

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫЙ ИНСТИТУТ

ФИЗИКА
ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ
И ТЕРМОДИНАМИКИ
Учебное пособие

Новосибирск 2013

УДК 539.19 + 536 (075)
ББК 22.36 + 22.317, я 73
Э 479

Кафедра теоретической и прикладной физики

Составители: канд. техн. наук, доц. *В.Я. Чечуев*;
д-р техн. наук, проф. *П.М. Плетнев*;
канд. техн. наук, доц. *С.В. Викулов*;
доц. *И.М. Дзю*

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. *М.П. Синюков* (НГАВТ);
канд. физ.-мат. наук, доц. *В.И. Сигимов* (НГАВТ)

Физика. Элементы молекулярной физики и термодинамики: учеб. пособие / Новосиб. гос. аграр. ун-т. Инженер. ин-т; сост.: В.Я. Чечуев, П.М. Плетнев, С.В. Викулов, И.М. Дзю. — Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2013. — 141 с.

Учебное пособие содержит изучаемый в курсе общей физики материал по молекулярной физике и термодинамике.

Предназначено для студентов, обучающихся по всем направлениям подготовки и формам обучения, реализуемым в НГАУ.

Утверждено и рекомендовано к изданию учебно-методическим советом Инженерного института (протокол № 10 от 30 октября 2012 г.).

© Новосибирский государственный
аграрный университет, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика и термодинамика — разделы физики, в которых изучаются *макроскопические процессы* в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул. Для исследования этих процессов применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: статистический (молекулярно-кинетический) и термодинамический. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй — термодинамики.

При изучении этих разделов студенты овладевают способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1); умением использовать законы молекулярной физики и термодинамики в профессиональной деятельности (ПК-2); формируют современную картину мира (ОК-11), приобретают способность работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-14), формируют умение логически верно и ясно строить устную и письменную речь (ОК-2).

1. СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ СОСТОЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (КОЛЛЕКТИВА)

1.1. Статистический способ описания коллектива

Состояние каждой частицы коллектива описывается заданием трех ее координат и трех составляющих импульса. Составляя уравнения для частиц и решая их, можно, казалось бы, получить полные сведения о поведении системы и предсказать ее состояние в любой момент времени. Однако подобные расчеты не только чрезвычайно сложны, но и бесполезны. Сложность задачи видна из того, что для описания поведения молекул газа, заключенных в 1 м^3 при нормальных условиях, пришлось бы решать примерно 10^{26} связанных между собой уравнений движения с учетом начальных условий, что практически сделать невозможно. Однако если бы такое решение и было проведено, оно оказалось бы бесполезным, так как свойства системы, пришедшей в равновесие, не только не зависят от начальных значений координат и составляющих импульса, но и вообще остаются неизменными с течением времени, несмотря на то, что координаты и импульсы частиц непрерывно изменяются. Отсюда следует, что коллектив, как целое, является системой, качественно отличной от отдельных частиц и его поведение подчиняется иным закономерностям по сравнению с поведением отдельных частиц. Такими закономерностями являются *статистические* закономерности. В их существовании можно убедиться на следующих примерах.

Попадание данной молекулы газа в выделенный элемент объема является делом случайным. Несмотря на это, в распределении молекул по объему наблюдает-

ся четкая закономерность: в равных элементах объема содержится в среднем одинаковое число молекул.

Выпадение герба или решки при каждом бросании монеты является делом случайным. Тем не менее при большом числе бросаний выявляется вполне определенная закономерность: в среднем в половине бросаний выпадает герб и в половине — решка.

Такого рода закономерности и называются статистическими.

Основной особенностью статистических закономерностей является их вероятностный характер. Они позволяют предсказывать лишь вероятность наступления того или иного события или реализации того или иного результата. Так, в примере с бросанием монеты предсказываемая вероятность выпадания той или иной стороны равна $1/2$. От этого значения вероятности могут быть и обязательно будут отступления в отдельных испытаниях, причем тем большие, чем меньше таких испытаний. В пяти подряд проведенных бросаниях монеты герб может появиться 3, 4 и даже 5 раз. Однако чем больше испытаний, т.е. чем больше членов коллектива, тем определеннее и точнее становятся статистические предсказания. Расчет показывает, что для системы, состоящей из N частиц, относительное отклонение наблюдаемой физической величины M (например, числа частиц в единице объема) от ее среднего значения \bar{M} обратно пропорционально \sqrt{N} :

$$\frac{\sqrt{(\Delta M)^2}}{\bar{M}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.1)$$

С увеличением N отношение $\frac{\Delta M}{\bar{M}} \rightarrow 0$ и $M \rightarrow \bar{M}$. При достаточно большом N величина $M \simeq \bar{M}$. Так, в 1 м^3 воздуха при нормальных условиях содержится

в среднем $2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Относительное отступление от этого числа в среднем равно

$$\frac{100\%}{\sqrt{N}} \approx 2 \cdot 10^{-11}\%. \quad (1.2)$$

Это настолько ничтожное отклонение, что его невозможно обнаружить никакими приборами. Поэтому практически почти всегда приходится иметь дело с равномерным распределением молекул по объему.

Следует, однако, подчеркнуть, что отступления от среднего значения не только могут быть, но и обязательно должны быть. Такие отступления называются *флуктуациями*.

Итак, в статистическом способе для описания поведения коллектива используются статистические закономерности. С их помощью наблюдаемые на опыте свойства тел (такие как давление и температура) истолковываются как суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул.

1.2. Термодинамическое описание коллектива

При термодинамическом подходе к описанию свойств коллектива, состоящего из огромного числа частиц, его рассматривают как макроскопическую систему, нисколько не интересуясь теми частицами, из которых он состоит. Такую систему называют *термодинамической системой*.

В основе термодинамики лежит небольшое число фундаментальных законов (называемых началами термодинамики), установленных путем обобщения очень большого количества опытных фактов. По этой причине результаты, получаемые термодинамикой, имеют весьма общий характер.

У статического и термодинамического способов описания состояния коллектива общий предмет изучения — свойства веществ и происходящие в них процессы. Подходя к изучению этих свойств и процессов с различных точек зрения, статистический и термодинамический способы описания коллектива взаимно дополняют друг друга, образуя по существу единое целое.

2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

2.1. Молекулярно-кинетические представления

Согласно современным молекулярно-кинетическим представлениям, любое тело (твердое, жидкое или газообразное) состоит из мельчайших обособленных частиц, называемых *молекулами*. Эти частицы находятся в беспорядочном, хаотическом движении, интенсивность которого зависит от температуры тела. Такое движение молекул называется тепловым.

Непосредственным доказательством существования теплового движения молекул служит, к примеру, броуновское движение.

Для характеристики масс атомов и молекул используются величины, называемые относительной атомной массой (или просто атомной массой) химического элемента и относительной молекулярной массой (или просто молекулярной массой) вещества (раньше эти величины назывались атомным и молекулярным весом).

Относительной атомной массой (A_r) химического элемента называется отношение массы этого элемента к $1/12$ массы атома ^{12}C (так обозначается изотоп углерода с массовым числом 12).

Относительной молекулярной массой (M_r) вещества называется отношение массы молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома ^{12}C . Из их определения сле-

дует, что атомная и молекулярная массы являются безразмерными величинами.

Масса, равная $1/12$ массы атома ^{12}C , называется атомной единицей массы (а.е.м.). Обозначим ее через $m_{\text{ед}}$. Тогда масса атома будет равна $A_r \cdot m_{\text{ед}}$, а масса молекулы $M_r \cdot m_{\text{ед}}$.

Одной из основных единиц СИ является единица количества вещества, называемая молю. *Моль* представляет собой количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул, ионов, электронов или других структурных единиц), равное числу атомов в $0,012$ кг изотопа углерода ^{12}C .

Число частиц, содержащихся в моле вещества, называется постоянной Авогадро:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (2.1)$$

Массу моля обозначают буквой M и называют *молярной массой*. Она равна произведению постоянной Авогадро на массу молекулы:

$$M = N_A \cdot M_r \cdot m_{\text{ед}}. \quad (2.2)$$

В случае углерода ^{12}C молярная масса равна $0,012$ кг/моль, а масса атома $12 m_{\text{ед}}$. Подставив эти значения в (2.2), получим:

$$0,012 \text{ кг/моль} = N_A (\text{моль}^{-1}) \cdot 12 m_{\text{ед}} \text{ кг},$$

откуда

$$m_{\text{ед}}(\text{кг}) = \frac{0,001 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (2.3)$$

Таким образом, масса атома равна $1,66 \cdot 10^{-27} A_r (\text{кг})$, а масса молекулы равна $1,66 \cdot 10^{-27} M_r (\text{кг})$.

Перемножив (2.2) и (2.3), найдем, что

$$M = 0,001 M_r (\text{кг/моль}), \text{ или } M = M_r (\text{г/моль}). (2.4)$$

Из (2.4) следует, что молярная масса, выраженная в граммах на моль, *численно* равна относительной молекулярной массе.

Получив представление о массе молекул, произведем оценку их размеров. Естественно предположить, что в жидкостях и твердых телах молекулы располагаются «вплотную» друг к другу. Поэтому приближенную оценку объема молекулы можно получить, разделив объем моля жидкости на число молекул в моле N_A . Проще всего это сделать для воды. Известно, что моль (т.е. 18 г) воды занимает объем $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Следовательно, на долю одной молекулы приходится объем, равный

$$\frac{18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Отсюда линейные размеры молекул воды примерно равны

$$\sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA}.$$

Молекулы других веществ имеют размеры того же порядка.

Из четырех возможных агрегатных состояний вещества наиболее простым является газообразное. Поэтому именно газ будет предметом нашего изучения. Причем и в молекулярно-кинетической теории, и в термодинамике мы будем пользоваться *моделью идеального газа*, согласно которой считают, что:

1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;

2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;

3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Эта модель используется в силу того, что в широком диапазоне температур и давлений она с достаточной точностью описывает поведение всех реальных газов. Кроме того, внося поправки, учитывающие собственный объем молекул газа и действующие межмолекулярные силы, от нее можно легко перейти к теории реальных газов.

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Одно из основных свойств газа — оказывать давление на стенки содержащего его сосуда. Именно своим давлением газ чаще всего и обнаруживает свое присутствие. Оно определяется силами, возникающими при столкновении молекул со стенками.

Мы не знаем величины сил взаимодействия молекулы и стенки и поэтому не можем вычислить силу, испытываемую стенкой при соударении с нею одной молекулы. Но нетрудно вычислить среднюю силу, возникающую при соударении со стенкой многих молекул, если известны их скорости и если предположить, что соударения являются упругими. В этом случае сила равна и противоположна по знаку изменению импульса молекул, соударяющихся со стенкой в единицу времени (второй закон Ньютона).

Пусть некоторая молекула движется в сосуде со скоростью \vec{v} . Как бы ни была направлена эта скорость, ее всегда можно разложить на три составляющие, из которых одна перпендикулярна стенке сосуда, а две других — параллельны ей. Нас, разумеется, интересует

только первая из них, так как при ударе только она и может измениться (рис. 2.1).

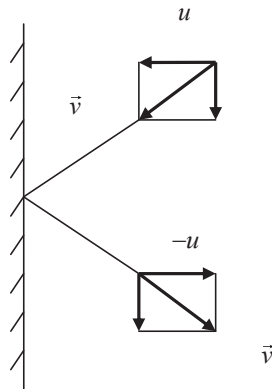


Рис. 2.1

Если перпендикулярная к стенке составляющая скорости равна u , то соответствующая составляющая импульса молекулы равна mu , где m — масса молекулы.

После соударения со стенкой молекула изменит направление составляющей скорости u на обратное, но численное значение ее при этом не изменится. Импульс молекулы теперь станет равным $-mu$. Значит изменение импульса молекулы при соударении равно $-2mu$.

Пусть теперь на некоторую площадку ΔS стенки в единицу времени попадает N молекул, составляющие скорости которых, перпендикулярные ΔS , равны u . Тогда общее изменение импульса всех этих молекул в единицу времени равно $-2muN$ и равно взятой с обратным знаком величине силы, действующей на площадку, т.е.

$$F = 2mu \cdot N. \quad (2.1)$$

Остается вычислить число молекул N , попадающих в единицу времени на площадку ΔS . В единицу времени до стенки дойдут только те молекулы, которые на-

ходятся не далее чем на расстоянии v от нее, т.е. те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с площадью основания ΔS и образующей v . Объем такого цилиндра равен, очевидно, $u \cdot \Delta S$ (рис. 2.2).

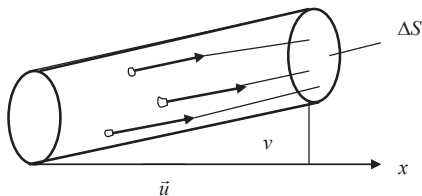


Рис. 2.2

Если в единице объема газа содержится n молекул, то число их в объеме $u \cdot \Delta S$ равно $n \cdot u \cdot \Delta S$. Из них только половина попадает на площадку ΔS . Остальные в силу полной беспорядочности молекулярных движений движутся не к стенке, а от нее. Значит, в единицу времени ударяется о площадку ΔS

$$N = \frac{n u \cdot \Delta S}{2} \quad (2.2)$$

молекул. Сила же, испытываемая площадкой ΔS от ударов всех N молекул, согласно с (2.1), равна

$$F = n m u^2 \Delta S.$$

Значит давление на стенку равно:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = n m u^2. \quad (2.3)$$

Таково было бы давление газа, если бы все молекулы имели одинаковые составляющие скорости в направлении, перпендикулярном стенке.

В действительности же молекулы могут иметь различные скорости, как по величине, так и по направлению. Вычислим давление газа в этих условиях.

Пусть в некотором объеме газа V содержится N молекул одинаковой массы m с плотностью $n = \frac{N}{V}$.

Пусть из числа n молекул, содержащихся в единице объема, n_1 молекул имеют скорость v_1 , у n_2 молекул скорость равна v_2 и т.д., так что

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n.$$

Обозначим составляющие этих скоростей по осям координат X, Y, Z через $u_1, \rho_1, \omega_1; u_2, \rho_2, \omega_2$ и т.д. Вычислим давление газа на какую-нибудь площадку ΔS , перпендикулярную, например, оси X (рис. 2.3), т.е. величину p_x . Это давление p_x будет равно сумме давлений, испытываемых площадкой со стороны каждой из указанных групп молекул:

$$p_x = n_1 m u_1^2 + n_2 m u_2^2 + n_3 m u_3^2 + \dots = m \sum n_i u_i^2. \quad (2.4)$$

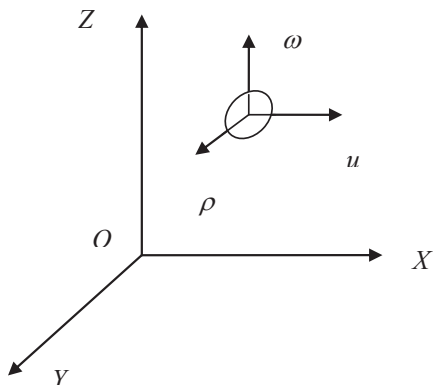


Рис. 2.3

Точно так же давление на любую площадку, перпендикулярную осям Y и Z , определяется равенствами:

$$p_y = n_1 m \rho_1^2 + n_2 m \rho_2^2 + n_3 m \rho_3^2 + \dots = m \sum n_i \rho_i^2, \quad (2.5)$$

$$p_z = n_1 m \omega_1^2 + n_2 m \omega_2^2 + n_3 m \omega_3^2 + \dots = m \sum n_i \omega_i^2. \quad (2.6)$$

Ввиду полной хаотичности движений молекул давление газа в любом направлении должно быть одним и тем же, т.е.

$$p_x = p_y = p_z = p.$$

Это закон Паскаля, который как раз и является следствием хаотичности молекулярных движений.

