

Энтропия и её связь с термодинамической вероятностью.

Из рассмотрения обратимого цикла Карно следует, что $Q_1 \neq Q_2$. Это следствие разных путей перехода из точки A в точку A . Всё это ещё раз подтверждает, что теплота Q не является функцией состояния. Но равны между собой отношения этих теплот (2.4.13) к термодинамическим температурам, при которых они были получены или отданы

$$\left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right|$$

Отношение теплоты Q , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется приведённой теплотой Q^* .

$$Q^* = \frac{Q}{T} \quad (2.4.7)$$

Для подсчёта приведённой теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где температуру T можно считать постоянной. Тогда приведённая теплота на каждом участке будет равна.

$$\delta Q^* = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.4.8)$$

Суммируя приведённые теплоты на всех участках получим

$$Q_{1-2}^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.4.9)$$

Найдем приведённую теплоту Q^* в обратимом цикле Карно.

$$Q_{\text{Карно}}^* = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^C \frac{\delta Q}{T} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T} + \int_D^A \frac{\delta Q}{T}$$

Второй и четвёртый члены равны нулю, так как в адиабатическом процессе $dQ = 0$. Тогда с получим.

$$Q_{\text{Карно}}^* = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ + \frac{1}{T_2} \int_C^D dQ = \frac{Q_1}{T_1} + \left(-\frac{Q_2}{T_2} \right) = 0 \quad (2.4.10)$$

Строгий теоретический анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (2.4.18)$$

Из математики известно, что если справедливо такое равенство вида (2.4.18), то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции. А из физики известно, что если полный дифференциал функции равен нулю, то эта функция есть функция состояния.

Функция состояния, дифференциалом которой является выражение $\frac{\delta Q}{T}$ называется *энтропией* и обозначается S

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (2.4.11)$$

Понятие энтропии в физику чисто теоретически ввел немецкий учёный Клаузиус в 1865 году, на греческом языке он означает “превращение”. Несмотря на это обстоятельство и отсутствие приборов, которые бы измеряли энтропию вещества, это понятие оказалось чрезвычайно плодотворным.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow S = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (2.4.12)$$

Абсолютное значение энтропии S определяется с точностью до постоянной интегрирования. На практике обычно нужно знать не абсолютное значение энтропии S , а её изменение при переходе из одного состояния в другое.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.4.13)$$

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то, согласно (2.4.13) изменение энтропии

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}, \quad (2.4.14)$$

где подынтегральное выражение и пределы интегрирования надо выразить через величины, характеризующие исследуемый процесс. Исходя из выражения (2.4.14), можно найти изменение энтропии в процессах идеального газа

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_{v,M} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (2.4.15)$$

т. е. изменение энтропии $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода $1 \rightarrow 2$.

Так как для адиабатического процесса $\delta Q=0$, то $\Delta S=0$ и, следовательно, $S = const$, т. е. адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии. Поэтому его часто называют изоэнтропийным процессом.

При изотермическом процессе ($T_1=T_2$) из формулы (2.4.15) следует,

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.4.16)$$

при изохорном процессе $V_1=V_2$

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_{v,M} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.4.17)$$

Из формулы (2.4.16) (2.4.17) следует, что для обратимых процессов изменение энтропии

$$\Delta S = 0 \quad (2.4.18)$$

В термодинамике доказывается, что энтропия системы, совершающей необратимый цикл, возрастает:

$$\Delta S > 0 \quad (2.4.19)$$

Соотношения (2.4.26) и (2.4.27) можно представить в виде *неравенства Клаузиуса*

$$\Delta S \geq 0 \quad (2.4.20)$$

Или

$$dS \geq 0 \quad (2.4.21)$$

Энтропия замкнутой системы при любых, происходящих в ней процессах, не может убывать (или увеличивается или остаётся постоянной). Если же система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом.

Неравенство Клаузиуса в виде (2.4.28), или (2.4.29) является математической формулировкой второго начала термодинамики. Действительно, возрастание энтропии системы при необратимом процессе выражает тот факт, что теп-

ло само по себе не может переходить от менее нагретых к более нагретым телам..

Понятие энтропии имеет глубокий физический смысл, едва ли не больший, чем понятие энергии. Поскольку энтропия остается постоянной при обратимом характере процесса и возрастает при необратимых процессах, энтропию рассматривают как меру необратимости термодинамического процесса. В состоянии термодинамического равновесия энтропия системы максимальна.

Статистический смысл второго начала термодинамики. Состояние макроскопического тела, заданное с помощью макроскопических величин, характеризующих все тело в целом (объем, давление, температура, внутренняя энергия и др.), называется *макросостоянием*.

Состояние макроскопического тела, охарактеризованное настолько подробно, что оказываются заданными состояния всех образующих тело молекул, называется *микросостоянием*.

Всякое макросостояние может быть осуществлено различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние тела. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется *статистическим весом* или *термодинамической вероятностью* макросостояния и обозначается W . Таким образом, статистический вес представляет собой число микроскопических способов, которыми может быть осуществлено данное макросостояние. Можно показать, что все микросостояния данной системы равновероятны, вследствие чего статистический вес оказывается пропорциональным вероятности (обычной) макросостояния. Утверждение о равновероятности всех микросостояний лежит в основе статистической физики и носит название эргодической гипотезы.

Термодинамическая система стремится к состоянию с максимальной термодинамической вероятностью. Но мы знаем, система стремится и к состоянию с максимальной энтропией, которое соответствует состоянию термодинамического равновесия. Следовательно, между энтропией и термодинамической вероятностью должна существовать связь.

Из теории вероятности известно, что вероятность того, что два независимых события произойдут одновременно, равна произведению вероятностей этих событий. Можно показать, что этим свойством обладает и термодинамическая вероятность

$$W = W_1 W_2 \quad (2.4.29)$$

Энтропия – аддитивная величина и поэтому связывать её напрямую со статистическим весом нельзя. Аддитивной величиной является логарифм статистического веса. Действительно, взяв логарифм от (2.4.29), получим

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 \quad (2.4.30)$$

Больцман предложил следующую формулу для энтропии.

$$S = k \ln W \quad (2.4.31)$$

где k – постоянная Больцмана.

Состояние, осуществляемое малым числом способов, называется *упорядоченным* или *неслучайным*. Состояние, осуществляемое многими различными способами, называется *беспорядочным* или *случайным*. С этой точки зрения *энтропия* выступает как *мера беспорядочности, хаотичности термодинамической системы*.

Связь между энтропией и термодинамической вероятностью (статистическим весом) позволяет несколько иначе трактовать второе начало термодинамики. Действительно, на основании вышеизложенного, можно утверждать, что всякая изолированная система переходит из менее вероятных состояний в более вероятные состояния, что сопровождается ростом её термодинамической вероятности, а, следовательно, и энтропии. Состояние системы с наибольшей термодинамической вероятностью является равновесным и ему соответствует максимальное значение энтропии. Учитывая статистический смысл энтропии, второе начала термодинамики можно сформулировать следующим образом: во всех имеющихся в природе замкнутых системах наиболее *вероятным* изменением энтропии является её возрастание.

Третье начало термодинамики. Если движение тела абсолютно упорядочено, например, при вращении твёрдого тела все молекулы этого тела имеют одну и ту же угловую ско-

рость, то такое состояние осуществляется одним единственным способом ($W=1$). Тогда энтропия будет равна нулю.

$$S = k \ln 1 = 0$$

Энтропия чисто механического движения всегда равна нулю. При $T = 0 \text{ K}$ молекулы перестают участвовать в хаотическом тепловом движении. Они как бы "замерзают". Термодинамическая вероятность такого состояния $W = 1$. Это состояние полной упорядоченности, никакого перемешивания, никакой хаотичности.

В 1906 году немецкий учёный Нернст на основании большого числа опытных данных сформулировал теорему (теорема Нернста), которую и называют *третьим началом термодинамики*. Согласно этой теореме энтропия системы при температуре абсолютного нуля равна нулю.

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

Из того факта, что при $T = 0$ и $S = 0$ следует, что абсолютный нуль недостижим. Если бы существовало тело с нулевой температурой, то был бы возможен вечный двигатель второго рода. Это следствие из теоремы Нернста доказал М. Планк.

Из третьего начала термодинамики следует, что при $T \rightarrow 0$ теплоёмкость также стремиться к нулю, что подтверждается экспериментально.

Квантовая теория приводит к выводу, что при абсолютном нуле частицы обладают некоторой энергией, тем большей, чем меньше масса частицы. Эта энергия не может быть отнята у частицы. Это нулевая энергия, нулевые колебания. Эта энергия не является тепловой. Она не связана с хаотическим тепловым движением, а имеет квантовый характер.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются обратимый и необратимый процессы? Почему все реальные процессы необратимы?
2. Какой цикл называется прямой, какой - обратный? Проанализируйте эти циклы.
3. Дайте определение тепловой машине и холодильнику. Какие величины характеризуют их эффективность?

4. Назовите составные части тепловой машины. В чем их назначение?
5. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая от нагревателя, полностью преобразуется в работу?
6. Дайте определение второго начала термодинамики в двух формулировках?
7. Представьте цикл Карно на диаграмме (p, V), назовите изопроцессы, которые определяют данный цикл.
8. На диаграмме цикла Карно покажите какой площадью определяется работа, совершенная газом; работа, совершенная над газом.
9. Сформулируйте теорему Карно.
10. Чему равен к.п.д. идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно? Каковы способы его повышения?
11. Дайте определение энтропии. Запишите неравенство Клаузиуса.
12. В чем статистический смысл второго начала термодинамики?
13. Сформулируйте третье начало термодинамики.

Тема 2.5 Явление переноса.

Понятие о физической кинетике. Число столкновений. Средняя длина свободного пробега. Эффективный диаметр молекул. Диффузия (стационарная и нестационарная). Теплопроводность (стационарная и нестационарная). Внутреннее трение (вязкость). Свойства разреженных газов.

Понятие о физической кинетике. Статистическая физика имеет дело с равновесными состояниями и с обратимыми процессами. Физическая кинетика (от греческого «приводящий в движение») - теория процессов в статистически неравновесных системах. При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние. Этот процесс сопровождается возрастанием энтропии и, следовательно, необратим. Таким образом, физическая кинетика имеет дело с неравновесными состояниями и необратимыми процессами.

Нарушение равновесия в системе возникает вследствие наличия пространственной неоднородности плотности, температуры, скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев в жидкостях и газах. Это приводит к возникновению потоков вещества, энергии, импульса упорядоченного движения молекул, в результате которых происходит самопроизвольное выравнивание неоднородностей. Эти потоки, характерные для неравновесных состояний газа, являются физической основой особых процессов, объединенных общим названием "*явления переноса*". К этим явлениям относятся диффузия, теплопроводность и внутреннее трение. Можно сказать, что физическая кинетика изучает явления переноса в различных физических системах (газах, жидкостях, твердых телах), а также влияние на эти системы внешних полей.

Физическая кинетика исходит из представлений о молекулярном строении рассматриваемых сред и силах взаимодействия между их частицами.

Число столкновений. Средняя длина свободного пробега. Эффективный диаметр молекул. В молекулярных системах при хаотичном движении молекулы могут сталкиваться друг с другом. Термин «столкновение» применительно к молекулам не следует представлять подобным соударению твердых шаров. Под столкновением молекул подразумевают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление.

Минимальное расстояние на которое сближаются при столкновении центры двух молекул называется *эффективным диаметром* (d) молекулы. Он зависит от скоростей (энергий) сталкивающихся молекул, а, следовательно, и от температуры газа. С повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается. Эффективный диаметр всегда больше реального и проявляется только при взаимодействии.

Путь, который проходят молекулы между двумя последовательными столкновениями молекул, называется *длиной свободного пробега* λ . Длина пути между столкновениями молекул различна, но так как мы имеем дело с огромным числом молекул, которые находятся в хаотичном движении, то можно говорить о средней длине свободного пробега $\langle \lambda \rangle$. За 1 с молекула проходит в среднем путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$. Если взять $\langle z \rangle$ - число столкновений, испытываемых молекулой за 1 с, то средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} \quad (2.5.1)$$

Среднее число столкновений определяется по формуле

$$\langle z \rangle = \sqrt{2n\pi d^2} \langle v \rangle$$

средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2n\pi d^2}}, \quad (2.5.3)$$

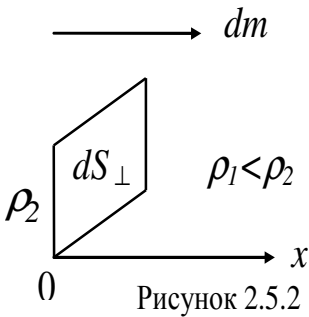
где n - концентрация молекул

Представление о среднем пробеге, о частоте ударов молекул играет большую роль при молекулярно-кинетическом объяснении явлений переноса.

Диффузия (стационарная и нестационарная).

Диффузия – это процесс взаимного проникновения и перемешивания частиц двух или нескольких соприкасающихся газов, жидкостей или твердых тел, обусловленный тепловым движением молекул. В химически чистых газах диффузия возникает вследствие неоднородной плотности в различных частях объема газа. Диффузию можно наблюдать и в одном газе – самодиффузия (это диффузное распространение газа в самом себе). Самодиффузия происходит тогда, когда плотность (концентрация) газа в различных местах его объема различна. В результате диффузии или самодиффузии происходит самопроизвольное выравнивание концентраций или в смеси нескольких различных веществ, или в одном веществе, которое заключается в переносе массы газа из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией.

Для простоты рассмотрения ограничимся одномерными явлениями переноса. Систему отсчета выберем так, чтобы ось x была ориентирована в направлении переноса. А.Фик (1855 г) установил, что перенесенная масса dm через расположенную перпендикулярно направлению переноса вещества площадку dS_{\perp} за время dt (*Закон Фика*)



$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} S_{\perp} dt \quad (2.5.4)$$

где $d\rho/dx$ -градиент плотности, D – коэффициент диффузии, измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$.

Градиент плотности $d\rho/dx$ характеризует скорость изменения плотности ρ на единицу длины x вдоль нормали, проведенной между областями равной плотности.