Сложим почленно уравнения (3.4), (3.5), (3.6):

$$p_x + p_y + p_z = 3p = m \sum n_i (u_i^2 + \rho_i^2 + \omega_i^2).$$

Так как $u_i^2 + \rho_i^2 + \omega_i^2 = v_i^2,$

то $3p = m \sum n_i v_i^2. \quad (2.7)$

Величина $\sum n_i v_i^2$ — это сумма квадратов скоростей всех молекул в единице объема газа. При большом числе молекул нет нужды знать значение квадрата скорости каждой молекулы. Важно знать среднее значение этой величины, т.е. \bar{v}_i^2 .

По определению

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum n_i v_i^2}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}.$$

Отсюда следует, что

$$\sum n_i v_i^2 = n \bar{v}^2. \quad (2.8)$$

Подставив (3.8) в (3.7), получим:

$$3p = n m \bar{v}^2,$$

или
$$p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2, \quad (2.9)$$

или
$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \bar{v}^2}{2}. \quad (2.10)$$

Величина $\frac{m \bar{v}^2}{2}$ представляет собой среднюю кинетическую энергию одной молекулы газа. *Давление идеального газа равно двум третям средней кинетической энергии молекул единицы объема газа.* Это один из важнейших выводов кинетической теории газов. Формула (2.10) устанавливает связь между молекулярными величинами (масса и скорость молекул) и величиной давления, характеризующей газ как целое и непосредственно измеряемой на опыте. Уравнение (2.10) часто называют *основным уравнением кинетической теории газов.*

Важно подчеркнуть, что давление газа определяется средней кинетической энергией его молекул. Это значит, что давление газа — величина органически связанная с тем, что газ состоит из большого числа молекул. Не имеет поэтому смысла говорить, например, о давлении, создаваемом одной или немногими молекулами. О таких понятиях, которые имеют смысл только для систем, содержащих очень много частиц, говорят, что они имеют *статистический характер.*

Температура. Из (2.10) видно, что давление идеального газа зависит от его плотности n и от средней энергии поступательного движения молекулы (молекула — точка может совершать только поступательное движение). Можно показать, что обе эти величины не зависят друг от друга.

Если привести в соприкосновение два газа с различными значениями средней кинетической энергии

молекул, то через некоторое время значения средних кинетических энергий молекул обоих газов станут одинаковыми. Это выравнивание произойдет благодаря тому, что молекулы обоих газов, сталкиваясь друг с другом (ведь молекулы на самом деле не являются точками и поэтому столкновения между ними неизбежны), обмениваются энергией.

При этом имеет место переход энергии от газа с более высоким значением средней энергии к газу более низким значением этой величины. После выравнивания энергии в обоих газах наступит состояние так называемого теплового равновесия, при котором переход энергии от одного газа к другому прекращается, хотя столкновения хаотически движущихся частиц и будут продолжаться.

Из повседневного опыта известно, что совершенно таким же образом ведут себя два тела, неодинаково нагретые, т.е. имеющие различную температуру. При соприкосновении таких тел тоже происходит передача энергии от одного тела к другому до тех пор, пока их температуры не выравниваются.

Естественно поэтому считать, что средняя кинетическая энергия молекул, определяющая при данной плотности идеального газа его давление, является в то же время и мерой температуры. Это тем более оправданно, что средняя кинетическая энергия молекул идеального газа не зависит от плотности газа. Поэтому можно считать, что она связана только с температурой.

В применении к идеальному газу удобно считать, что температура газа равна двум третям средней кинетической энергии одной молекулы. Обозначив температуру через ϑ , можно написать:

$$\frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2} = \vartheta . \quad (2.11)$$

При таком определении температуры она должна, очевидно, измеряться в единицах энергии. Однако практически пользоваться такой единицей температуры неудобно, потому что непосредственное измерение кинетической энергии молекулы затруднительно.

По этой причине, а также потому, что величиной температуры пользовались еще до того, как были развиты молекулярно-кинетические представления, и для температуры уже давно выбрана единица измерения — градус, принято пользоваться именно этой единицей, несмотря на ее условность.

В технике и в быту используется температура, отсчитанная по шкале Цельсия. Единица этой шкалы называется градусом Цельсия ($^{\circ}\text{C}$). В физике пользуются термодинамической температурой. Единица термодинамической температуры — кельвин (К). Числовые значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Термодинамическая температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением

$$T = t + 273,15. \quad (2.12)$$

Температура, равная 0 К , называется абсолютным нулем температуры; ему соответствует $t = -273,15^{\circ}\text{C}$. Температуре $t = 0^{\circ}\text{C}$ соответствует $T = 273,15\text{ К}$.

Если измерять температуру в градусах, то необходимо ввести коэффициент, переводящий энергетические характеристики в градусы. Обозначив этот переводной множитель через k и подставив в (2.11), получим:

$$\frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2} = k T,$$

где T — температура, измеренная в градусах, или

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k T. \quad (2.13)$$

Формула (2.13) относится к молекуле, которую мы условились считать подобной точке. Ее кинетическая энергия — это кинетическая энергия поступательного движения, скорость которого может быть разложена на три составляющих. Если учесть, что вследствие хаотичности движения молекул энергия равномерно распределяется по всем трем составляющим движения, то на каждую из них приходится энергия $\frac{1}{2} k T$.

Множитель k называется *постоянной Больцмана*. В системе СИ

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град.}$$

Имеется в виду градус Цельсия.

Из формулы (2.13) видно, что температура, так же, как и давление, определяется средней кинетической энергией молекулы идеального газа. Поэтому температура, как и давление, относится к числу статистических величин. Нельзя говорить о «температуре» одной или немногих молекул, о «горячих» и «холодных» молекулах. Не имеет смысла говорить о температуре газа в космическом пространстве, где число молекул настолько мало, что они не образуют газа в обычном смысле слова.

2.3. Уравнение состояния идеального газа

Состояние идеального газа определяется тремя параметрами: давлением p , под которым находится газ, его температурой T и объемом V , занимаемым определенной массой газа. Перечисленные величины не являются независимыми. Каждая из них является функцией двух других. Уравнение, связывающее все три величины

для данной массы газа, называется уравнением состояния и может быть в общем виде записано так:

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

Это значит, что состояние газа определяется только двумя параметрами (например, давлением и объемом, давлением и температурой или, наконец, объемом и температурой), третий параметр однозначно определяется двумя другими. Если уравнение состояния известно в явном виде, то любой параметр можно вычислить, зная два других.

Для идеальных газов уравнение состояния легко получить из основных уравнений кинетической теории (2.10) и (2.13).

В самом деле, подставив в (2.10) вместо средней кинетической энергии молекул ее выражение из (2.13), получим:

$$p = nKT. \quad (2.14)$$

Если в объеме V содержится N частиц, то $n = \frac{N}{V}$; подставив это выражение в (2.14), будем иметь:

$$pV = NkT. \quad (2.15)$$

Это уравнение и является уравнением состояния идеальных газов. Его, однако, полезно преобразовать так, чтобы в него вместо недоступного прямому измерению числа частиц N входила легко измеряемая величина массы газа m .

Если разделить число молекул N в данной массе газа m на число Авогадро, то получим число молей в данной массе газа. Эту же величину можно получить, разделив массу газа m на его молекулярную массу M . Таким образом:

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A},$$

отсюда
$$N = \frac{m}{M} N_A. \quad (2.16)$$

Подставим (2.16) в (2.15). Тогда уравнение состояния примет вид:

$$pV = \frac{m}{M} N_A kT. \quad (2.17)$$

В это уравнение входят две универсальные константы $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ и $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}$. Произведение этих констант, очевидно, тоже является универсальной константой. Она обозначается R :

$$R = k N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Заменив в (4.4) $N_A \cdot k$ универсальной газовой постоянной, получим:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2.18)$$

Представленное в таком виде уравнение состояния идеального газа часто называют уравнением Клайперона — Менделеева. Величина $\frac{m}{M}$, входящая в это уравнение, представляет собой число молей в данной массе газа. Для одного моля газа уравнение (2.18) имеет вид:

$$pV_m = RT. \quad (2.19)$$

2.4. Законы идеальных газов

Законы идеальных газов были установлены экспериментально. Покажем, что все эти законы могут быть получены из приведенных выше уравнений кинетической теории газов.

Закон Бойля — Мариотта. Если температура газа поддерживается постоянной, то правая часть уравнения (2.18) оказывается величиной постоянной, так что

$$pV = \text{const.} \quad (2.20)$$

Эта формула, которую называют уравнением изотермы, и выражает закон Бойля — Мариотта, согласно которому при постоянной температуре сжатие и расширение газа, т.е. изменение его объема и давления, происходят так, что произведение давления на объем остается величиной постоянной. Графически зависимость p от V для различных температур изображена на рис. 2.4. Из формулы (2.20) видно, что эти кривые, называемые изотермами, представляют собой гиперболы.

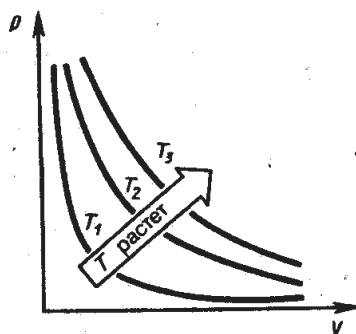


Рис. 2.4

Закон Бойля — Мариотта показывает, как изменяется объем газа с изменением его давления при постоянной температуре и, конечно, при неизменной массе.

Законы Гей – Люссака:

1) объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \text{ при } p = \text{const}, m = \text{const}; \quad (2.21)$$

2) давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \text{ при } V = \text{const}, m = \text{const}. \quad (2.22)$$

В этих уравнениях t – температура по шкале Цельсия, p_0 и V_0 – давление и объем при 0°C , коэффициент $\alpha = 1/273,15\text{K}^{-1}$.

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется изобарным. На диаграмме в координатах V, t (рис. 2.5 а) этот процесс изображается прямой, называемой *изобарой*. Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется изохорным. На диаграмме в координатах p, t (рис. 2.5 б) он изображается прямой, называемой *изохорой*.

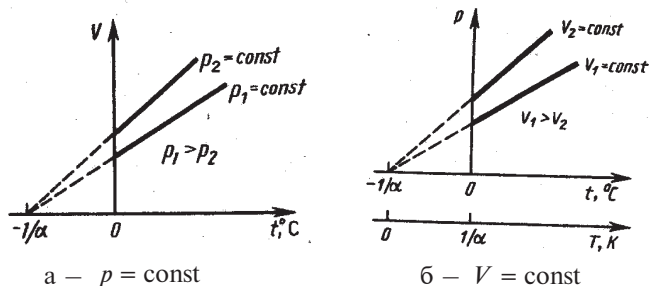


Рис. 2.5

Из (2.21) и (2.22) следует, что изобары и изохоры пересекают ось температур в точке $t = -\frac{1}{\alpha} = -273,15^\circ\text{C}$, определяемой из условия $1 + \alpha t = 0$. Если перенести

начало отсчета в эту точку, то происходит переход к шкале Кельвина (см. рис. 2.5 б), откуда

$$T = t + \frac{1}{\alpha}.$$

Вводя в формулы (2.21) и (2.22) термодинамическую температуру, законам Гей — Люссака можно придать более удобный вид:

$$V = V_0 (1 + \alpha t) = V_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right] = V_0 \cdot \alpha T, \quad (2.23)$$

$$p = p_0 (1 + \alpha t) = p_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right] = p_0 \cdot \alpha T. \quad (2.24)$$

Отсюда

$$V_1/V_2 = T_1/T_2 \text{ при } p = \text{const}, \quad m = \text{const}, \quad (2.25)$$

$$p_1/p_2 = T_1/T_2 \text{ при } V = \text{const}, \quad m = \text{const}, \quad (2.26)$$

где индексы 1 и 2 относятся к произвольным состояниям, лежащим на одной изобаре или изохоре.

Закон Авогадро. Из уравнения состояния идеальных газов непосредственно следует и закон Авогадро, согласно которому при одинаковых давлениях и температурах в равных объемах любого газа содержится одинаковое число молекул. Действительно, пусть мы имеем два одинаковых объема двух различных газов при одинаковых давлениях и температурах. Для каждого из них можно написать уравнение состояния в форме (2.15)

$$pV = N_1 k T,$$

$$pV = N_2 k T,$$

где N_1 и N_2 — число молекул в каждом из объемов. Из этих равенств следует, что

$$N_1 = N_2.$$

Это и есть закон Авогадро.

Из этого закона с очевидностью следует, что и, наоборот, различные газы, но содержащие одинаковое число молекул, будут при одинаковых давлениях и температурах занимать одинаковые объемы. Поэтому моль любого газа при данных давлении и температуре занимает одинаковый объем. В частности, при 0°C и при давлении в 1 атм моль любого газа занимает объем $V_0 = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Закон Дальтона. Пусть в сосуде объемом V имеется находящаяся в состоянии теплового равновесия смесь различных газов, не реагирующих химически друг с другом. Для такой смеси уравнение состояния имеет вид

$$pV = (N_1 + N_2 + N_3 + \dots) k T,$$

где $N_1, N_2, N_3 \dots$ — числа молекул соответствующих компонентов смеси.

Очевидно, что

$$N_1 + N_2 + N_3 \dots = N,$$

где N — общее число молекул в сосуде.

Давление газа

$$p = \frac{N_1}{V} k T + \frac{N_2}{V} k T + \frac{N_3}{V} k T + \dots$$

Это выражение показывает, что каждая группа молекул оказывает давление, не зависящее от того, какое давление оказывают другие молекулы. Это обусловлено тем, что в идеальном газе между молекулами нет взаимодействия, молекулы «не знают» о существовании других молекул.

Выражения

$$\frac{N_1}{V} k T = p_1,$$

$$\frac{N_2}{V} k T = p_2,$$

$$\frac{N_3}{V} k T = p_3$$

представляют собой давления каждого из компонентов смеси, занимающей объем V , т.е. $p_1, p_2, p_3 \dots$ являются парциальными давлениями компонентов смеси.

Напомним, что парциальным давлением какого-либо газа — компонента газовой смеси — называется давление, которое оказывал бы этот газ, если бы он один занимал весь объем, занимаемый смесью.

Таким образом,

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots,$$

т.е. давление смеси газов равно сумме парциальных давлений ее компонентов. Это и есть содержание закона Дальтона, который, очевидно, справедлив только для идеальных газов, с не взаимодействующими молекулами.

Пользуясь основными результатами кинетической теории газов, мы, таким образом, получили законы, управляющие поведением газов, установленные экспериментально задолго до того, как была развита теория. Это в какой-то мере подтверждает правильность теории, позволяет считать ее проверенной опытом. Это указывает также на то, что газовые законы, рассмотренные выше, относятся только к идеальным газам, что, вообще говоря, не было известно до появления кинетической теории газов.

2.5. Распределение молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения

Молекулы идеального газа в реальности движутся с различными скоростями. При этом при каждой температуре T существует наиболее вероятная скорость v_B . Молекулы, скорости которых много больше или много меньше наиболее вероятной, встречаются редко.

Ввиду полной беспорядочности движения молекул нельзя ставить вопроса о числе молекул, которые обладают точно заданной скоростью v , так как таких молекул в каждый данный момент вообще может не оказаться. Но можно поставить вопрос о числе молекул, скорости которых лежат в некотором определенном интервале скоростей, например, имеют значения, лежащие между некоторыми данными скоростями v_1 и v_2 . Закон распределения скоростей был впервые получен Максвеллом.