Коэффициент диффузии D численно равен массе вещества, которая диффундирует за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, проведенную в газе перпендикулярно направлению переноса. Он зависит от рода газа, его температуры. Знак минус в (2.5.4) указывает, что перенос массы при диффузии происходит в направлении убывания плотности, т. е. вдоль оси ox , если $\rho_2 > \rho_1$ ($d\rho/dx < 0$) и в обратном направлении, если $d\rho/dx > 0$. Можно показать, что для газов:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \quad (2.5.5)$$

Рассмотрим смесь газов. Процесс диффузии заключается в том, что каждая из компонентов смеси переходит из тех частей объема газа, где ее концентрация больше, туда, где концентрация меньше, то есть в на-

правлении падения концентрации. Перемещение той или иной компоненты под действием разности концентрации называется диффузным потоком этой компоненты. Диффузный поток измеряется количеством диффундирующей компоненты, проходящей за единицу времени через единицу площади перпендикулярно направлению диффузии, то есть в направлении падения концентрации. В результате диффузии в смеси газа происходит постепенное выравнивание концентрации всех компонентов. Диффузия, которая приводит к выравниванию концентрации, то есть изменению концентрации, называется *нестационарной диффузией*. Стационарная диффузия – диффузия, при которой тем или иным путем разность компонентов поддерживается неизменной. Например, если в одну часть сосуда непрерывно добавлять определенную компоненту газа, а из другой части ее отбирать, то мы реализуем *стационарную диффузию*. При стационарной диффузии остается неизменным градиент концентрации $\frac{d\rho}{dx} = const$, если $\frac{d\rho}{dx} \neq const$, то диффузия будет нестационарной.

Внутреннее трение (вязкость). Внутреннее трение возникает между слоями жидкости или газа, движущимися упорядоченно с различными по величине скоростями u . Из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается. Это приводит к торможению слоя, движущегося быстрее и ускорению слоя, движущегося медленнее. Перенос количества движения от одного слоя к другому воспринимается как сила трения, действующая на данный слой со стороны соседних слоев,

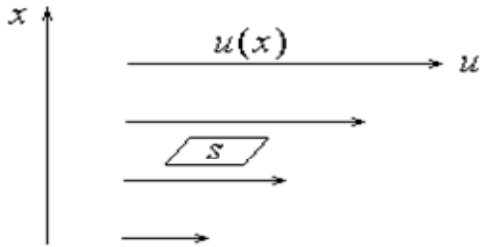


Рисунок 2.3.4

Согласно закону И.Ньютона (1687 г) сила внутреннего трения между слоями газа (жидкости)

$$F = -\eta \frac{du}{dx} S_{\perp} \quad (2.5.10)$$

Или, согласно второму закону Ньютона (2.5.10) можно записать в виде

$$dp = -\eta \frac{du}{dx} S_{\perp} dt \quad (2.5.11)$$

где (du/dx) -градиент скорости, η - коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость), измеряется в Па·с или в кг/(м·с).

Градиент скорости (du/dx) характеризует быстроту изменения скорости u на единицу длины x в направлении, перпендикулярном направлению движения слоев.

Коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость) численно равен силе внутреннего трения, которая действует на единицу площади поверхности, проведенную в газе перпендикулярно скорости течения слоев при единичном градиенте скорости.

Знак минус в (2.5.7) указывает, что при внутреннем трении перенос импульса происходит в направлении убывания скорости слоев, т. е. вдоль оси Ox , если ($du/dx < 0$) и в обратном направлении, если ($du/dx > 0$).

Можно показать, что

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho$$

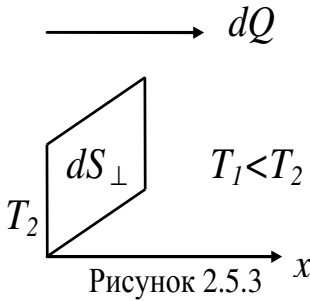
(2.5.8)

Часто пользуются кинематическим коэффициентом вязкости $\nu = \frac{\eta}{\rho}$, где ρ - плотность вещества, ν измеряется в (m^2/s).

Теплопроводность. Теплопроводность имеет место тогда, когда в газе существует разность температур, вызванная какими-либо внешними причинами. Молекулы газа в разных местах его объема имеют разные средние кинетические энергии. Поэтому при хаотическом тепловом движении молекул происходит направленный перенос энергии. Молекулы, попавшие из нагретых частей газа в более холодные, отдают избыток своей энергии окружающим частицам. Наоборот, медленно движущиеся молекулы, попадая из холодных частей в более горячие, увеличивают свою энергию за счет соударений с молекулами, обладающими большими скоростями. Вследствие этого процесса происходит выравнивание средних кинетических энергий молекул, т.е. выравнивание температур. *Теплопроводность* - это

перенос энергии в форме теплоты через какую-нибудь площадку, обусловленный разностью температур по обе стороны от площадки. При теплопроводности молекулы переносят кинетическую энергию.

Рассмотрим простейший случай теплопроводности – одномерную теплопроводность, которая возникает в газе, температура которого зависит только от одной координаты x (рис 2.5.3).



Частицы переходят через площадку S в одном направлении и переносят с собой большее количество энергии, чем частицы, движущиеся в обратном направлении. Очевидно, с той стороны, где температура газа выше и, следовательно, кинетическая энергия молекул газа больше, молекулами газа будет перенесено большее количество теплоты, чем в обратном.

Ж.Фурье (1822 г.) установил, что количество теплоты dQ , которое переносится вследствие теплопроводности через площадку dS_{\perp} , расположенную перпендикулярно направлению переноса теплоты за время dt определяется соотношением (Закон Фурье)

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} S_{\perp} dt \quad (2.5.3)$$

где dT/dx - градиент температуры, χ - коэффициент теплопроводности, измеряется Дж/(м с К) или Вт/(м К).

Градиент плотности dT/dx показывает, как быстро изменяется температура газа в направлении нормали к изотермической поверхности.

Коэффициент теплопроводности χ численно равен энергии, передаваемой в форме теплоты за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, которая расположена перпендикулярно к направлению переноса энергии при единичном градиенте температуры. Зависит от рода вещества, температуры газа.

Знак минус в (2.5.9) указывает, что при теплопроводности перенос внутренней энергии происходит в направлении убывания температуры, т. е. вдоль оси OX , если $T_2 > T_1$ ($dT/dx < 0$) и в обратном направлении, если ($dT/dx > 0$). Можно показать, что для газов

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_{v,M} \rho \quad (2.5.)$$

где $c_{v,M}$ – молярная теплоемкость газа, при постоянном объеме, ρ – плотность газа.

Анализ формул (2.5.5); (2.5.8); (2.5.10) для определения коэффициентов показывает, что между ними можно установить следующие соотношения:

$$\eta = \rho D; \chi = c_{v,M} \rho D; \chi = \eta c_{v,M}; D = \frac{\chi}{\rho c_{v,M}} \quad (2.5.)$$

Все законы приведены для одномерных процессов диффузии, внутреннего трения и теплопроводности. Основные формулы, описывающие явления переноса, представлены в таблице 2.5.1

Таблица 2.5.1

Явление	Переносимая физическая величина	Уравнение переноса	Формула для коэффициента переноса
Диффузия	Масса	$dm = -D \frac{d\rho}{dx} S_{\perp} dt$	$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$
Внутреннее трение	Импульс	$dp = -\eta \frac{du}{dx} S_{\perp} dt$	$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho$
Теплопроводность	Энергия	$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} S_{\perp} dt$	$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_{v,M} \rho$

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность явления переноса? Каковы они и при каких условиях возникают?
2. Объясните физическую сущность законов Фурье, Фика и Ньютона?
3. В чем физический смысл коэффициентов, характеризующих явление переноса: теплопроводности, диффузии и вязкости? Запишите определяющие их формулы.
4. Какова связь между коэффициентами, характеризующими явления переноса?

Тема 2.6. Реальные газ

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Модель идеального газа позволяет довольно хорошо описывать поведение реальных газов только при малых плотностях, достаточно высоких температурах. Многие газы (азот, водород, гелий, кислород, воздух и др.) можно считать идеальными при обычном атмосферном давлении и температуре. При высоких давлениях и низких температурах поведение реальных газов отличается от свойств идеальных газов, подчиняющихся уравнению Клапейрона – Менделеев. Для одного моля газа его можно записать

$$PV_M = RT, \quad (2.6.1)$$

Экспериментальные исследования удельной теплоемкости, вязкости и других свойств газов показали, что эти свойства тоже отличаются от соответствующих свойств идеальных газов. Основная причина этого отличия заключается в том, что в модели идеального газа не учитывалось ни взаимодействие молекул, ни конечный размер самих молекул. Силы взаимодействия между молекулами имеют электромагнитную природу, хотя в целом молекулы электрически нейтральны. На больших расстояниях молекулы притягиваются друг к другу, а на малых – отталкиваются. Силы притяжения между молекулами быстро убывают с увеличением расстояния между ними, и поэтому при малой плотности газ ведет себя как идеальный. При увеличении плотности газа начинают играть всё возрастающую роль объём молекул и взаимодействие между ними на расстоянии.

Взаимодействие между молекулами реального газа носит настолько сложный характер, что невозможно получить уравнение состояния, которое количественно правильно описывало бы поведение реального газа во всей области возможных изменений его температуры и плотности. Можно, однако, написать приближенное уравнение состояния реального газа, учитывающее основные качественные особенности межмолекулярного взаимодействия.

В научной литературе существуют более 150 отличающихся друг от друга уравнений состояния реального газа.

Самым простым из них и дающим достаточно хорошие результаты является уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г). Это уравнение получено путем внесения двух поправок в уравнение Клапейрона-Менделеева (2.6.1) для одного моля идеального газа.

Первая поправка связана с действием сил отталкивания между молекулами. Она учитывает собственный объем молекулы V_0 и поэтому объем сосуда V заменяют свободным объемом $V-b$, где $b=4V_0N_A$. В итоге получаем уравнение Клаузиуса для одного моля

$$P = \frac{RT}{V_M - b} \quad (2.6.2)$$

где b - постоянная Ван-дер-Ваальса, имеющая для разных газов различное значение. Постоянная b измеряется в $\text{м}^3/\text{моль}$.

Поправка к объёму b характеризует ту часть объёма сосуда, которая недоступна для движения молекул. Можно показать, что она равна учетверённому суммарному объёму молекул газа. Полученный результат следует рассматривать лишь как оценочный. Вторая поправка связана с действием сил притяжения между молекулами. Если молекула находится внутри объема газа, то силы притяжения её остальными частицами взаимно уравновешиваются и никак не влияют на характер движения этой молекулы. Если молекулы находятся у стенки сосуда, то взаимное притяжение должно приводить к уменьшению оказываемого газом давления на стенки сосуда, так как на каждую находящуюся вблизи стенки молекулу будет действовать сила притяжения со стороны остальных молекул газа. Эта сила будет направлена внутрь сосуда. Поэтому давление на стенки будет меньше, на некоторую величину

$$\Delta p = \frac{a}{V_M^2}, \text{ где } a \text{ - постоянная Ван-дер-Ваальса, имеющая}$$

для разных газов различные значения. Постоянная a измеряется в Па·м⁶/моль². В результате из (2.6.2) имеем

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2} \quad (2.6.3)$$

(2.6.3)

Преобразуя (2.6.3), получим уравнение (2.6.4), которое называют уравнением Ван-дер-Ваальса для одного моля газа.

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT \quad (2.6.4)$$

Чтобы получить уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа, умножим (2.6.4) на число молей

$\nu = \frac{m}{M}$ и учтем, что. В результате получим

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (2.6.5)$$

Введём обозначения.

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b$$

В результате придём к ещё одной форме записи уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a'}{V^2} \right) (V - b') = \nu RT \quad (2.6.6)$$

Постоянная a' измеряется в Па·м⁶, постоянная b' – в м³.

Уравнения (2.6.4) и (2.6.6) лучше согласуются с экспериментом, чем уравнение Менделеева-Клапейрона. Однако для сильно сжатых газов уравнение Ван-дер-Ваальса тоже оказывается недостаточно точным. Таким образом, реальные

газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближённо. Воображаемый газ, строго подчиняющийся уравнениям (2.6.4) и (2.6.6), называется *ван-дер-ваальсовским*.

Исследуем уравнение (2.6.4). Раскрыв скобки, и умножив, получившиеся соотношение на V_M^2 , уравнение Ван-дер-Ваальса можно привести к следующему виду

$$PV_M^3 - (b'P + RT)V_M^2 + a'V_M - a'b' = 0 \quad (2.6.7)$$

Получилось кубическое уравнение относительно V_M , коэффициенты которого зависят от параметров P и T . Это уравнение имеет три решения (в дальнейшем индекс « M » для простоты опускаем). В зависимости от значений коэффициентов либо все три решения являются вещественными, либо одно решение является вещественным, а два других – комплексными. Объём может определяться только вещественным числом, поэтому комплексные решения не имеют физического смысла и должны быть отброшены.

На рисунке 2.6.1 изображены изотермы Ван-дер-Ваальса – кривые зависимости p от V_M для нескольких значений температуры. При температуре T' и значениях молярного объёма от V'_1 до V'_3 коэффициенты уравнения таковы, что все три решения уравнения оказываются вещественными, т.е. одному значению давления отвечают три значения объёма. При давлениях вне указанного промежутка вещественным оказывается только одно решение. С повышением температуры различие между тремя вещественными решениями уменьшается (изотермы для температур T' и T''). Начиная с некоторой, своей для каждого газа, температуры T_k , при любом давлении вещественным оказывается только одно решение. Эта температура называется *критической*. Изотерма, соответствующая ей, называется критической изотермой.

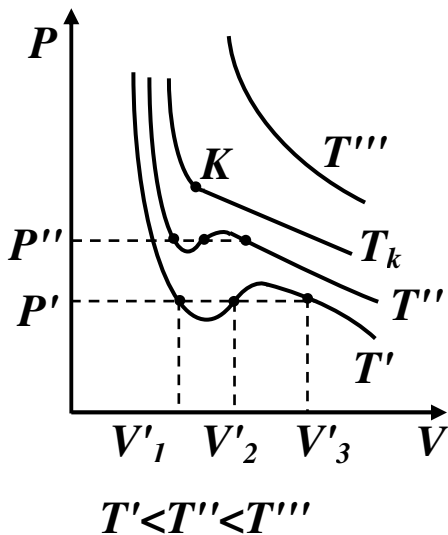


Рисунок 2.6.1

является точкой перегиба. Ей соответствуют три совпадающих решения (p_k, V_k, T_k) уравнения (2.6.7). Давление p_k и объем V_k также называются критическими. Состояние газа, определяемое критическими параметрами, называется *критическим*.