При его выводе Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Предполагалось также, что силовые поля на газ не действуют.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям. Поясним ее смысл. Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные dv , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(v)$, имеющих скорость, заключенную в этот интервал. Если же удвоить число молекул N , то удвоится и число молекул $dN(v)$, скорости которых приходятся на данный интервал dv . Неизменной при этом останется величина

$$f(v) = \frac{dN(v)}{N dv}. \quad (2.27)$$

Таким образом, функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в диапазоне от v до $v + dv$, т.е. определяет характер распределения молекул по скоростям.

Вид этой функции был найден Максвеллом с помощью теории вероятностей:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right]. \quad (2.28)$$

Из (2.28) следует, что конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы и от параметра состояния (от температуры T)). График функции (2.28) приведен на рис. 2.6. Так как при возрастании v множитель $\exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right]$ уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $f(v)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при v_B и затем асимптотически стремится к нулю.

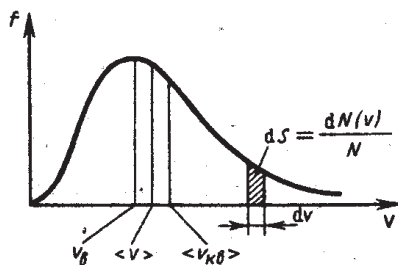


Рис. 2.6

Кривая несимметрична относительно v_B . Относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, находится как площадь заштрихованной полоски на рис. 2.6. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс,

равна единице. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки

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

Скорость, при которой функция распределения молекул по скоростям максимальна, называется *наиболее вероятной скоростью*. Значение наиболее вероятной скорости можно найти, продифференцировав выражение (2.28) по аргументу v , приравняв результат нулю и используя условие для максимума выражения $f(v)$:

$$\frac{d}{dv} \left\{ v^2 \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right] \right\} = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right] = 0.$$

Значения $v = 0$ и $v = \infty$ соответствуют минимумам выражения (2.28), а значение v , при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть искомая наиболее вероятная скорость v_B :

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (2.29)$$

Из (2.29) следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям сместится вправо (рис. 2.7, значение вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

Для того, чтобы составить более конкретное представление о законе Максвелла, приведем следующие данные. Наиболее вероятная скорость молекул азота ($M = 28$) при 148°C равна

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 421}{28}} = 500 \text{ м/с}.$$

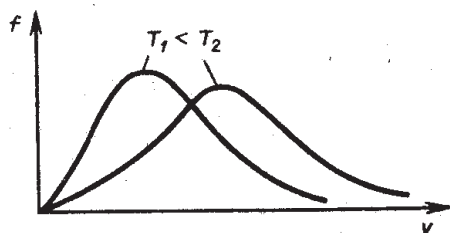


Рис. 2.7

При этом распределении молекул азота по скоростям будет следующее (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Область скоростей, м/с	Часть (%) общего числа молекул азота ($T = 421 \text{ К}$), имеющих скорости, заключенные в указанных пределах
$0 < v < 100$	0,6
$100 < v < 300$	12
$300 < v < 500$	30
$500 < v < 700$	29
$700 < v < 1000$	23
$1000 < v < \infty$	5,4

Как видно, 59% от общего числа молекул имеют скорости, лежащие в области между 300 и 700 м/с, т.е. в области, на которую приходится и наиболее вероятная скорость $v_B = 500 \text{ м/с}$. Остальное число медленных молекул ($v < 100 \text{ м/с}$) и очень быстрых мало. Однако все же число молекул, скорости которых более чем вдвое превышают наиболее вероятную ($v > 1000 \text{ м/с}$), достигает 5,4%. Наиболее вероятная скорость молекул данного газа определяется его температурой: она тем больше, чем выше температура; однако в газе и при невысоких температурах в некотором количестве при-

существуют молекулы, движущиеся со значительными скоростями; наличие таких «горячих» молекул, как мы увидим в дальнейшем, играет весьма существенную роль для протекания многих процессов.

Кривая распределения скоростей Максвелла позволяет найти среднюю арифметическую скорость, для которой, как можно показать, получается значение

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (2.30)$$

Таким образом, сопоставляя три рассмотренные нами скорости:

- 1) наиболее вероятную

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \cong 1,41\sqrt{\frac{RT}{M}},$$

- 2) среднюю арифметическую

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cong 1,6\sqrt{\frac{RT}{M}},$$

- 3) среднюю квадратичную

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cong 1,73\sqrt{\frac{RT}{M}},$$

видим, что наименьшей из них является наиболее вероятная, а наибольшей — средняя квадратичная (рис.2.6). Отношение между этими скоростями не зависит ни от температуры, ни от рода газа.

Исходя из (2.28) можно найти распределение молекул газа по значениям энергии ε . Для этого перейдем от переменной v к переменной $\varepsilon = \frac{m_0 v^2}{2}$. Подставив

в (2.28) $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_0}}$ и $dv = (2m_0\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$, получим:

$$dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = N f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где dN_ε — число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Таким образом, функция распределения молекул по энергиям теплового движения имеет вид:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot (kT)^{-3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot e^{-\varepsilon/kT}.$$

Средняя кинетическая энергия $\langle \varepsilon \rangle$ молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot (kT)^{-3/2} \cdot \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT,$$

что совпадает с формулой (2.13).

Распределение молекул по скоростям исследовалось экспериментально различными методами. Рассмотрим идею метода Ламмерта. Пучок молекул, выходящий из отверстия в сосуде, стенки которого поддерживались при заданной температуре, проходил через щель в первом диске (рис. 2.8). Через щель во втором диске могли пройти лишь те молекулы, которые долетали до него в тот момент, когда на их пути оказывалась щель в этом диске. Более медленные молекулы достигнут второго диска слишком поздно, а более быстрые — слишком рано для того, чтобы пройти через щель. Следовательно, такое устройство (называемое селектором скорости) выделяет из пучка молекулы, обладающие скоростями, заключенными в узком интервале Δv .

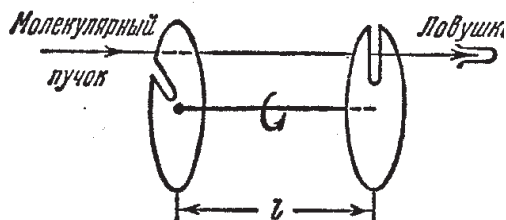


Рис. 2.8

Если диски вращаются с угловой скоростью ω , то они повернутся на угол φ между щелями за время $t = \varphi / \omega$. За это время достигнут второго диска и, следовательно, пройдут через его щель молекулы, скорость которых $v = \frac{\ell}{t} = \frac{\ell \omega}{\varphi}$. Это и есть средняя скорость молекул, прошедших через селектор. Изменяя скорость вращения дисков, можно было выделить из пучка молекулы, обладающие скоростями в различных интервалах Δv . Улавливая эти молекулы в течение некоторого времени, можно было определить их количество.

Результаты всех экспериментов, осуществленных различными методами, оказались в полном согласии с распределением, полученным теоретически Максвеллом.

2.6. Барометрическая формула.

Распределение Больцмана

Известно, что атмосферное давление убывает с высотой. Найдем функцию $p(h)$, описывающую зависимость давления от высоты.

Выделим мысленно в атмосфере вертикальный столб с площадью поперечного сечения S , равной единице (рис. 2.9).

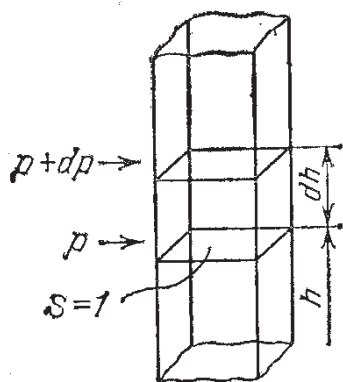


Рис. 2.9

Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом столба воздуха, простирающегося от сечения, расположенного на данной высоте, до внешней границы атмосферы. Поэтому убыль давления $-dp$ при переходе от высоты h к высоте $h+dh$ равна весу воздуха, заключенного в элементе столба высоты dh :

$$-dp = \rho g dh, \quad (2.31)$$

где ρ — плотность воздуха на высоте h .

При условиях, близких к нормальным (т.е. при давлениях порядка атмосферного и температурах, близких к 0°C), воздух довольно хорошо подчиняется уравнению состояния идеального газа (2.18). Из (2.18) следует:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}. \quad (2.32)$$

Подставим (2.32) в (2.31). Тогда получим:

$$dp = -\frac{Mpg}{RT} \cdot dh. \quad (2.33)$$

Здесь под M подразумевается молярная масса воздуха. Разделив в (2.33) переменные, придем к дифференциальному уравнению

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (2.34)$$

Полагая $T = \text{const}$, получим:

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

Потенцируя это выражение, придем к формуле

$$p = C \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

Положив $h = 0$, получим, что $C = p_0$, где p_0 — атмосферное давление на высоте, принятой за начало отсчета.

Таким образом, для изотермической атмосферы зависимость давления от высоты описывается формулой

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad (2.35)$$

которая называется барометрической формулой.

На самом деле температура атмосферы заметно изменяется с высотой, достигая на высоте 10 км значений, на несколько десятков кельвинов меньших, чем на поверхности Земли. Однако относительное (по сравнению с температурой, равной примерно 300 К) изменение температуры с высотой не очень велико, вследствие чего формула (2.35) позволяет определять довольно точно высоту, измеряя давление. Предназначенный для этой цели, проградуированный в значениях высоты барометр называется альтиметром. Такие

высотомеры устанавливаются, в частности, на самолетах.

Заменим в формуле (2.35) отношение $\frac{M}{R}$ равным ему отношением $\frac{m}{k}$ (m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана). Кроме того, представим p в виде nkT . Тогда получим:

$$nkT = n_0 kT \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (2.36)$$

Формула (2.35) получена для изотермической атмосферы. Поэтому значение T в обеих частях равенства (2.36) одно и то же. С учетом этого

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (2.37)$$

Здесь n_0 – концентрация молекул при $h = 0$, n – концентрация молекул на высоте h .

Формула (2.37) описывает распределение молекул по высоте в изотермической атмосфере. Из нее следует, что с понижением температуры концентрация молекул на высотах, отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при $T = 0$. Это означает, что при абсолютном нуле все молекулы расположились бы на поверхности Земли. С повышением температуры зависимость n от h становится все более слабой, так что молекулы оказываются распределенными по высоте почти равномерно. Такое поведение функции при изменении температуры объясняется тем, что она отражает «противоборство» двух тенденций:

1) притяжение молекул к Земле (характеризуемое силой mg) стремится расположить их на поверхности Земли;

2) тепловое движение (характеризуемое энергией kT) стремится разбросать молекулы равномерно по всем высотам.

При каждом значении T обе тенденции уравниваются друг друга.

Выражение mgh представляет собой потенциальную энергию молекулы ε_p . Поэтому формулу (2.37) можно написать следующим образом:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \quad (2.38)$$

Здесь n_0 — концентрация молекул в том месте, для которого ε_p принята равной нулю; n — концентрация молекул в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна ε_p .

Больцман доказал, что формула (2.38) справедлива в случае потенциального силового поля любой природы для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. В связи с этим функцию (2.38) называют распределением Больцмана.

Между распределениями Больцмана и Максвелла имеется большое сходство: и в том и в другом случае основным множителем является экспонента, под знаком которой стоит отношение энергии молекулы (в одном случае потенциальной, в другом кинетической) к величине kT , определяющей среднюю энергию теплового движения молекул.

Возьмем элементарный объем $dV = dx dy dz$, расположенный в точке с координатами x, y, z . Согласно (2.38), в пределах этого объема находится число молекул

$$dN_{x,y,z} = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{kT}\right) dx dy dz. \quad (2.39)$$

Эта формула обнаруживает еще большее сходство с распределением Максвелла, которое можно представить в виде

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = NA' \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.40)$$

Распределения (2.39) и (2.40) можно объединить в один закон Максвелла — Больцмана, согласно которому число молекул, компоненты скоростей которых лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, а координаты — в пределах от x, y, z до $x + dx, y + dy, z + dz$, равно

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2/2 + \varepsilon_p}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z \cdot dx \cdot dy \cdot dz. \quad (2.41)$$

2.7. Длина свободного пробега молекул

Молекулы, находясь в газе в состоянии непрерывного и хаотического движения, сталкиваются друг с другом; между столкновениями они проходят свободно некоторый путь λ . Длина этого пути между двумя столкновениями различна, но благодаря большому числу молекул и беспорядочности их движения можно говорить о средней длине свободного пути молекул $\bar{\lambda}$.

Рассмотрим некоторую определенную молекулу, которая движется со скоростью v ; молекулу представим себе в виде шарика радиусом r . После каждого столкновения молекула меняет направление скорости v , однако для простоты предположим, что молекула продолжает после столкновения двигаться в том же направлении, в котором она двигалась до столкновения.

Кроме того, для простоты положим, что все другие молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны. Тогда молекула заденет на своем пути все те молекулы, центры которых лежат на расстоянии не больше чем $2r$ (рис. 2.10) от прямой, вдоль которой она движется.

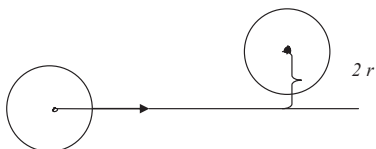


Рис. 2.10

Следовательно, за единицу времени молекула заденет все те z молекул, центры которых лежат внутри цилиндра радиуса $R = 2r$ и длины ℓ , численно равной скорости молекулы v (рис. 2.11); число же молекул z , которые попадают внутрь такого цилиндра, равно

$$z = \pi R^2 v \cdot n_0,$$

где n_0 — число молекул в единице объема.

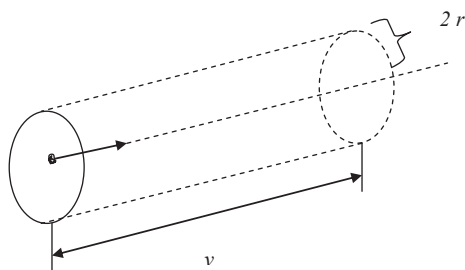


Рис. 2.11

Подставляя сюда $R = 2r$ и подразумевая под v среднюю скорость движения молекул \bar{v} , получим выражение для среднего числа столкновений молекул в единицу времени:

$$\bar{z} = 4\pi r^2 \bar{v} \cdot n_0. \quad (2.42)$$

Так как на самом деле другие молекулы тоже движутся, то для числа столкновений \bar{z} получается несколько большее значение:

$$\bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} \cdot n_0. \quad (2.43)$$

Размеры молекул, как уже отмечалось, являются величинами порядка $r \cong 10^{-10}$ м; число молекул в единице объема при нормальных условиях $n_0 \cong 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и скорость молекул $\bar{v} \cong 5 \cdot 10^2$ м/с. Подставив эти величины в (2.43), получим:

$$\bar{z} \cong 4 \cdot \sqrt{2} \cdot 3,14 (10^{-10})^2 \cdot 500 \cdot 3 \cdot 10^{25} \cong 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, молекулы испытывают при нормальных условиях несколько миллиардов столкновений в секунду.