Можно показать, что значение параметров в критической точке будут равны соответственно

$$V_{Mk} = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bR}. \quad (2.6.8)$$

Таким образом, зная постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , можно найти критические параметры V_{Mk} , P_k , и T_k , И, наоборот, по известным значениям критических параметров могут быть найдены значения постоянных Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим экспериментальные изотермы.

У изотерм Ван-дер-Ваальса, соответствующих температурам ниже критической, (рисунок 2.6.1) имеется область, в которой вещество ведёт себя противоестественным образом. В этой области, простирающейся от "дна" впадины до "вершины" горба, увеличение объёма сопровождается ростом давления. Однородного вещества с такими свойствами быть не может. Следовательно можно заключить, что в указанной

При повышении температуры точки, соответствующие значениям объёма V'_1 , V'_2 и V'_3 всё больше сближаются и, в конце концов, сливаются при критической температуре в одну точку K , называемую *критической точкой*. Для

критической изотермы точка K

области вещество становится неоднородным, т.е., расслаивается на две фазы.

В термодинамике *фазой называют совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы*. Например, в закрытом сосуде находится вода, в которой плавают кусочки льда, то жидкая вода составляет одну фазу, все кусочки льда – вторую, а смесь паров воды и воздуха над жидкостью – третью фазу термодинамической системы.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только газообразное состояние вещества, но охватывает также переход вещества в жидкое состояние и процесс сжатия жидкости.

Экспериментально полученные изотермы хорошо совпадают с теоретическими на участках, соответствующих однородным состояниям вещества, но в области расслоения на две фазы вместо волнообразного участка изотермы имеется прямолинейный горизонтальный участок. В состоянии, соответствующем горизонтальному участку экспериментальной изотермы, наблюдается равновесие между жидкой и газообразной фазами вещества. Газ, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным паром*. Давление $P_{н.п.}$, при котором осуществляется равновесие при данной температуре, называется *давлением насыщенного пара*. Это давление растёт с ростом температуры.

На рисунке 2.6.2 изображены экспериментальные изотермы для ряда значений температуры. Видно, что с увеличением температуры горизонтальный участок изотермы сокращается

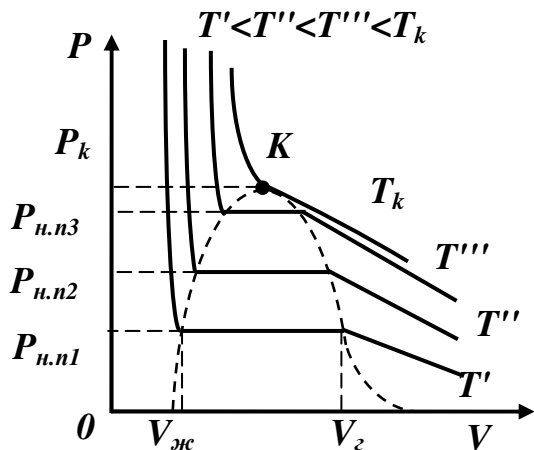


Рисунок 2.6.2

и стягивается в точку **К** при критической температуре. Соответственно уменьшается различие в плотностях жидкости и насыщенного пара. При критической температуре это различие полностью исчезает, и вещество становится однородным. Т.е. насыщенный пар может существовать при температурах ниже критической.

Проведённая на рисунке через крайние точки горизонтальных участков колоколообразная штриховая кривая ограничивает область двухфазных состояний вещества. При давлениях больших критического, отсутствует область двухфазных состояний. Вещество находится либо в жидком состоянии либо в газообразном. Границей между ними служит критическая изотерма. Следовательно, газ не может быть переведен в жидкое состояние изотермическим сжатием при температурах выше критической.

Понятие критической температуры ввел в 1860 году Д.И.Менделеев. Он рассматривал эту температуру, как температуру, при которой исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар, независимо от давления и занимаемого ею объёма.

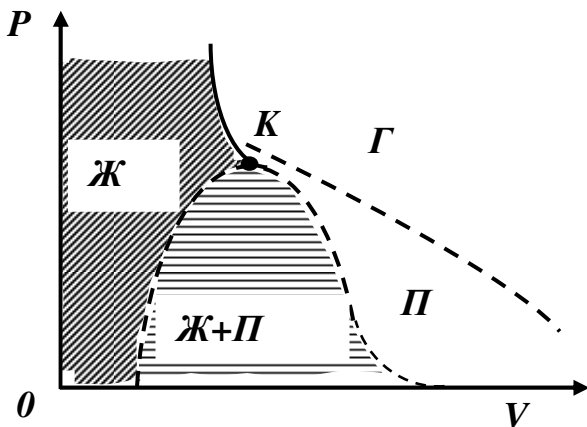


Рисунок 2.6.3

На рисунке 2.6.3 колоколообразная кривая и участок критической изотермы, лежащий слева от точки K , делят диаграмму P, V на три области. Слева находится жидкое состояние вещества. Под колоколообразной кривой находится область двухфазных состояний. Справа над критической изотермой располагается область однородных газообразных состояний. В ней иногда выделяют, обозначенную буквой " Γ " часть, называемую областью пара. Любое состояние в этой области отличается от состояний, лежащих в области " Γ ", в том отношении, что при изотермическом сжатии вещество, находившееся первоначально в таком состоянии, претерпевает процесс ожидения. При температурах выше критической, как уже отмечалось, вещество не может быть приведено в жидкое состояние никаким сжатием.

Фазовые превращения. Разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии, соприкасаясь, друг с другом. Такое равновесие наблюдается лишь в ограниченном интервале температур, каждому значению температуры T соответствует своё значение давления P , при котором возможно равновесие. Совокупность состояний равновесия двух фаз изображается на диаграмме P, T соответствующей линией.

$$P = f(T). \quad (2.6.9)$$

На диаграмме P, V (рисунок 2.6.2) совокупность равновесных состояний изображается отрезком горизонтальной прямой, причём каждой паре значений P и T соответствует свой отрезок. Состояния, отвечающие различным точкам отрезка, отличаются распределением вещества между фазами. Концам отрезка соответствуют однофазные состояния. При переходе вещества из одной фазы в другую точка, изображающая состояние на диаграмме P, V , перемещается вдоль горизонтального отрезка.

Переход вещества из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количест-

ва теплоты, которая называется *теплотой фазового превращения*. Например, при таянии льда поглощается теплота плавления, а при замерзании воды выделяется такое же количество теплоты.

Переходы, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, называются *фазовыми превращениями первого рода*. Существуют превращения одной кристаллической разновидности вещества в другую, которые не связаны с поглощением или выделением теплоты. Их называют *фазовыми превращениями второго рода*.

При фазовых превращениях второго рода плотность вещества не изменяется. Претерпевают скачкообразное изменение удельная теплоёмкость и некоторые другие величины. Примером превращения второго рода может служить переход железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное, которое происходит при температуре, называемой точкой Кюри. Три фазы одного и того же вещества (твёрдая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твёрдые, или, наконец, три твёрдые) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме P, T соответствует точка, называемая *тройной*.