Среднюю длину свободного пути молекулы $\bar{\lambda}$ получим, поделив средний путь, проходимый ею за единицу времени, на число столкновений в единицу времени \bar{z} . Так как путь, проходимый в единицу времени, численно равен скорости \bar{v} , то средняя длина свободного пути молекулы

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}. \quad (2.44)$$

Подставив (2.43) в (2.44), получим:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_0}$$

или, если ввести вместо радиуса молекулы ее диаметр d , то

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}. \quad (2.45)$$

Из (2.45) следует, что средняя длина свободного пути молекул $\bar{\lambda}$ обратно пропорциональна числу молекул в единице объема n_0 . Так как при постоянной температуре n_0 прямо пропорционально давлению газа, то получаем:

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}, \quad (2.46)$$

где $\bar{\lambda}_1$ и $\bar{\lambda}_2$ - соответственно длины свободных путей молекул, относящиеся к давлениям газа p_1 и p_2 . Из (2.46) имеем: длина среднего свободного пути молекул $\bar{\lambda}$ обратно пропорциональна давлению газа p при постоянной температуре.

Существуют методы определения численного значения $\bar{\lambda}$ для разных газов; по этим численным значениям $\bar{\lambda}$ по формуле (2.45) определяют диаметры молекул d . Надо иметь в виду, что найденные таким образом диаметры не представляют собой в точности действительных размеров молекул. Прежде всего, молекулы не являются правильными шарами; во-вторых, процесс столкновения молекул не похож на самом деле на соударение упругих шаров. Молекулы представляют собой сложные системы, состоящие из атомных ядер и электронов. Силы взаимодействия между ними, которые сказываются на малых расстояниях, носят сложный (отчасти электрический) характер. Процесс столкновения сводится к тому, что на малых расстояниях молекулы отталкиваются друг от друга, причем силы отталкивания возрастают по мере уменьшения расстояния между ними. В результате действия этих сил скорости молекул меняют свое направление.

Таким образом, диаметр молекул d , вычисленный в предположении, что молекулы являются упругими

шариками, дает лишь некоторое приближенное представление о размерах молекул; величина d является, как принято говорить, *эффективным диаметром молекулы*. Величина πr^2 называется эффективным сечением молекулы.

Приближенный характер расчетов, приводящих к формуле (2.45), сказывается, в частности, в том, что средняя длина свободного пути молекул на самом деле несколько зависит от температуры. С повышением температуры она в некоторой степени повышается.

2.8. Явления переноса в газах

Беспорядочное движение молекул в газе ведет к их непрерывному перемешиванию, отсюда два различных соприкасающихся газа взаимно проникают — диффундируют. Перенос молекул газа из одних мест в другие обуславливает также механизм явлений внутреннего трения в газах и теплопроводности. Все эти явления, связанные с движением молекул, носят название *явлений переноса*.

Во время развития кинетической теории газов против нее выдвигалось возражение: если скорости движения молекул действительно порядка нескольких сот метров в секунду, как этого требует кинетическая теория газов, тогда взаимное проникновение должно происходить весьма быстро. И если в какой-либо части комнаты открыть сосуд с пахучим веществом, то запах должен бы стать сразу заметным по всей комнате, так как молекулам вещества требуются лишь доли секунды, чтобы пролететь путь, равный размерам комнаты. На самом же деле известно, что диффузия газов при атмосферном давлении происходит медленно; в частности, медленно распространяются запахи. Ошибка в этих рассуждениях заключается в неучете того, что молекулы, благодаря

малой длине свободного пути при атмосферном давлении, непрерывно сталкиваются с другими молекулами, и, таким образом, «толкнутся» на одном месте. Несмотря на большую скорость, молекула за одну секунду уходит лишь на очень небольшое расстояние от того места, где она находилась, путь ее представляет весьма сложную и запутанную линию. Разберем, прежде всего, явление диффузии.

Диффузия. Наблюдения показывают, что при диффузии через некоторую площадку Δs переносится тем большая масса газа ΔM , чем больше размеры площадки Δs , чем больший промежуток времени Δt наблюдается диффузия и чем скорее меняется в направлении, перпендикулярном Δs , парциальная плотность ρ диффундирующего газа. Проведем ось OX нормально к площадке Δs . Пусть парциальная плотность рассматриваемого газа в двух точках, отстоящих друг от друга на отрезок Δx , отличается на $\Delta \rho$, тогда величина $\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$ характеризует изменение плотности газа ρ на единицу длины в направлении оси OX ; эта величина называется *градиентом плотности*. По сказанному, ΔM пропорционально градиенту плотности $\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$, величине площадки Δs и времени Δt :

$$\Delta M = -D \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right) \Delta s \cdot \Delta t. \quad (2.47)$$

Величина D , зависящая от сорта газа и от условий, при которых он находится, называется коэффициентом диффузии. Знак минус означает, что масса переносится в сторону убывания плотности.

Формула (2.47) характеризует явление диффузии с макроскопической точки зрения.

Рассмотрим теперь явление диффузии с точки зрения молекулярно-кинетической теории газов. Для простоты рассмотрим два различных, взаимно проникающих газа со столь сходными молекулами, что их массы и эффективные сечения можно считать равными друг другу. Такие молекулы будут иметь при одинаковых условиях одинаковые длины свободных путей и одинаковые скорости.

Подсчитаем число молекул одного из газов, пролетающих через площадку Δs (рис. 2.12), перпендикулярную оси OX , вдоль которой происходит изменение плотности газа ρ . Мысленно выделяем справа и слева от площадки на расстояниях от нее, равных среднему значению длины свободного пути $\bar{\lambda}$, кубические объемы A и B . Тогда можно считать, что молекулы, вылетающие из любого из этих кубиков, будут долетать без столкновений до площадки Δs .

Пусть боковые грани кубиков A и B будут параллельны площадке Δs и равны ей по величине; длину ребра кубиков обозначим через ℓ ; очевидно, $\ell^2 = \Delta s$. Обозначим число молекул рассматриваемого газа, находящихся в кубике A , через n_A . Ввиду полной беспорядочности движения молекул, можно считать, что $1/3$ этих молекул движется вдоль оси OX , из них половина — в направлении положительной оси OX и половина — в направлении отрицательной оси OX .

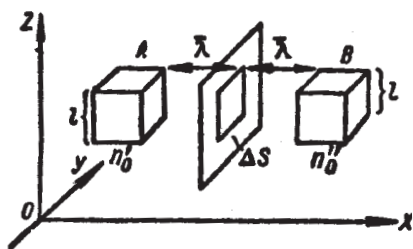


Рис. 2.12

Таким образом, из числа молекул n_A , находящихся в кубике А, число молекул, равное $\frac{1}{6}n_A$, лежит по направлению к площадке Δs . Так как площадка Δs отстоит на $\bar{\lambda}$ от кубика, то все эти молекулы долетят до площадки Δs без столкновений и пролетят через нее. Время δt , в течение которого эти $\frac{1}{6}n_A$ молекул пролетят через площадку Δs , равно тому промежутку времени, на который последние из молекул, вылетающие из кубика А в направлении площадки Δs , пролетят позже первых; отсюда $\delta t = \frac{\ell}{\bar{v}}$, где \bar{v} — средняя арифметическая скорость молекул. Таким образом, число молекул Δn_A , пролетающих через площадку Δs за единицу времени слева направо, равно

$$\Delta n_A = \frac{\frac{1}{6}n_A}{\delta t} = \frac{1}{6}n_A \frac{\bar{v}}{\ell}.$$

Обозначим через n'_0 число молекул, приходящихся на единицу объема в том месте, где находится кубик А, тогда $n_A = n'_0 \ell^2$, и выражение для Δn_A можно написать в виде:

$$\Delta n_A = \frac{1}{6}n_A \frac{\bar{v}}{\ell} = \frac{1}{6}n'_0 \bar{v} \ell^2 = \frac{1}{6}n'_0 \bar{v} \cdot \Delta s. \quad (2.48)$$

Точно так же получим, что число молекул Δn_B , пролетающих через площадку Δs за единицу времени справа налево, будет

$$\Delta n_B = \frac{1}{6}n''_0 \bar{v} \cdot \Delta s, \quad (2.49)$$

где n_0'' — число молекул в единице объема в том месте, где находится кубик B . Отсюда разность между числом молекул, пролетающих через площадку Δs слева направо и справа налево за некоторый промежуток времени Δt , равна

$$\Delta n = \frac{1}{6} \bar{v} (n_0' - n_0'') \Delta s \cdot \Delta t. \quad (2.50)$$

Массу ΔM , переносимую через площадку Δs за время Δt слева направо (в направлении положительной оси OX), получим, умножив число перенесенных молекул Δn на массу одной молекулы m :

$$\Delta M = m \cdot \Delta n = \frac{1}{6} \bar{v} m (n_0' - n_0'') \Delta s \cdot \Delta t. \quad (2.51)$$

Разность $n_0' - n_0''$ равна скорости изменения числа молекул в единице объема в направлении OX , т.е. величине $\frac{\Delta n_0}{\Delta x}$, умноженной на расстояние между кубиками A и B ; это расстояние равно $2\bar{\lambda}$, откуда

$$n_0' - n_0'' = \frac{\Delta n_0}{\Delta x} \cdot 2\bar{\lambda}.$$

Подставив это значение $n_0' - n_0''$ в (2.51), получим:

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} m \frac{\Delta n_0}{\Delta x} \Delta s \cdot \Delta t, \text{ но } m \frac{\Delta n_0}{\Delta x} = \frac{\Delta(mn_0)}{\Delta x};$$

величина mn_0 равна массе рассматриваемого газа в единице объема, т.е. равна плотности ρ , откуда

$$m \frac{\Delta n_0}{\Delta x} = \frac{\Delta \rho}{\Delta x},$$

$$\text{отсюда} \quad \Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{\Delta s}{\Delta x} \right) \Delta s \cdot \Delta t. \quad (2.52)$$

Сопоставляя (2.52) и (2.48), получаем, что

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (2.53)$$

Отметим, что в разреженных газах диффузия происходит быстрее, чем в газах при больших давлениях.

Внутреннее трение. При течении слоев газа с разными скоростями между слоями возникают силы: более быстрый слой ускоряет соседний с ним более медленный слой и, наоборот, более медленный слой задерживает более быстрый. Возникающие при этом силы внутреннего трения f касательны к слоям газа.

При обычных условиях внутреннее трение в газах гораздо меньше, чем в жидкостях, однако и оно может быть обнаружено на ряде опытов. Схема одного из таких опытов представлена на рис. 2.13. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами A и B заполнено испытуемым газом. Цилиндр A насажен на ось O и приводится в быстрое вращение; цилиндр B подвешен на нити C , угол закручивания которой может измеряться. При вращении цилиндра A он увлекает ближайшие к нему слои газа; последние, благодаря наличию внутреннего трения, увлекают за собой следующие слои и т.д. В результате вращающий момент оказывается приложенным к цилиндру B , который поворачивается, пока упругая сила закрученной нити C не уравнивает момент сил, приложенных к цилиндру B .

Если обозначить скорость течения слоев газа через U , то силу внутреннего трения f можно выразить уравнением

$$f = \eta \left(\frac{\Delta U}{\Delta x} \right) \cdot \Delta s, \quad (2.54)$$

где η — коэффициент внутреннего трения;

$\frac{\Delta U}{\Delta x}$ — градиент скорости;

Δs — площадка, к которой приложена сила f .



Рис. 2.13

Молекулярно-кинетическая теория объясняет это явление следующим образом. В текущем газе на скорость беспорядочного движения молекул v наложена переносная скорость U , одинаковая для всех молекул данного слоя газа (текущего с определенной скоростью) и различная для различных слоев (рис. 2.14). Молекулы, перелетая благодаря хаотическому движению из более быстрого слоя в более медленный, приносят с собой большую составляющую импульса mU и тем самым ускоряют более медленный слой. Наоборот, молекулы, попадающие из более медленного слоя в более быстрый, имеют слишком малую составляющую импульса, в результате чего они задерживают более быстрый слой.

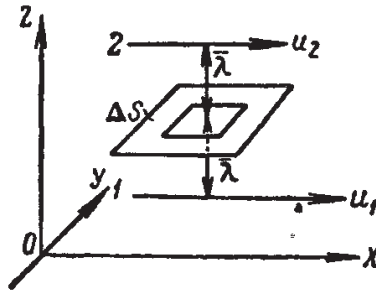


Рис. 2.14

Расчет силы внутреннего трения f по этой модели приводит нас к уравнению

$$f = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \left(\frac{\Delta U}{\Delta z} \right) \Delta s. \quad (2.55)$$

Сравнивая выражения (2.55) и (2.54), видим, что они совпадают, если положить коэффициент внутреннего трения равным

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (2.56)$$

Таким образом, молекулярно-кинетическая теория позволяет выразить коэффициент внутреннего трения через величины, характеризующие молекулярную структуру газа.

Формула (2.56) позволяет выяснить характер зависимости коэффициента внутреннего трения η от давления газа p . Из трех величин ρ , $\bar{\lambda}$, \bar{v} , входящих в (2.56), скорость молекул \bar{v} не зависит от давления, из двух же остальных величин плотность ρ прямо пропорциональна давлению газа p , а средняя длина свободного пути молекул $\bar{\lambda}$ обратно пропорциональна p . Следовательно, произведение $\rho \bar{\lambda}$ не зависит от давления газа

p , а значит, и коэффициент внутреннего трения η не зависит от давления газа p . Этот, на первый взгляд, парадоксальный результат обусловлен следующим: при понижении давления p уменьшается число частиц n_0 в единице объема, а следовательно, уменьшается и число частиц, переносящих импульс из одного слоя в другой. Но зато возрастает длина свободного пути молекул $\bar{\lambda}$, благодаря чему молекулы попадают в данный слой без столкновений из более далекого слоя, движущегося с отличной скоростью U . В результате этих двух причин, действующих в противоположных направлениях, импульс, переносимый из слоя в слой, остается постоянным.

Теплопроводность. С макроскопической точки зрения явление теплопроводности заключается в переносе некоторого количества тепла ΔQ от более горячего слоя к более холодному. Если изменение температуры T происходит в направлении оси OX , то через площадку Δs , перпендикулярную оси OX (рис. 2.15), за время Δt будет перенесено количество тепла ΔQ тем большее, чем больше площадка Δs , чем больше тот промежуток времени, за который наблюдается перенос тепла и чем быстрее происходит изменение температуры T в направлении оси OX , т.е. чем больше градиент температуры $\frac{\Delta T}{\Delta x}$. Суммируя, получим:

$$\Delta Q = -\chi \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta s \cdot \Delta t, \quad (2.57)$$

где χ — величина, зависящая от сорта газа и от условий, при которых он находится; эта величина называется коэффициентом теплопроводности. Знак минус означает, что количество тепла ΔQ переносится в сторону убывания температуры T .

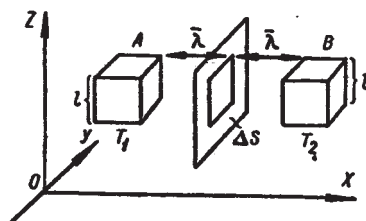


Рис. 2.15

С молекулярно-кинетической точки зрения процесс теплопроводности заключается в том, что молекулы из более горячего слоя, где они имеют большую среднюю кинетическую энергию, проникая в более холодный слой, передают молекулам этого слоя часть своей энергии. Наоборот, молекулы из более холодного слоя, попадая в более горячий, получают от молекул более горячего слоя некоторое количество кинетической энергии. В результате более горячий слой охлаждается, а более холодный нагревается. Перенос количества тепла ΔQ означает, с молекулярно-кинетической точки зрения, перенос через площадку Δs определенного количества кинетической энергии беспорядочного движения молекул.

Введем в рассмотрение два кубика — A и B (рис. 2.15), расположенных от площадки Δs на расстояниях, равных средней длине свободного пути $\bar{\lambda}$, и подсчитаем количество тепла, переносимого через площадку Δs за время Δt .

Соответствующий расчет приводит нас к уравнению

$$\Delta Q = -\frac{1}{3}n_0 \bar{v} \bar{\lambda} \cdot \frac{i}{2} k \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta s \cdot \Delta t, \quad (2.58)$$

где i — число степеней свободы.

Сравнивая это выражение с (2.57), найдем, что коэффициент теплопроводности χ равен:

$$\chi = \frac{1}{3} n_0 \bar{v} \bar{\lambda} \cdot \frac{i}{2} k. \quad (2.59)$$

После очевидных преобразований (2.59) получим:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \cdot c_v, \quad (2.60)$$

где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Коэффициент теплопроводности χ , как и η , не зависит от давления газа. Это вытекает опять из того, что плотность ρ прямо пропорциональна, а средняя длина пути $\bar{\lambda}$ обратно пропорциональна давлению p ; скорость же молекул \bar{v} и удельная теплоемкость c_v от давления не зависят. Однако при очень низких давлениях коэффициент теплопроводности χ начинает зависеть от давления.

Изложенные теории носят приближенный характер.

3. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Состояние термодинамической системы. Процесс

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой, т.е. с другими телами. Примером может служить жидкость и находящийся в соприкосновении с ней пар или газ.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом, плотностью и т.д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются *параметрами состояния*. Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется *неравновесным*.

Состояние термодинамической системы будет равновесным, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются изолированными или замкнутыми.

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, изолировать от внешней среды, т.е. предоставить самой себе, то она перейдет в равновесное состояние. Такой переход называется процессом релаксации или просто *релаксацией*. Время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в e раз, называется *временем релаксации*. Для каждого параметра состояния имеется свое время релаксации. Наибольшее из этих времен представляет собой время релаксации системы.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. На-

пример, чтобы уменьшить объем газа, заключенного в сосуде с поршнем, нужно вдвинуть поршень. При этом газ будет сжиматься и в первую очередь повысится давление газа вблизи поршня — равновесие будет нарушено. Нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещается поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно, и давление в разных точках мало отличается от равновесного значения, отвечающего данному объему газа. В пределе при бесконечно медленном сжатии давление газа будет иметь в каждый момент времени определенное значение. Следовательно, состояние газа все время будет равновесным, так что бесконечно медленный процесс окажется состоящим из последовательности равновесных состояний. Такой процесс называется *равновесным* или *квазистатическим*.

Бесконечно медленный процесс является абстракцией. Практически можно считать квазистатическим процесс, протекающий настолько медленно, что отклонения значений параметров от равновесных пренебрежимо малы. Равновесный процесс является обратимым.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров (например, p и V), то равновесное состояние системы можно изобразить точкой на координатной плоскости, а обратимый процесс — сплошной линией (рис. 3.1). Неравновесные состояния и процессы так изображать нельзя.

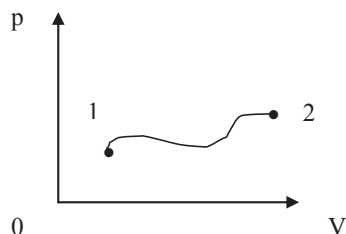


Рис. 3.1

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется круговым процессом или циклом. Обратимый цикл изображается на координатной плоскости замкнутой кривой.

3.2. Внутренняя энергия термодинамической системы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

Внутренней энергией какого-либо тела называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил. Так, например, при определении внутренней энергии некоторой массы газа не должны учитываться энергия движения газа вместе с сосудом и энергия, обусловленная нахождением газа в поле сил земного тяготения.

Следовательно, в понятие внутренней энергии включается кинетическая энергия хаотического движения молекул, потенциальная энергия взаимодействия между молекулами и внутримолекулярная энергия.

Внутренняя энергия системы тел равна сумме внутренних энергий каждого из тел в отдельности и энергии взаимодействия в тонком слое на границе между телами. Последняя энергия столь мала по сравнению с энергией макроскопических тел, что ею можно пренебречь и считать внутреннюю энергию системы макроскопических тел равной сумме внутренних энергий образующих систему тел. Таким образом, внутренняя энергия является аддитивной величиной.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение,

независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое.

Простейшей термодинамической системой является идеальный газ. Он может состоять из различных молекул. Каждая молекула характеризуется своим числом степеней свободы, т.е. числом независимых координат, полностью определяющим положение молекул в пространстве. Отсюда, одноатомную молекулу рассматривают как материальную точку (рис. 3.2 *а*), которой приписывают три степени свободы поступательного движения.

В классической механике молекула двухатомного газа в первом приближении рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью (рис. 3.2 *б*). Эта система кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения. Вращение вокруг третьей оси, проходящей через оба атома, лишено смысла. Таким образом, двухатомный газ обладает пятью степенями свободы ($i = 5$). Трехатомная (см. рис. 3.2 *в*) и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы, три поступательных и три вращательных. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет

преимущества перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная $1/3$ значения $\langle \varepsilon_0 \rangle$ в (2.13):

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} kT .$$

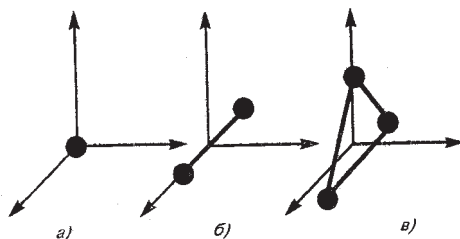


Рис. 3.2

В классической статистической физике выводится закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная kT . Колебательная степень свободы «обладает» вдвое большей энергией, потому что на нее приходится не только кинетическая энергия, но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT ,$$

где i — сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} + 2i_{\text{кол.}} .$$

Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия, отнесенная к одному молю газа, будет равна сумме кинетических энергий N_A молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT . \quad (3.1)$$

Внутренняя энергия для произвольной массы m газа

$$U = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} \cdot RT . \quad (3.2)$$

3.3. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия может изменяться в основном за счет двух различных процессов: совершения над телом работы A' и сообщения ему количества тепла Q . Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел, воздействующих на систему. Так, например, при вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень, перемещаясь, совершает над газом работу A' . По третьему закону Ньютона, газ при этом совершает над поршнем работу $A = -A'$.

Сообщение газу тепла не связано с перемещением внешних тел и, следовательно, не связано с совершением над газом макроскопической (т.е. относящейся ко всей совокупности молекул, из которых состоит тело) работы.

В этом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами тела, нагретого меньше. Передача энергии происходит

при этом также через излучение. Совокупность микроскопических (т.е. захватывающих не все тело, а отдельные его молекулы) процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, носит название *теплопередачи*.

Подобно тому как количество энергии, переданное одним телом другому, определяется работой A , совершаемой друг над другом телами, количество энергии, переданное от тела к телу путем теплопередачи, определяется количеством тепла Q , отданного одним телом другому телу. Таким образом, приращение внутренней энергии системы должно быть равно сумме совершенной над системой работы A' и количества сообщенного системе тепла Q :

$$U_2 - U_1 = Q + A'. \quad (3.3)$$

Здесь U_1 и U_2 — начальное и конечное значения внутренней энергии системы. Обычно вместо работы A' , совершаемой внешними телами над системой, рассматривают работу A (равную $-A'$), совершаемую системой над внешними телами. С учетом этого получим:

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (3.4)$$

Таким образом, количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

Уравнение (3.4) выражает закон сохранения энергии и представляет собой содержание первого начала термодинамики. Все величины в (3.4) измеряются в джоулях.

Не следует думать, что при сообщении системе теплоты ее внутренняя энергия обязательно возрастает. Если, например, совершенная системой работа больше, чем полученное количество теплоты ($A > Q$), то при-

ращение внутренней энергией отрицательно и, следовательно, конечное значение внутренней энергии будет меньше начального ($U_2 < U_1$). Может также случиться, что система не получает теплоту, но отдает ($Q < 0$), а внутренняя энергия увеличивается. Это будет в том случае, когда совершаемая над системой работа больше, чем количество отдаваемой теплоты (A' и Q' положительны, причем $A' > Q'$; соответственно A и Q отрицательны, причем $|A'| > |Q|$).

Первое начало можно сформулировать также следующим образом: *невозможен перпетуум мобиле (вечный двигатель) первого рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая им извне энергия.*

При вычислении работы и теплоты обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, соответствующих очень малому (в пределе — бесконечно малому) изменению параметров системы. Уравнение для элементарного процесса имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (3.5)$$

где dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы; δA — элементарная работа; δQ — бесконечно малое количество теплоты. В этом выражении dU является полным дифференциалом, а δA и δQ таковыми не являются, поскольку их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

3.4. Работа газа при изменении его объема

Для рассмотрения конкретных процессов найдем в общем виде внешнюю работу, совершаемую газом

при изменении его объема. Рассмотрим, например, газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (рис. 3.3).

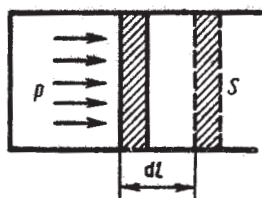


Рис. 3.3

Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние de , то производит над ним работу

$$\delta A = F \cdot de = psde = pdV,$$

где s — площадь поршня; $s \cdot de = dV$ — изменение объема системы. Таким образом,

$$\delta A = pdV. \quad (3.6)$$

Полную работу, совершаемую газом при изменении его объема от V_1 до V_2 , найдем интегрированием формулы (3.6):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.7)$$

Результат интегрирования определяется характером зависимости между давлением и объемом газа. Найденное для работы выражение (3.7) справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически с помощью кривой в координатах p, V . Пусть изменение давления газа при его

расширении изображается кривой на рис. 3.4. При увеличении объема на dV совершаемая газом работа равна $p \cdot dV$, т.е. определяется площадью полоски с основанием dV , заштрихованной на рисунке. Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до V_2 , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой $p = f(V)$ и прямыми V_1 и V_2 .

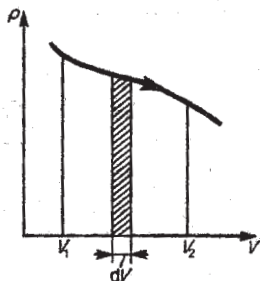


Рис. 3.4

Как уже отмечалось, графически можно изобразить только *равновесные* процессы — процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний.

Они протекают так, что изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало. Все реальные процессы неравновесны (они протекают с конечной скоростью), но в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно пренебречь (чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному). В дальнейшем рассматриваемые процессы будем считать *равновесными*.

3.5. Теплоемкость

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин. Если сообщение телу количества тепла δQ

повышает его температуру на dT , то теплоемкость по определению равна

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.8)$$

Эта величина измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Теплоемкость моля вещества, называемая молярной теплоемкостью, обозначается прописной буквой C . Измеряется она в джоулях на моль-кельвин (Дж/моль · К).

Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью. Она обозначается строчной буквой c . Измеряется c в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/кг · К).

Между молярной и удельной теплоемкостями одного и того же вещества имеется соотношение

$$c = \frac{C}{M}. \quad (3.9)$$

Величина теплоемкости зависит от условий, при которых происходит нагревание тела. Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при постоянном объеме или при постоянном давлении. В первом случае теплоемкость называется теплоемкостью при постоянном объеме (обозначается C_V), во втором – теплоемкостью при постоянном давлении (C_p).

Если нагревание одного моля происходит при постоянном объеме, то тело не совершает работы над внешними телами и, следовательно, согласно первому началу термодинамики (3.5), все тепло идет на приращение внутренней энергии моля:

$$\delta Q = dU_m. \quad (3.10)$$

Из (3.8) $\delta Q = C_V \cdot dT$, из (3.1) $U_m = \frac{i}{2} RT$. Подставив эти значения в (3.10), получим:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} RT \right) = \frac{i}{2} R. \quad (3.11)$$

Если нагревание одного моля происходит при постоянном давлении, то первое начало термодинамики можно записать в виде

$$C_m \cdot dT = dU_m + p dV_m, \quad (3.12)$$

где dV_m — изменение объема одного моля.

Из (3.12) следует:

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dV_m}{dT}. \quad (3.13)$$

Согласно (3.11), $\frac{dU_m}{dT} = C_V$, продифференцировав уравнение Клайперона — Менделеева $pV_m = RT$ по T , получим $p dV_m = R dT$. Подставив найденные значения в (3.13), будем иметь:

$$C_p = C_V + R. \quad (3.14)$$

Выражение (3.14) называется уравнением Майера; оно показывает, что C_p всегда больше C_V на величину молярной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа. Используя (3.11), выражение (3.14) можно записать в виде

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (3.15)$$

При рассмотрении термодинамических процессов важно знать характерное для каждого газа отношение C_p к C_v :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (3.16)$$

Из формул (3.11) и (3.15) следует, что молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение молекулярно-кинетической теории справедливо в довольно широком интервале температур лишь для одноатомных газов. Уже у двухатомных газов число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры. Молекула двухатомного газа обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы.

По закону равномерного распределения энергии по степеням свободы для комнатных температур $C_v = \frac{7}{2} R$. Из качественной экспериментальной зависимости молярной теплоемкости водорода (рис. 3.5) следует, что C_v зависит от температуры: при низкой температуре (~ 50 К) $C_v = \frac{3}{2} R$, при комнатной — $C_v = \frac{5}{2} R$ (вместо расчетных $\frac{7}{2} R$) и при очень высокой — $C_v = \frac{7}{2} R$. Это можно объяснить, предположив, что при низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул, при комнатных — добавляется их вращение, а при высоких — к этим двум движениям добавляются еще колебания молекул.

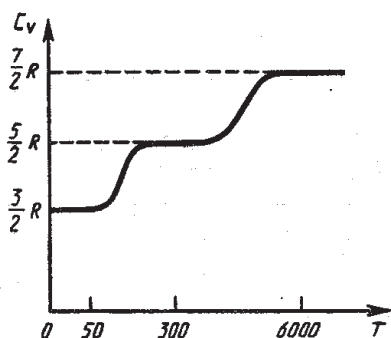


Рис. 3.5

Расхождение теории и эксперимента нетрудно объяснить. Дело в том, что при вычислении теплоемкости надо учитывать квантование энергии вращения и колебаний молекул (возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а лишь определенный дискретный ряд значений энергий). Если энергия теплового движения недостаточна, например, для возбуждения колебаний, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоемкость (соответствующая степень свободы «замораживается» — к ней неприменим закон равнораспределения энергии). Этим объясняется, что теплоемкость моля двухатомного газа — водорода — при комнатной температуре равна $\frac{5}{2}R$ вместо $\frac{7}{2}R$. Аналогично можно объяснить уменьшение теплоемкости при низкой температуре («замораживаются» вращательные степени свободы) и увеличение теплоемкости при высокой температуре («возбуждаются» колебательные степени свободы).

3.6. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Среди равновесных процессов выделяются изопроцессы, при которых один из основных параметров состояния сохраняется постоянным.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). Диаграмма этого процесса (изохора) в координатах p , V изображается прямой, параллельной оси ординат (рис. 3.6), где процесс 1–2 есть изохорное нагревание, а 2–3 — изохорное охлаждение. При изохорном процессе газ не совершает работы над внешними телами, т.е.

$$\delta A = p \cdot dV = 0.$$

Из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) для изохорного процесса следует, что вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии:

$$\delta Q = dU.$$

Согласно (3.11),

$$dU_m = C_V dT.$$

Тогда для произвольной массы газа получим:

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V \cdot dT. \quad (3.17)$$

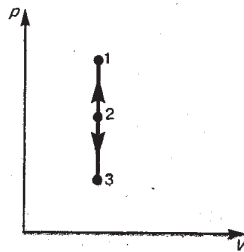


Рис. 3.6

Изобарный процесс ($p = \text{const}$). Диаграмма этого процесса (изобара) в координатах p , V изображается прямой, параллельной оси V . При изобарном процессе работа газа (3.7) при увеличении объема от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (3.18)$$

и определяется площадью заштрихованного прямоугольника (рис. 3.7). Если использовать уравнение Клайперона – Менделеева для выбранных нами двух состояний, то

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1, \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2,$$

откуда

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

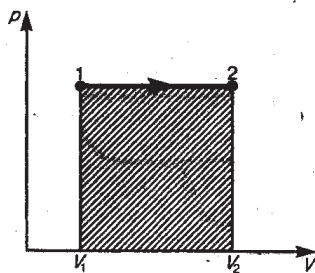


Рис. 3.7

Тогда выражение (3.18) для работы изобарного расширения примет вид

$$A = \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{p} (T_2 - T_1). \quad (3.19)$$

Из этого выражения следует физический смысл молярной газовой постоянной R : если $T_2 - T_1 = 1\text{ К}$, то для 1 моль $R = A$, т.е. R численно равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 К.