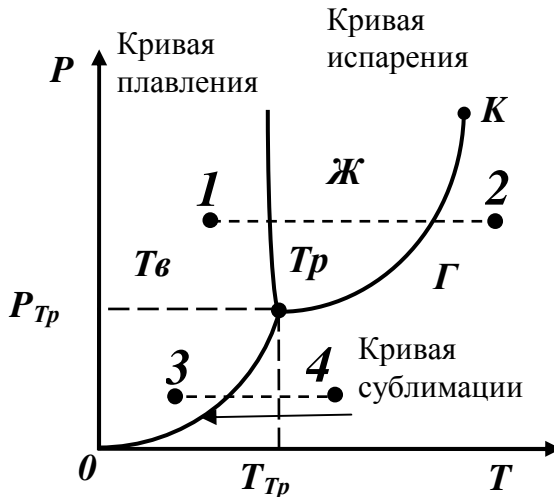


Рисунок 2.6.4

В термодинамике доказывается, что равновесие более чем трёх фаз одного и того же вещества невозможно. Это утверждение подтверждается опытом. В тройной точке (рисунок 2.6.4) сходятся три кривые равновесия фаз взятые попарно. Кривая испарения заканчивается в точке **К** и выделяет условия равновесия между жидкостью и газом. Кривая плавления определяет условия между твёрдой и жидкой фазами вещества (например, между жидкой водой и льдом). Эта кривая уходит в бесконечность. *Сублимацией* (или *возгонкой*) называется непосредственный (без плавления) переход из кристаллического состояния в газообразное. Кривая сублимации определяет условия равновесия между твёрдой (кристаллической) и газообразной фазами вещества.

Диаграммы, подобные изображённой на рисунке, называются *диаграммами состояния* вещества. Они определяют равновесные состояния, т.е. такие состояния, в которых вещество при неизменных внешних условиях пребывает сколь угодно долго. Строятся диаграммы состояния на основе экспериментальных данных.

Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость ***P, T*** на три области. Слева от кривых сублимации и плавления лежит область твёрдой фазы. Между кривыми плавления и испарения заключена область жидких состояний. Справа от кривых испарения и сублимации простирается область газообразных состояний. Всякая точка в одной из этих областей изображает соответствующее однофазное состояние вещества. Любая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, определяет условия равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка изображает состояние равновесия всех трёх фаз.

Диаграмма состояния позволяет определить, какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах. Например, если подвергнуть вещество изобарическому нагреванию (переход 1 – 2 на рисунке), то будет наблюдаться следующая последовательность превращений: кристаллы – жидкость – газ. Если рассмотреть переход при более низком давлении (переход 3 – 4), то последовательность состояний

будет иной: кристаллы превращаются непосредственно в газ, минуя жидкую фазу.

Из рисунка следует, что жидкая фаза может находиться в равновесии только при давлениях не меньших, чем давление в тройной точке $P_{тр}$. У большинства обычных веществ давление в тройной точке значительно меньше атмосферного, вследствие чего переход этих веществ из твёрдого состояния в газообразное осуществляется через жидкую фазу. Например, вода. У твёрдой углекислоты (её еще называют сухим льдом) давление в тройной точке выше атмосферного, поэтому она при атмосферном давлении в воздухе сублимируется.

Вопросы для самоконтроля

Чем отличаются реальные газы от идеальных?

Каков смысл поправок при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса?

Запишите уравнения Ван-дер-Ваальса для одного моля газа и для произвольного количества вещества

Чем отличаются экспериментальные и теоретические изотермы реальных газов? В чем физическая природа этих отличий?

Какое состояние газа называется критическим?

Проанализируйте изотермы с точки зрения фазовых переходов между жидкостью и газом

Дайте определение понятию «фазовый переход».

Какие виды фазовых переходов вы знаете? Дайте им определение

Тема 2.7. Особенности жидкого и твердого состояния вещества.

Поверхностное натяжение. Капиллярные явления. Кристаллические и аморфные тела. Тепловое расширение твердых тел. Теплоёмкость твердых тел.

Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение. Жидкость является агрегатным состоянием вещества, промежуточным между газообразным и твердым, поэтому она обладает свойствами как газообразных, так и твердых веществ. *Жидкости (подобно твердым телам) малосжимаемы, т.е. обладают определенным объемом.* Молекулы жидкостей расположены практически вплотную друг к другу, как и в твердых телах, поэтому силы притяжения между молекулами существенны и удерживают молекулы на определенном расстоянии друг от друга. Средняя потенциальная энергия, обусловленная силами межмолекулярного взаимодействия, значительно больше средней кинетической энергии их теплового движения, кинетической энергии недостаточно для преодоления сил притяжения. Поэтому жидкости подобно твердым телам имеют определенный объем. Они способны сопротивляться не только сжатию, но и растяжению. *Жидкости подобно газам* принимают форму сосуда, в котором они находятся. В расположении частиц жидкости наблюдается ближний порядок, т.е. упорядоченность в их расположении, повторяющаяся на расстояниях, сравнимых с межатомными. Молекулы жидкости, подобно частицам твердого тела расположены вплотную друг к другу и совершают колебания у положения равновесия. В отличие от твердых тел, эти положения равновесия каждой молекулы непостоянны. По истечении некоторого времени « осёдлой жизни», называемого временем релаксации они смещаются на расстояние порядка 10^{-8} см и время от времени любая молекула может переместиться в соседнее вакантное место. Такие перескоки в жидкостях происходят довольно часто; поэтому молекулы не привязаны к определенным центрам, как в кристаллах, и могут перемещаться по всему объему жидкости. Этим объясняется

текучесть жидкостей. Из-за сильного взаимодействия между близко расположенными молекулами они могут образовывать локальные (неустойчивые) упорядоченные группы, содержащие несколько молекул. Это явление называется *ближним порядком* (рис 2.7.1). Для твердых тел характерен *дальний порядок* в расположения частиц, т.е. упорядоченное расположение молекул сохраняются на расстояниях сравнимых с межатомными.

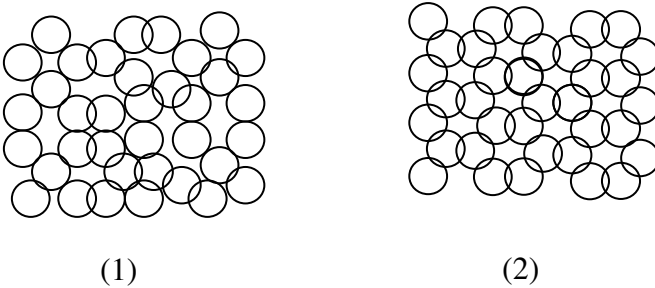


Рисунок 2.7.1

На рисунке 2.7.1. приведен пример ближнего порядка молекул жидкости и дальнего порядка молекул кристаллического вещества: 1 – вода; 2 – лед. Промежуточное положение жидкостей по строению и свойствам обусловило то обстоятельство, что до настоящего времени теория жидкости разработана не полностью. Большой вклад в разработку ряда проблем теории жидкого состояния принадлежит Я.И. Френкелю. Он объяснил тепловое движение в жидкости, особенности диффузии и уменьшение вязкости с ростом температуры.