В изобарном процессе при сообщении газу массой m количества теплоты

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

его внутренняя энергия возрастает на величину

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT .$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Он описывается законом Бойля – Мариотта: $pV = \text{const}$. Диаграмма этого процесса (изотерма) в координатах p , V представляет собой гиперболу (рис. 3.8).

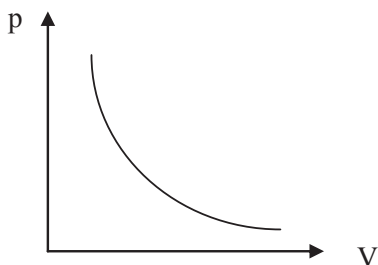


Рис. 3.8

Исходя из выражений (3.7) и уравнения Клайперона – Менделеева, найдем работу изотермического расширения газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} .$$

Так как при $T = \text{const}$ внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT = 0 ,$$

то из первого начала термодинамики следует, что

$$\delta Q = \delta A ,$$

т.е. все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил:

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} . \quad (3.20)$$

Следовательно, для того чтобы при расширении газа температура не понижалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное работе расширения.

Адиабатический процесс. Политропный процесс. Процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой, называется *адиабатическим*. Чтобы найти уравнение адиабаты идеального газа, т.е. уравнение, связывающее параметры состояния идеального газа при адиабатическом процессе, воспользуемся уравнением (3.5) первого начала термодинамики, подставив в него выражения (3.17) и (3.6):

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_v dT + p dV . \quad (3.21)$$

В отсутствие теплообмена с внешней средой $\delta Q = 0$. Поэтому для адиабатического процесса (3.21) преобразуется к виду

$$p dV = - \frac{m}{M} C_v dT . \quad (3.22)$$

Продифференцировав уравнение состояния идеального газа $pV = \frac{m}{M} RT$, получим:

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT. \quad (3.23)$$

Исключив из (3.22) и (3.23) температуру T , будем иметь:

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

Разделив переменные и учитывая, что $C_p/C_V = \gamma$, найдем:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от V_1 до V_2 , а затем, потенцируя, придем к выражению

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma, \text{ или } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma.$$

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

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (3.24)$$

Полученное выражение есть уравнение адиабатического процесса, называемое также уравнением Пуассона.

Для перехода к переменным T , V или p , T исключим из (3.24) с помощью уравнения Клайперона – Менделеева

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

соответственно давление или объем:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad (3.25)$$

$$Tp^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (3.26)$$

Из уравнения (3.25) вытекает, что при адиабатическом расширении идеальный газ охлаждается, а при сжатии нагревается.

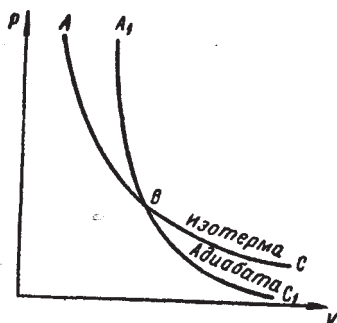


Рис. 3.9

Диаграмма адиабатического процесса (адиабата) в координатах p, V изображается гиперболой (рис. 3.9). Вычислим производную dp/dV для изотермы и адиабаты в одной и той же точке (p, V) . Продифференцировав уравнение изотермы $pV = \text{const}$, получим, что $p dV + V - dp = 0$, откуда

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}. \quad (3.27)$$

Дифференцирование уравнения адиабаты (3.24) дает, что $p\gamma \cdot V^{\gamma-1} dV + dV^{\gamma} dp = 0$, откуда

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (3.28)$$

Из сравнения (3.28) и (3.27) следует: тангенс угла наклона касательной у адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы — адиабата идет круче, чем изотерма.

Вычислим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе. Запишем уравнение первого начала для адиабатического процесса $\delta A = -dU$ в виде

$$\delta A = -\frac{m}{M} C_v dT.$$

Если газ адиабатически расширяется от объема V_1 до V_2 , то его температура уменьшается от T_1 до T_2 и работа расширения идеального газа

$$A = -\frac{m}{M} C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2). \quad (3.29)$$

Применяя те же приемы, что и при выводе формулы (3.24), выражение (3.28) можно преобразовать к виду

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \cdot \frac{m}{M} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

При выводе формул подразумевалось, что рассматриваемые процессы являются обратимыми. Мы знаем, что обратимыми могут быть только процессы, протекающие бесконечно медленно. Однако осуществить бесконечно медленный адиабатический процесс невозможно.

Близкими к адиабатическому процессу могут быть только достаточно быстро протекающие процессы. Скорость процесса должна быть, с одной стороны, настолько большой, чтобы теплообменом с внешней средой можно было пренебречь, а с другой стороны, достаточно малой для того, чтобы процесс можно было считать практически обратимым. Такие условия вы-

полняются, в частности, в пределах небольших объемов газа, в котором распространяется звуковая волна. Поэтому поведение газа при прохождении звуковой волны в пределах каждого достаточно малого объема хорошо описывается уравнением адиабаты.

Рассмотренные изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы имеют общую особенность — они происходят при постоянной теплоемкости. В первых двух процессах теплоемкости соответственно равны C_V и C_p , в изотермическом процессе ($dT = 0$) теплоемкость равна $\pm \infty$, в адиабатическом ($\delta Q = 0$) теплоемкость равна нулю. Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной, называется *политропным*.

Исходя из первого начала термодинамики при условии постоянства теплоемкости можно вывести уравнение политропы:

$$pV^n = \text{const}, \quad (3.30)$$

где $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ — показатель политропы. Очевидно, что при $C = 0$, $n = \gamma$ из (3.30) получается уравнение адиабаты; при $C = \infty$, $n = 1$ — уравнение изотермы; при $C = C_p$, $n = 0$ — уравнение изобары; при $C = C_V$, $n = \pm \infty$ — уравнение изохоры. Таким образом, все рассмотренные процессы являются частными случаями политропного процесса.

3.7. Второе начало термодинамики.

Замечания о первом и втором началах термодинамики.

Формулировки, выражающие второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Для изолированной системы, например, первое начало требует только, чтобы во всех процессах энергия системы оставалась постоянной. Если 1 и 2 — два состояния такой системы, то первое начало ничего не может сказать, будет ли система переходить из состояния 1 в состояние 2, или из состояния 2 в состояние 1. Вообще, на основании первого начала нельзя выяснить, будут ли в изолированной системе происходить какие-либо процессы.

Второе начало термодинамики наоборот, позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Но этим значение второго начала не исчерпывается. Второе начало позволяет вполне удовлетворительно решить вопрос о количественной мере температуры и построить рациональную температурную шкалу, не зависимую от произвола выбора термометрического тела и устройства термометра.

Чтобы прийти к формулировке постулата второго начала термодинамики, рассмотрим схематически работу тепловой машины. В цилиндре машины (рис. 3.10) помещается газ или какое-либо вещество, называемое рабочим телом. Для определенности будем считать, что рабочим телом является газ.

Пусть на диаграмме pV начальное состояние рабочего тела изображается точкой I . Приведем дно цилиндра в тепловой контакт с нагревателем, т.е. телом, температура которого выше температуры газа в цилиндре. Газ будет нагреваться и расширяться — этот процесс

изображен кривой *1 а 2*. Рабочее вещество получит от нагревателя тепло Q_1 и совершит положительную работу A_1 . По первому началу,

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \quad (3.31)$$

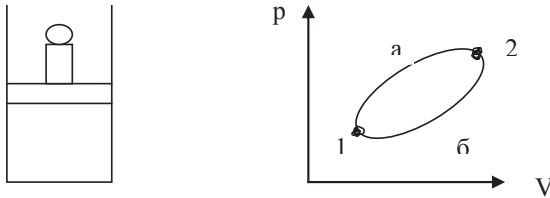


Рис. 3.10

Теперь надо вернуть поршень в исходное положение, т.е. сжать газ. Это надо сделать так, чтобы работа A_2 , затраченная на сжатие, была меньше A_1 . С этой целью приведем дно цилиндра в тепловой контакт с холодильником, т.е. телом, температура которого ниже температуры газа в цилиндре, и сожмем газ по пути *2 б 1*. В результате газ вернется в исходное состояние *1*. При этом он отдаст холодильнику тепло Q_2 . По первому началу,

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2. \quad (3.32)$$

Сложим (3.31) и (3.32):

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \quad (3.33)$$

Таким образом, тепловая машина совершила круговой процесс, в результате которого нагреватель отдал тепло Q_1 , холодильник получил тепло Q_2 , тепло $Q = Q_1 - Q_2$ пошло на производство работы $A_1 - A_2$. Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.34)$$

называется коэффициентом полезного действия тепловой машины.

Возникает вопрос, нельзя ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника, т.е. добиться того, чтобы $Q_2 = 0$, и следовательно, $\eta = 1$? Такая машина могла бы превращать в работу всю теплоту, заимствованную от одного теплового резервуара. Возможность ее построения не противоречит закону сохранения энергии. По своему практическому значению она почти не уступала бы перпетуум мобиле, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащихся в воде океанов и морей, воздушной атмосфере и недрах Земли. Такую машину Оствальд назвал перпетуум мобиле второго рода.

Опытные факты говорят против возможности построения перпетуум мобиле второго рода. Поэтому невозможность построения такого вечного двигателя была возведена в постулат. Он называется постулатом второго начала термодинамики и является обобщением опытных фактов. Доказательством этого постулата является согласие всех вытекающих из него следствий с опытом. До сих пор, применяя этот постулат к макроскопическим системам, размеры которых не очень малы, физика нигде не натолкнулась на противоречия. Приведем две точных формулировки постулата.

Согласно Томсону (лорд Кельвин), *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара.*

Напомним, что под тепловым резервуаром понимают тело или систему тел, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и обладающую запасом внутренней энергии.

Клаузиус дал существенно иную формулировку основного постулата: «Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому».

Содержание этого постулата состоит в том, что невозможно каким бы то ни было способом забрать тепло от тела менее нагретого, целиком передать его телу более нагретому и притом так, чтобы в природе больше не произошло никаких изменений. Любой воображаемый процесс, в котором осуществляется такая передача тепла, называется процессом Клаузиуса. Таким образом, постулат утверждает, что *процесс Клаузиуса невозможен*.

Но постулат Клаузиуса не утверждает, что передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому вообще невозможна. Она невозможна при условии, что во всех остальных телах никаких изменений не должно произойти. В этом смысл слова «самопроизвольно», употребленного при формулировке второго начала термодинамики. Если же допустить другие процессы, то передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому становится возможной.

Такие процессы называются компенсирующими или, короче, компенсациями. Так, в холодильных машинах тепло, заимствованное от менее нагретого тела, передается более нагретому телу. Это не противоречит постулату Клаузиуса, так как такой переход происходит здесь не самопроизвольно, а сопровождается работой электрического мотора. Электрический холодильник перестает действовать, если выключить питающий его ток. Простейшая тепловая машина, о которой говорилось в начале (см. рис. 3.10), может работать как *холодильная машина*. Для этого расширение рабочего вещества следует производить по кривой *1 б 2*, а сжатие — по

кривой $2 a 1$, лежащей выше. Совершая расширение $1 b 2$, машина будет заимствовать от холодильника тепло Q_2 ; при сжатии по кривой $2 a 1$ она передаст нагревателю тепло $Q_1 > Q_2$. При этом над машиной будет произведена положительная работа $A' = Q_1 - Q_2$. Производство этой работы и является здесь компенсирующим процессом.

Нетрудно показать, что постулаты Клаузиуса и Томсона эквивалентны.

3.8. Обратимые и необратимые процессы

Обратимым называется процесс, который отвечает следующим условиям:

- 1) его одинаково легко можно провести в двух противоположных направлениях;
- 2) в каждом из этих случаев система проходит через одни и те же промежуточные состояния;
- 3) после проведения прямого и обратного процессов система и окружающие ее тела возвращаются к исходному состоянию.

Всякий процесс, не удовлетворяющий хотя бы одному из этих условий, является необратимым.

Обратимыми являются процессы, протекающие в системах, где действуют консервативные силы.

Действительно, пусть абсолютно упругий шарик падает в вакууме на абсолютно упругую плиту. Пользуясь рассмотренными ранее законами упругого удара, нетрудно показать, что шарик, упав на плиту, вернется после отражения в исходную точку, пройдя в обратном направлении все те промежутки состояния, которые он проходил при падении. После окончания процесса шарик и все окружающие его тела вернутся в первоначальное состояние, и это может повториться сколько угодно раз.

Нетрудно убедиться, что все квазистатические тепловые процессы также обратимы. Рассмотрим для примера квазистатический изотермический процесс.

Пусть газ квазистатически и вместе с тем изотермически расширился и его объем возрос на малую величину ΔV . Поскольку при данном процессе система все время проходила через равновесные состояния, то очевидно, что в любой момент его можно направить в обратном направлении, т.е. сжать на ту же величину ΔV . При этом вся система пройдет через те же промежуточные состояния, которые она проходила при расширении.

Газ при изотермическом расширении совершает работу, получая из окружающей среды путем теплообмена некоторое количество теплоты $Q = A$. Пусть эта работа пошла на увеличение потенциальной энергии какого-то тела массой m , которое поднимается на высоту h . Тогда из закона сохранения энергии следует, что $Q = A = mgh$. При обратном процессе тело опустится на ту же высоту h ; потенциальная энергия груза пойдет на совершение работы по сжатию газа: при этом газ отдаст окружающей среде путем теплообмена такое же количество теплоты, которое он получил при расширении.

Итак, после проведения процесса расширения, а затем сжатия газа он сам и все окружающие тела вернуться к начальным условиям, пройдя через одни и те же промежуточные состояния. Следовательно, квазистатический изотермический процесс обратим.

Аналогичные рассуждения позволят доказать обратимость и любых других квазистатических процессов.

Рассмотренные примеры обратимых процессов представляют собой идеализацию реальных природных явлений. На самом деле в природе нет строго консер-

вативных систем; например, в любой реальной системе действуют силы трения. В природе нет также строго квазистатических процессов, ибо все тепловые процессы протекают не бесконечно медленно, а с конечной скоростью. А отсюда вытекает, что все *реальные процессы в природе необратимы*.

Не следует, однако, думать, что понятие об обратимом квазистатическом процессе является бессодержательным, а потому излишним. Аналогично таким идеализациям, как материальная точка, точечный заряд, консервативная система и т.п., понятие об обратимом процессе оказывается весьма удобной идеализацией реальных процессов, позволяющей в ряде случаев упростить решение той или иной конкретной задачи. Следует только всегда вначале проверить, в какой степени применение этой идеализации законно, в какой степени результаты идеализированного расчета приближаются к результатам эксперимента.

Рассмотрим некоторые примеры, иллюстрирующие необратимость реальных тепловых процессов.

Как показывает опыт, при диффузии выравнивание концентраций происходит самопроизвольно, без внешнего воздействия. Обратный же процесс без внешнего воздействия никогда не пойдет: сколько бы времени мы не ждали, не получится так, чтобы, например, смесь газов разделилась на исходные компоненты или растворенное в жидкости вещество (соль, сахар и т.п.) само по себе выделилось из этой жидкости.

Конечно, смесь можно разделить на исходные компоненты. Но при этом, во-первых, система не проходит через те промежуточные состояния, которые она проходила в процессе диффузии. А во-вторых, возвращение системы к исходному состоянию приводит к существенному изменению свойств окружающих ее тел.

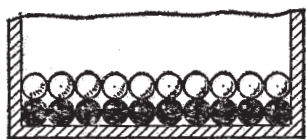
Так, разделяя газовую смесь, возникшую при диффузии, на исходные компоненты, мы должны затратить энергию на работу насосов; точно так же, выделяя, скажем соль из водного раствора путем дистилляции, мы расходуем энергию на испарение воды, что связано с изменением состояния окружающих данную систему тел.

Итак, диффузия является односторонним, а тем самым и необратимым процессом.

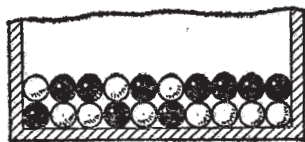
Опыт показывает, что теплообмен, как и диффузия, является односторонне направленным процессом. В результате теплообмена энергия передается сама собой всегда от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Обратный процесс передачи энергии в форме тепла от холодных тел к горячим сам по себе никогда не происходит.

Одностороннее направление имеет также процесс превращения механической энергии во внутреннюю энергию при неупругом ударе или трении. Сколько бы мы ни ждали, не произойдет обратный процесс самопроизвольного превращения внутренней энергии в механическую.

На первый взгляд необратимость тепловых процессов представляется парадоксальной. Действительно, все тепловые процессы в конечном счете сводятся к механическим — к движению и взаимодействию молекул. Но ведь механические процессы обратимы; чем же вызвана необратимость тепловых явлений? Разрешить это кажущееся противоречие удастся с помощью молекулярной статистики, в которой методы теории вероятностей применяются для изучения процессов, происходящих в системе, состоящей из огромного множества частиц. Суть ее идей рассмотрим на простом примере модели сосуда с двумя сортами шаров.



a



б

Рис. 3.11

Пусть на дне сосуда лежат два слоя шаров одинакового размера и одинаковой массы, но окрашенных в два цвета (рис. 3.11 *a*). При встряхивании сосуда они перемешиваются (см. рис. 3.11 *б*). Сколько бы мы потом не встряхивали сосуд, практически никогда не восстановится первоначальное состояние. Итак, процесс перемешивания шаров необратим — при встряхивании ящика упорядоченное расположение самопроизвольно переходит в беспорядочное, а обратный процесс сам по себе практически никогда не идет. В чем же причина необратимости этого процесса? Откуда шары «знают», что нужно располагаться в беспорядке, а не упорядоченно? Ответить на этот вопрос можно будет, если мы сможем подсчитать, сколько всего имеется возможных комбинаций для распределения десяти черных и десяти белых шаров в два слоя.

Для облегчения расчета обозначим все белые шары заглавными буквами алфавита, все черные — строчными:

Белые	А, Б, В, Г, Д, Е, Ж, З, И, К
Черные	а, б, в, г, д, е, ж, з, и, к

Пусть в верхнем ряду лежат три белых шара и семь черных (см. рис. 3.11 *б*). Естественно, что в нижнем ряду их число будет обратным — семь белых и три черных, так что выбор какого-либо распределения в верхнем ряду автоматически определяет их распределение в нижнем. Вычислим, сколько комбинаций шаров со-

ответствует данному распределению. Из десяти белых шаров можно выбрать три шара разными способами: АВВ, АБЖ, ДЕК и т.д. Их число равно числу сочетаний, которые можно составить из десяти элементов по три. Оно обозначается C_{10}^3 и равно

$$C_{10}^3 = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 120.$$

Аналогично подсчитывается число способов, с помощью которых можно выбрать семь черных шаров из десяти:

$$C_{10}^7 = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7} = 120.$$

Поскольку черные шары могут выбираться независимо от белых, то общее число комбинаций, с помощью которых можно осуществить распределение из трех белых и семи черных шаров в верхнем ряду, равно произведению числа сочетаний из белых и из черных шаров, т.е. равно $C_{10}^3 \cdot C_{10}^7 = 14400$.

Аналогично можно подсчитать число комбинаций, соответствующих расположению из двух белых и восьми черных шаров, из четырех белых и шести черных и т.д. Результаты подсчета представлены в табл. 2.

Будем встряхивать сосуд и каждый раз при этом фотографировать возникшее распределение шаров. Если сделать большое число снимков, например миллион, то из них примерно 5—6 снимков будут соответствовать распределению, когда внизу лежат все белые, а сверху — все черные шары; столько же снимков дадут обратную картину; число же снимков, соответствующих распределению, когда в каждом ряду находится пять белых и пять черных шаров, будет равно примерно 344000!

Таблица 2

Номер состояния	Расположение шаров в верхнем ряду		Число комбинаций, соответствующих данному состоянию	В процентах
	белых	черных		
1	10	0	$C_{10}^{10} = 1$	0,00054
2	9	1	$C_{10}^9 C_{10}^1 = (C_{10}^1)^2 = 10^2 = 100$	0,05446
3	8	2	$C_{10}^8 C_{10}^2 = (C_{10}^2)^2 = \left(\frac{10 \cdot 9}{1 \cdot 2}\right)^2 = 2025$	1,096
4	7	3	$C_{10}^7 C_{10}^3 = (C_{10}^3)^2 = \left(\frac{10 \cdot 9 \cdot 8}{1 \cdot 2 \cdot 3}\right)^2 = 14400$	7,794
5	6	4	$C_{10}^6 C_{10}^4 = (C_{10}^4)^2 = \left(\frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}\right)^2 = 44100$	23,87
6	5	5	$C_{10}^5 C_{10}^5 = \left(\frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}\right)^2 = 63504$	34,37
7	4	6	$C_{10}^4 C_{10}^6 = (C_{10}^4)^2 = 44100$	23,87
8	3	7	$C_{10}^3 C_{10}^7 = (C_{10}^3)^2 = 14400$	7,794
9	2	8	$C_{10}^2 C_{10}^8 = (C_{10}^2)^2 = 2025$	1,096
10	1	9	$C_{10}^1 C_{10}^9 = (C_{10}^1)^2 = 100$	0,05446
11	0	10	$C_{10}^0 C_{10}^{10} = 1$	0,00054
Всего 184756				100

Итак, система из десяти белых и десяти черных шаров может находиться в одиннадцати различных состояниях. Однако каждое из этих состояний может быть реализовано разным числом комбинаций шаров.

Термодинамической вероятностью данного состояния некоторой системы тел называется число комбинаций

отдельных элементов системы, с помощью которых реализуется это состояние.

Из табл. 2 видно, что наибольшая термодинамическая вероятность соответствует равномерному распределению черных и белых шаров в обоих рядах (состояние № 6) и состояниям № 5 и № 7, близким к равномерному. Наименьшая же термодинамическая вероятность соответствует полностью упорядоченному расположению шаров (состояния № 1 и № 11), а также состояниям № 2 и № 10, близким к полной упорядоченности.

Можно показать, что *время пребывания некоторой системы в том или ином состоянии пропорционально термодинамической вероятности этого состояния.* Тем самым становится ясной причина необратимости процесса перемешивания шаров. При встряхивании сосуда шары располагаются случайным образом, и в принципе может возникнуть любая комбинация. Однако чаще всего реализуется то состояние, термодинамическая вероятность которого больше.

Таким образом, *необратимость процесса перемешивания шаров определяется термодинамической вероятностью тех состояний, в которых может пребывать данная система.* Самопроизвольно идет процесс перехода из состояния с малой термодинамической вероятностью в более вероятное состояние.

Обратный же процесс перехода из беспорядочного распределения шаров в упорядоченное состояние практически никогда сам по себе не происходит именно потому, что вероятность такого процесса ничтожна.

Аналогичный результат мы получим при анализе явлений в системе, состоящей из множества молекул, движущихся беспорядочно.

Очевидно, что явление диффузии во многом аналогично процессу перемешивания шаров. Поэтому для

объяснения причины необратимости этого явления можно воспользоваться тем же методом.

Представим себе сосуд, разделенный пополам непроницаемой перегородкой; обе половины сосуда заполнены одинаковым числом молекул разных газов, например, водорода и кислорода. Если убрать перегородку, то в результате диффузии самопроизвольно возникнет однородная смесь газов. Однако сколько бы мы не ждали, смесь не разделится самопроизвольно на исходные компоненты.

Сравним вероятность «молекулярного беспорядка», соответствующего однородной смеси газов, с вероятностью «молекулярного беспорядка», соответствующего исходному распределению обоих газов по разным половинам сосуда.

Исходное распределение может быть реализовано только одним способом, следовательно, его термодинамическая вероятность равна единице. Однородную же смесь можно получить огромным числом способов: оно равно произведению числа сочетаний из N молекул водорода по $N/2$ молекул в каждой половине сосуда на такое же число сочетаний из N молекул кислорода по $N/2$ молекул в каждой половине. Итак, термодинамическая вероятность этого состояния

$$W_{\text{однородн.}} = (C_N^{N/2})^2. \quad (3.35)$$

В обычных условиях в одном кубическом миллиметре около 10^{16} молекул. При $N = 10^{16}$ термодинамическая вероятность состояния, соответствующего однородной смеси газов, выражается огромным числом:

$$W_{\text{однородн.}} \approx 10^{10^{15}}.$$

Отсюда ясна причина необратимости явления диффузии. Термодинамическая вероятность состояния однородной смеси несоизмеримо больше вероятности состояния, при котором оба компонента смеси разделены. А поэтому система самопроизвольно, за счет беспорядочного движения молекул, переходит в наиболее вероятное состояние, соответствующее однородной смеси газов. Обратный же процесс разделения смеси на исходные компоненты настолько маловероятен, что практически никогда не происходит.

Понятие термодинамической вероятности может быть применено и для объяснения причины необратимости процесса превращения механической энергии во внутреннюю энергию при неупругом ударе. Однако, в отличие от случая диффузии, здесь подсчитать термодинамическую вероятность очень трудно.

Термодинамическая вероятность служит характеристикой направленности тепловых процессов. Сравнив вероятности двух состояний термодинамической системы, мы сразу установим направление процесса, который возможен в данной системе: это будет переход из менее вероятного в более вероятное состояние. Однако, как уже отмечено, вычисление термодинамической вероятности является весьма сложной задачей, так как практически чрезвычайно трудно подсчитать число различных комбинаций молекул, соответствующих тому или иному состоянию системы. Поэтому для термодинамических расчетов используется иная физическая величина — *энтропия*.

Энтропия, как и термодинамическая вероятность, — это физическая величина, характеризующая направленность процессов в природе.

3.9. Цикл Карно

Цикл Карно (рис. 3.12) — это *мысленный* эксперимент. Он представляет собой идеализацию цикла реальной тепловой машины. Предполагается, что здесь нет потерь энергии на теплообмен с окружающей средой, в машине нет трения, а процессы расширения и сжатия идут квазистатически и, следовательно, обратимо. Рабочим телом в идеализированной машине Карно является идеальный газ.

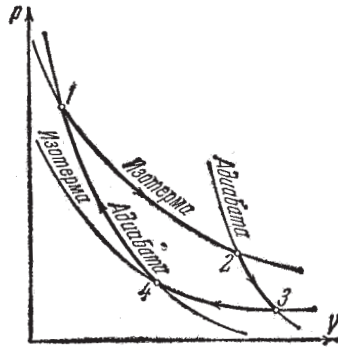


Рис. 3.12

В начале цикла рабочее тело имеет одинаковую температуру T_1 с нагревателем. Это состояние изображено на рис. 3.12 точкой 1. Находясь в контакте с нагревателем, газ изотермически расширяется, получая количество теплоты Q_1 , и приходит в состояние 2. Далее он расширяется адиабатно до состояния 3. Его температура уменьшается и становится равной T_2 — температуре холодильника. За расширением следует сжатие газа. Находясь в контакте с холодильником, газ под действием внешних сил изотермически сжимается из состояния 3 в состояние 4, передавая холодильнику количество теплоты Q_2 . Затем путем адиабатного сжатия температура газа повышается до первоначальной. Цикл

замыкается, и рабочее тело возвращается в исходное состояние.

Подсчитаем по формуле (3.34) коэффициент полезного действия цикла Карно.

При изотермическом процессе $U = \text{const}$, поэтому, согласно (3.20), количество теплоты Q_1 , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения A_{12} , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1. \quad (3.36)$$

При адиабатическом расширении 2–3 теплообмен с окружающей средой отсутствует, и работа расширения A_{23} совершается за счет изменения внутренней энергии (3.29):

$$A_{23} = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1).$$

Количество теплоты Q_2 , отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия A_{34} :

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2. \quad (3.37)$$

Работа адиабатического сжатия

$$A_{41} = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса,

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

и, как можно показать, определяется площадью цикла, изображенного на рис. 3.12.

Термический к.п.д. цикла Карно, согласно (3.34),

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (3.38)$$

Применив уравнение (3.25) для адиабат 2–3 и 4–1, получим:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1},$$

откуда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.39)$$

Подставляя (3.36) и (3.37) в формулу (3.34) и учитывая (3.39), будем иметь:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.40)$$

Мы получили фундаментальной важности результат: к.п.д. идеальной машины, работающей по обратимому циклу Карно, определяется лишь температурами нагревателя и холодильника.

Во всяком реальном двигателе существуют потери (на трение и теплообмен). Кроме того, происходящие в нем процессы необратимы. Поэтому $Q_2' > Q_2$, а значит, согласно (3.38), *к.п.д. реального теплового двигателя всегда меньше к.п.д. машины Карно, работающей в том же температурном интервале, т.е.*

$$\eta < \eta_{\text{Карно}}. \quad (3.41)$$

Следует обратить внимание на принципиальное отличие тепловых двигателей от механических или электрических машин. Совершенствуя последние, мы приближаем их к.п.д. к теоретическому предельному значению 100 %. И хотя этот предел недостижим в реальных условиях, можно путем уменьшения потерь приблизиться к нему. Совершенствуя же тепловые двигатели, мы приближаем их к.п.д. не к 100 %, а к к.п.д. машины Карно, работающей в том же температурном интервале. Отсюда следует, что решающим фактором в процессе повышения к.п.д. теплового двигателя является повышение температуры нагревателя и снижение температуры холодильника.

Все изложенные результаты мы получили, предполагая, что цикл Карно проводился с идеальным газом. Однако еще Карно, исходя из второго начала термодинамики, показал, что *обратимый цикл Карно, проводимый с любым рабочим веществом, имеет тот же самый к.п.д., что и цикл Карно, проводимый с идеальным газом.* Этот результат носит название теоремы Карно.

Теорема Карно послужила основанием для установления *термодинамической шкалы температур*. Сравнив левую и правую части формулы (3.40), получим:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (3.42)$$

т.е. для сравнения температур T_1 и T_2 двух тел необходимо осуществить обратимый цикл Карно, в котором одно тело используется в качестве нагревателя, другое — холодильника. Из равенства (3.42) видно, что отношение температур тел равно отношению отданного в этом цикле количества теплоты к полученному. Согласно теореме Карно, химический состав рабочего тела не влияет на результаты сравнения температур,

поэтому такая термодинамическая шкала не связана со свойствами какого-то определенного термометрического тела. Однако практически таким образом сравнивать температуры трудно, так как реальные термодинамические процессы *необратимы*.