На каждую молекулу жидкости со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием. Следовательно, начиная с некоторого расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Это расстояние (порядка 10^{-9} м) называется радиусом молекулярного действия r , а сфера радиуса r - сферой молекулярного действия.

На молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, действуют нескомпенсированные, направленные внутрь силы притяжения со стороны остальной части жидко-

сти. В результате этого поверхностный слой оказывается на всю жидкость большое внутреннее давление, называемое также *молекулярным*. Молекулярное давление не действует на тело, помещенное в жидкость, так как оно обусловлено силами, действующими только между молекулами самой жидкости, направлено внутрь жидкости, нормально к её поверхности. Поэтому не действует на стенки сосуда и тела, погруженные в жидкость.

Частицы поверхностного слоя жидкости имеют большую потенциальную энергию, чем частицы, которые находятся внутри жидкости. Это связано с тем, что для изотермического перехода молекул изнутри жидкости на её поверхность они должны совершить работу по преодолению направленных внутрь сил внутреннего давления. Эта работа увеличивает потенциальную энергию молекул, переходящих на поверхность. Т.о. поверхностный слой в целом обладает дополнительной потенциальной энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости. Если молекула переместится с поверхности внутрь жидкости, силы межмолекулярного взаимодействия совершат положительную работу. Наоборот, чтобы переместить некоторое количество молекул из глубины жидкости на поверхность (т. е. увеличить площадь поверхности жидкости), внешние силы должны совершить положительную работу $A_{\text{внеш}}$, пропорциональную изменению ΔS площади поверхности:

$$A_{\text{внеш}} = \sigma \Delta S \quad (2.7)$$

Коэффициент σ называется коэффициентом *поверхностного натяжения* ($\sigma > 0$). *Коэффициент поверхностного натяжения равен работе, необходимой для увеличения площади поверхности жидкости при постоянной температуре на единицу.*

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

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

$$\Delta E_p = A_{\text{внеш}} = \sigma \Delta S \quad (2.7)$$

Из механики известно, что равновесным состояниям системы соответствует минимальное значение ее потенциальной энергии. Отсюда следует, что свободная поверхность жидкости стремится сократить свою площадь. По этой причине свободная капля жидкости принимает шарообразную форму. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются *силами поверхностного натяжения*. Наличие сил поверхностного натяжения делает поверхность жидкости похожей на упругую растянутую пленку. Однако между поверхностным слоем жидкости и упругой пленкой имеется существенное различие. Натяжение обычной упругой пленки прямо пропорционально её деформации и равно нулю при некоторой конечной площади поверхности пленки. Поверхностное натяжение в жидкостях не зависит от размеров свободной поверхности, т.е. стремится сократить её до нуля. Это своеобразие жидких пленок объясняется тем, что при изотермическом растяжении или сжатии жидких пленок изменяется число молекул, содержащихся в них, а среднее расстояние между молекулами не изменяется. Поэтому не изменяются и силы межмолекулярного взаимодействия, определяющие величину поверхностного натяжения.

Рассмотрим *горизонтальный* прямоугольный проволочный каркас и подвижную перекладину, которые полностью затянута пленкой мыльной воды. Пленка представляет собой тонкий плоский объем жидкости, ограниченный с двух сторон поверхностным слоем. Под действием сокращающейся поверхности пленки мыльной воды перекладина начнет перемещаться. Работа, совершаемая силой со стороны каждого поверхностного слоя, при перемещении перекладины на расстояние Δx определяется по формуле

$$A = 2F\Delta x \quad (2.7)$$

А с другой стороны эта работа может быть определена по формуле (2.7.1)

$$A = \sigma \Delta S = \sigma 2L\Delta x \quad (2.7)$$

Сравнивая формулы (2.7.3), (2.7.4) получим

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (2.7.5)$$

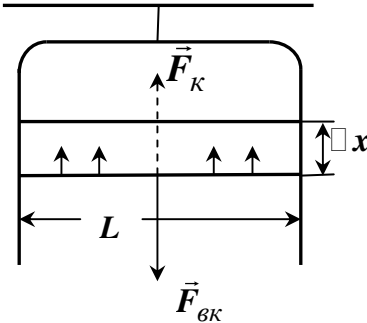
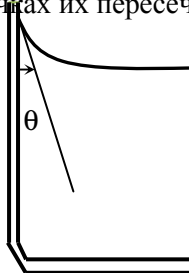


Рисунок 2.7.2

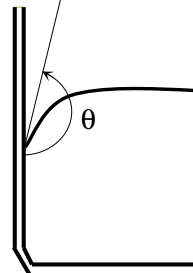
Из (2.7.5) следует, что коэффициент поверхностного натяжения также численно равен силе поверхностного натяжения, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости. Сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно контуру.

Коэффициент поверхностного натяжения зависит от химического состава жидкости и её температуры. С возрастанием температуры σ уменьшается и обращается в нуль при критической температуре.

Опыты показывают, что свободная поверхность жидкости около стенок сосуда искривлена и имеет вид, показанный на рисунке 2.7.3. Искривленную свободную поверхность жидкости называют *мениском*. Для характеристики мениска вводят *краевой угол* θ между поверхностью стенки и мениском в точках их пересечения.



(1)



(2)

Рисунок 2.7.3

Искривление поверхности жидкости и появление мениска вызвано тем, что молекулы жидкости, находящиеся вблизи стенки сосуда или другого твердого тела, взаимодействуют не только друг с другом, но и с частицами твердого тела. Если силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, то жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом (рисунок 12.7.3.1). В этом случае говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность, жидкость имеет вогнутый мениск и краевой угол $\theta < 90^\circ$. При $\theta = 0^\circ$ говорят о полном смачивании жидкостью твердого тела. Если силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела меньше, чем между молекулами самой жидкости, то жидкость стремится уменьшить поверхность соприкосновения с твердым телом (рисунок 12.7.3.2). В этом случае говорят, что жидкость не смачивает твердую поверхность, жидкость имеет выпуклый мениск и краевой угол $\theta > 90^\circ$. При $\theta = 180^\circ$ говорят о полном несмачивании жидкостью твердого тела.

Смачивание и несмачивание являются понятиями относительными, т.е. жидкость смачивает одну твердую поверхность, не смачивает другую. Вода смачивает стекло, но не смачивает парафин. Явления смачивания и несмачивания имеют большое значение в технике. Их используют для обогащения руды, при механической обработке металлов, при бурении скважин.

Если поверхность жидкости не плоская, то стремление к её сокращению приведет к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности это

дополнительное давление положительно, в случае вогнутой поверхности – отрицательно. Можно показать, что дополнительное давление, производимое на жидкость поверхностным слоем произвольной формы вычисляется по формуле Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.7)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости; R_1, R_2 – радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. R_1, R_2 считается положительным, если центр кривизны соответствующего сечения лежит внутри жидкости. В противном случае радиус кривизны считается отрицательным. Следовательно $\Delta p < 0$, если мениск вогнутый, $\Delta p > 0$, если мениск выпуклый. Для сферической поверхности жидкости, например сферической капли: $R_1 = R_2 = R$

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.7)$$

Например, такое избыточное давление существует внутри пузырька газа радиуса R , находящегося внутри жидкости вблизи её поверхности. Избыточное давление внутри мыльного пузыря радиусом R обусловлено действием двух поверхностных слоев пленки мыльной воды:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R} \quad (2.7.8)$$

Избыточное давление внутри мыльного пузыря (2.7.8) в два раза больше, так как пленка имеет две поверхности.

Капиллярные явления.

Особыми оказываются условия равновесия на линии раздела жидкость — газ — твердая стенка в тонких пленках и в узких сосудах — капиллярах. Наблюдающиеся в этих случаях явления получили общее название капиллярных. Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке, капилляре, или в узком зазоре между двумя стенками искривленной оказывается вся поверхность. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогну-

тую форму, если не смачивает - выпуклую. Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то под искривленной поверхностью в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью в широком сосуде на величину Δp , определяемую формулой (2.7.7). При смачивании капилляра уровень жидкости в нем будет выше, при несмачивании - ниже, чем в сосуде. Изменение высоты уровня жидкости в узких трубках или зазорах получило название *капиллярности*. В широком смысле под капиллярными явлениями понимают все явления, обусловленные существованием поверхностного натяжения.

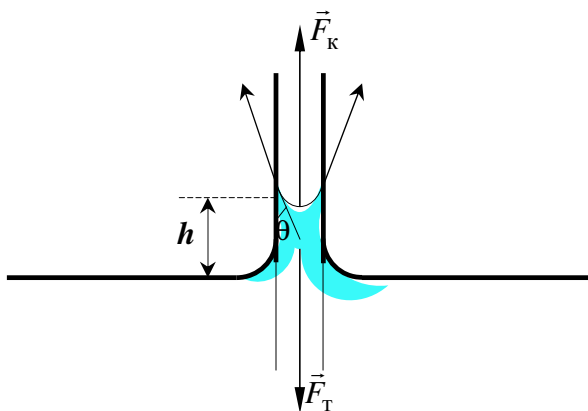


Рис.2.7.4

Между жидкостью в капилляре и широком сосуде устанавливается такая разность уровней h , чтобы гидростатическое давление $\rho g h$ уравновешивало капиллярное давление Δp :

$$\rho g h = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.7.7)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость-газ, R - радиус кривизны мениска. Радиус кривизны мениска можно выразить через краевой угол θ и радиус ка-

пилляра r . Из рисунка 2.7.4 видно, что $R = \frac{r}{\cos \theta}$. Подставим это значение в (2.7.7) и выразив h , получим:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (2.7.8)$$

Кристаллические и аморфные тела

Твердыми телами называют тела, которые обладают постоянством формы и объема. Различают *кристаллические* и *аморфные твердые тела*.

Кристаллы имеют внешне правильную геометрическую форму и периодически повторяющееся в трех измерениях на протяжении всего кристалла расположение составляющих его частиц- кристаллическую решетку. В этом смысле говорят о *дальнем порядке в кристаллах*. Точки, в которых расположены частицы, вернее - точки, относительно которых частицы совершают тепловые колебания наз. *узлами кристаллической решетки*. Каждая частица в кристаллической решетке испытывает силы межмолекулярного взаимодействия. Равновесное расположение всех частиц в узлах кристаллической решетки соответствует минимуму свободной энергии кристалла и наиболее устойчивому его состоянию. При этом частицы в узлах решетки располагаются на некоторых равновесных расстояниях друг от друга, называемых *периодом кристаллической решетки*.

подавляющее большинство твердых тел в природе имеет кристаллическое строение. Простейшими свойствами твердых тел является постоянство формы и объема. Внешне правильная геометрическая форма многих твердых тел была обнаружена давно и связана с закономерным размещением частиц, образующих кристалл. Кристаллы ограничены плоскими, упорядоченно расположенными относительно друг друга гранями, сходящимися в ребрах и вершинах. Кристаллы поваренной соли имеют кубическую форму, кварца - шестигранные призмы, заканчивающиеся шестигранными пирамидами. Раскалывание кристаллов происходит легче по определенным плоскостям, называемым плоскостями спайности.

Еще одним важным свойством кристаллов, которое является следствием упорядоченного расположения атомов или молекул, из которых они построены является анизотропия, т.е. зависимость свойств (механических, тепловых, электрических, оптических) от направления.

Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не проявляются по той причине, что кристаллические тела встречаются в виде *поликристаллов*, т.е. множеств сросшихся мелких кристалликов, расположенных хаотично друг по отношению к другу. Создав специальные условия кристаллизации из расплава или раствора можно получить большие одиночные кристаллы- *монокристаллы* любого вещества

Монокристаллы - твердые тела, имеющие единую кристаллическую решетку по всему объему.

Существуют два признака для классификации кристаллов:

1. *Кристаллографический*, обусловленный пространственной периодичностью в расположении частиц. Каждая пространственная решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента- *элементарной ячейки*. В результате этого повторения образуется *трехмерная периодическая структура-пространственная решетка*, или решетка Бравэ. Всего существует 14 типов решеток Бравэ, различающихся по видам переносной симметрии (параллельные переносы, повороты, отражения или их комбинации). Они распределяются по семи кристаллографическим системам или сингониям (триклинная моноклинная, ромбическая, тетрагональная, ромбоэдрическая, гексагональная, кубическая)
2. *Физический*, обусловленный характером сил взаимодействия между частицами и видом частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки. По этому признаку классифицируются:
 - *Ионные кристаллы* (NaCl , углекислый кальций и др. соли). В узлах кристаллической решетки расположены правильно чередующиеся положительные и отри-

цательные ионы, между которыми осуществляется гетерополярная связь

- *Валентные (атомные) кристаллы* (C, Ge и др). В узлах кристаллической решетки расположены нейтральные атомы, между которыми осуществляется гомеополярная связь. Этот тип имеют полупроводники.
- *Молекулярные кристаллы* (Ag, CH₄ и др.) В узлах молекулы, связь между которыми осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами.
- *Металлы (Cu ,Na, Al и др)*. В узлах – положительные ионы, образовавшиеся после отщепления от атомов внешних валентных электронов, образующих электронный газ, коллективизированных свободных частиц. Особая металлическая связь является специфическим видом химической связи и возникает между ионами кристаллической решетки и электронным газом. Электроны « стягивают» положительные ионы (электростатическими силами и уравнивают отталкивание между ионами. При расстояниях между ионами, равных периоду кристаллической решетки образуется устойчивое состояние металлического кристалла.

Аморфные тела - твердые тела(стекло ,смолы, полимерные материалы), которые обладают рядом свойств, которые позволяют рассматривать их как *переохлажденные жидкости*.

Свойства аморфных тел: изотропны, т.е. их свойства во всех направлениях одинаковы; для них, как и для жидкостей характерен ближний порядок в расположении частиц; в них, в отличие от жидкостей, подвижность частиц довольно мала. Особенностью аморфных тел является отсутствие у них точки плавления, т.е. невозможно указать определенную температуру, выше которой можно было бы констатировать жидкое состояние, а ниже - твердое. Переход от аморфного твердого тела к жидкости при нагревании осуществляется непрерывно, в то время как переход от кристалла к жидкости совершается скачком. Все это дает основания рассматривать аморфные твердые тела как переохлажденные жидкости, час-

тицы которых вследствие сильно возросшей вязкости имеют ограниченную подвижность.