3.10. Неравенство Клаузиуса. Энтропия

Формулу к.п.д. идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

можно представить в несколько ином виде. Поделим левую часть на Q_1 , а правую — на T_1 . Тогда получим:

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

или

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (3.43)$$

где Q_1 — подводимая теплота при температуре T_1 при изотермическом расширении, а Q_2 — выводимая теплота при температуре T_2 при изотермическом сжатии.

Отношение количества переданной теплоты к температуре теплоотдатчика или теплоприемника называется приведенной теплотой.

Соотношение (3.43) можно записать иначе, если вспомнить, что Q_2 — величина отрицательная. С учетом этого будем иметь:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (3.44)$$

т.е. для цикла Карно сумма приведенных теплот равна нулю.

До сих пор мы полагали, что теплоемкость тел, обменивающихся теплом с рассматриваемой системой, велика настолько, что температура во время теплопередачи не меняется. Если это не так, то весь цикл можно разбить на бесконечное множество бесконечно узких циклов Карно и в течение одного элементарного процесса считать, что теплопередачи происходят при постоянных температурах T_i . Тогда получим:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0,$$

а в пределе для любого обратимого цикла

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3.45)$$

Для реального (необратимого) цикла $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$,
а значит

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

В общем случае для любого цикла

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (3.46)$$

Это неравенство Клаузиуса — общее математическое выражение второго начала термодинамики.

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру (3.45), следует, что подынтегральное выражение $\frac{\delta Q}{T}$ есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием си-

стемы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Таким образом,

$$\frac{\delta Q}{T} = ds. \quad (3.47)$$

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

Из формулы (3.45) следует, что для *обратимых процессов* изменение энтропии равно

$$\Delta s = 0. \quad (3.48)$$

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

$$\Delta s > 0. \quad (3.49)$$

Выражения (3.48) и (3.49) относятся только к *замкнутым системам*, если же система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то, согласно (3.47), изменение энтропии

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}, \quad (3.50)$$

где подынтегральное выражение и пределы интегрирования определяются через величины, характеризующие исследуемый процесс. Формула (3.50) определяет энтропию лишь с точностью до *аддитивной постоянной*. Физический смысл имеет не сама энтропия, а *разность энтропий*.

Исходя из выражения (3.50), найдем изменение энтропии в процессах идеального газа. Так как

$$dU = \frac{m}{M} C_v \cdot dT, \delta A = p dV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V},$$

то
$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1 = \frac{m}{M} C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

или
$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1 = \frac{m}{M} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (3.51)$$

Формула (3.51) выражает изменение энтропии при изобарном процессе. При изотермическом процессе ($T_1 = T_2$) она преобразуется к виду

$$\Delta s = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

при изохорном процессе ($V_1 = V_2$)

$$\Delta s = \frac{m}{M} C_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Так как для адиабатического процесса $\delta Q = 0$, то $\Delta s = 0$ и, следовательно, $s = \text{const}$, т.е. адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии.

Поэтому его часто называют *изоэнтропийным процессом*.

На часто используемой в термодинамике диаграмме T, s цикл Карно выглядит предельно просто (рис. 3.13), причем не только для идеального газа, но и для веществ с какими угодно свойствами. На участке 1-2 рабочее тело получает от нагревателя с температурой T_1 количество теплоты Q_1 , пропорциональное площади прямоугольника $s_1, 1, 2, s_2$. На участке 3-4 тело отдает холодильнику с температурой T_2 количество теплоты Q_2 , пропорциональное площади прямоугольника $s_1, 4, 3, s_2$.

Величина полученной телом теплоты пропорциональна площади прямоугольника 4,1,2,3 цикла.

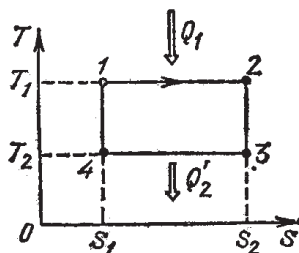


Рис. 3.13

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

Глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы.

Как отмечено в п. 3.8, термодинамическая вероятность W состояния системы — это число способов (комбинаций), которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (по определению $W \geq 1$, т.е. термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле (последняя ≤ 1)).

Больцман показал, что энтропия системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующим образом:

$$s = k \ln W, \quad (3.51)$$

где k — постоянная Больцмана.

Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следо-

вательно, энтропия может рассматриваться как *мера вероятности* состояния термодинамической системы. Формула (3.51) позволяет дать энтропии следующее *статистическое* толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы. В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия.

В состоянии равновесия — наиболее вероятного состояния системы — число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии — *принцип возрастания энтропии*. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной.

Сопоставляя выражения (3.48) и (3.49) и (3.51), видим, что энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы могут либо возрасть, либо оставаться постоянными.

Отметим, что все эти утверждения имеют место только для систем, состоящих из очень большого числа частиц, но могут нарушаться в системах с малым числом частиц. Для «малых» систем могут наблюдаться флуктуации, т.е. энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы на определенном отрезке времени могут убывать, а не возрастать, или оставаться постоянными.

Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса, второе начало термодинамики можно сформулировать как *закон возрастания энтропии* замкнутой

системы при необратимых процессах: *любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия при этом возрастает.*

В середине XIX в. возникла проблема так называемой *тепловой смерти Вселенной*. Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума. Это означает, что со временем все формы движения должны перейти в тепловое. Переход же теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т.е. наступит полное тепловое равновесие, и все процессы во Вселенной прекратятся — наступит тепловая смерть Вселенной. Ошибочность вывода о тепловой смерти Вселенной заключается в том, что бессмысленно применять второе начало термодинамики к незамкнутым системам, а по современным представлениям Вселенная, вероятнее всего, незамкнута.

Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле Кельвина. Они дополняются *третьим началом термодинамики*, или *теоремой Нернста — Планка*: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина:

$$\lim_{T \rightarrow 0} s = 0. \quad (3.52)$$

3.11. Обратный цикл Карно. Холодильная установка и тепловой насос

Цикл Карно обратим, следовательно, его можно провести в обратном направлении. Посмотрим, какой энергетический эффект получится в этом случае.

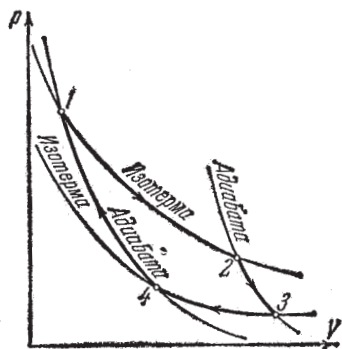


Рис. 3.14

Пусть рабочее тело, состояние которого изображено на рис. 3.14 точкой 1, адиабатно расширяется до состояния, изображенного точкой 4. При этом температура газа снизится до температуры холодильной камеры T_2 . Далее рабочее тело изотермически расширяется до состояния 3, совершая работу расширения и поглощая от холодильной камеры количество теплоты Q_2 . Из состояния 3 в состояние 2 газ переходит путем адиабатного сжатия, и его температура повышается до температуры нагревателя T_1 . Наконец, из состояния 2 в состояние 1 рабочее тело переходит путем изотермического сжатия за счет работы, совершаемой внешними силами. При этом рабочее тело передает нагревателю некоторое количество теплоты Q_1 .

Поскольку в обратном цикле сжатие рабочего тела совершается при более высокой температуре, чем расширение, работа сжатия больше работы расширения.

Следовательно, за цикл внешние силы совершат положительную работу:

$$A_{\text{внешн.}} = A_{\text{сж.}} - A_{\text{расш.}} > 0. \quad (3.53)$$

Согласно (3.20), $Q_1 = A_{\text{сж.}}$, $Q_2 = A_{\text{расш.}}$. Подставив в предыдущее выражение, получим, что $A_{\text{внешн.}} = Q_1 - Q_2$, или

$$Q_1 = Q_2 + A_{\text{внешн.}}. \quad (3.54)$$

Таким образом, в результате данного цикла некоторое количество теплоты переходит от холодного тела к телу с более высокой температурой. Может показаться, что это противоречит второму началу термодинамики. Однако это не так. Переход энергии в форме тепла от холодного к горячему — это процесс, ведущий к уменьшению энтропии. Второе начало термодинамики запрещает такой процесс, если он *единственный*. Однако в рассматриваемом случае обратного цикла Карно происходит еще один процесс: превращение механической энергии окружающих тел во внутреннюю энергию нагревателя. А этот процесс сопровождается возрастанием энтропии.

Оказывается, что процесс возрастания энтропии за счет превращения механической энергии во внутреннюю компенсирует убыль энтропии при переходе теплоты от холодильника к нагревателю. Компенсирующий процесс снимает запрет, налагаемый вторым началом термодинамики, и делает возможным обратный цикл Карно.

Если машина Карно является идеализацией теплового двигателя, то обратный цикл Карно служит идеализацией двух других тепловых машин — холодильной установки и теплового насоса.

Холодильная установка имеет своей целью поддержание в холодильной камере температуры, которая

ниже температуры окружающей среды. Это оказывается возможным, если рабочее тело тепловой машины провести по обратному циклу, аналогичному обратному циклу Карно. Рабочим телом в холодильной установке служат пары легкокипящих жидкостей — аммиака, фреона и т.п. К машине подводится энергия от электрической сети. За счет этой энергии и совершается процесс «перекачки теплоты» от холодильной камеры к более нагретым телам — именно к окружающей среде. Для оценки эффективности холодильной установки найдем отношение количества теплоты, отнятого за цикл от холодильной камеры, к работе внешних сил:

$$k = \frac{Q_2}{A}.$$

Пользуясь соотношениями (3.54) и (3.46), можно показать, что

$$k = \frac{Q_2}{A} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad (3.55)$$

где знак равенства относится к обратимому, а знак неравенства — к необратимому циклу. Отметим, что чем меньше разность температур между холодильной камерой и окружающей средой, тем меньше нужно затратить механической (или электрической) энергии для «перекачки тепла» от холодного тела к горячему. Следует обратить внимание и на тот факт, что $k = \frac{Q_2}{A}$ может быть больше 100%. Это ни в коей мере не противоречит тому факту, что к.п.д. теплового двигателя всегда значительно меньше 100%.

Холодильная установка может быть использована в качестве *теплового насоса* для отопительных систем.

Если отапливать помещение с помощью обычных электронагревателей, то количество теплоты, выделенное в нагревательных элементах, в точности равно расходу электроэнергии. Если же электроэнергию использовать для приведения в действие холодильной установки, в которой нагревателем служит отапливаемое помещение, а холодильной камерой — наружная атмосфера, то отапливаемое помещение получит больше тепла, чем его выделилось бы при непосредственном преобразовании электроэнергии во внутреннюю в нагревателях типа электроплиток, электропечей и т.п. В самом деле, при отсутствии потерь в машине количество теплоты, полученное отапливаемым помещением, $Q_1 = Q_2 + A$, где A — расход электроэнергии; Q_2 — количество теплоты, перекачиваемое от наружной атмосферы в помещение. В реальной установке благодаря потерям $Q_1 < Q_2 + A$. Но все же и при наличии потерь можно при хорошей конструкции теплового насоса получить $Q_1 > A$.

Эффективность теплового насоса определяется отношением количества теплоты, которое получило отапливаемое помещение, к расходу электроэнергии.

Можно, пользуясь предыдущими соотношениями, показать, что

$$k = \frac{Q_1}{A} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (3.56)$$

Отметим, что при обратимом цикле эффективность перекачки тепла всегда больше 100 %.

Итак, тепловой двигатель, холодильная установка и тепловой насос — это три типа тепловых машин, действие которых определяется первым и вторым началами термодинамики. В дальнейшем нам встретится еще ряд явлений, для объяснения которых мы будем пользоваться этими законами природы.

4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

4.1. Силы межмолекулярного взаимодействия в газах

Свойства не сильно разреженных газов отличаются от свойств идеальных газов, описываемых уравнением Клайперона — Менделеева. Так, например, из этого уравнения следует, что отношение pV_m/RT , называемое *фактором сжимаемости*, для идеальных газов всегда равно единице. Однако опыты показывают, что факторы сжимаемости для всех газов зависят от давления и температуры. При достаточно высоких давлениях все реальные газы независимо от их температуры менее сжимаемы, чем идеальные.

Экспериментальные исследования удельной теплоемкости, вязкости и других свойств газов показали, что эти свойства тоже более или менее значительно отличаются от соответствующих свойств идеальных газов.

Причина этого кроется в том, что поведение молекул реальных газов отлично от того, какое приписывается частицам идеальных газов.

Во всех телах молекулы взаимодействуют друг с другом. Тот факт, что свойства разреженных газов близки к свойствам идеальных газов, свидетельствует о том, что силы взаимодействия между молекулами в сильной степени зависят от расстояния между ними. Эти силы имеют электромагнитную, а также особую квантовую природу. Опыты показывают, что при расстояниях более 10^{-9} м межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь.

Свойства поверхностного слоя жидкостей, а также способность твердых тел сопротивляться растяжению приводят к выводу о том, что между молекулами вещества в любом агрегатном состоянии действуют силы взаимного *притяжения*. Относительно малая сжимае-

мость сильно уплотненных газов, а также способность жидких и твердых тел сопротивляться сжатию указывают на то, что между молекулами действуют также и силы взаимного отталкивания. Существенно, что эти силы действуют одновременно. В противном случае тела не были бы устойчивы: образующие их частицы разлетались бы в разные стороны или «слипались». Из тех же соображений следует, что зависимость сил взаимного притяжения и отталкивания от расстояния r между молекулами должна быть различной. На очень близких расстояниях преобладают силы отталкивания \vec{F}_1 , на более далеких — силы взаимного притяжения \vec{F}_2 . Силы отталкивания считаются положительными, силы притяжения — отрицательными. Результирующая сила $\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$. Примерный характер зависимостей этих сил от r показан на рис. 4.1.

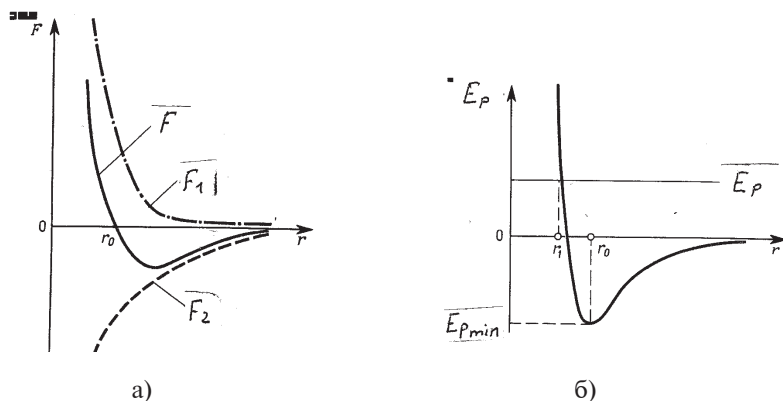


Рис. 4.1

При $r = r_0$ силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 взаимно уравновешиваются и результирующая сила $\vec{F} = 0$. Если $r > r_0$, то преобладают силы взаимного притяжения, если $r < r_0$, то преобладают силы отталкивания. Таким образом, r_0 — это то равновесное расстояние между молекулами, на

котором они находились бы при отсутствии теплового движения, нарушающего это равновесие.

Элементарная работа δA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул E_p , т.е.

$$\delta A = \vec{F} d\vec{r} = -dE_p. \quad (4.1)$$

Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между ними (рис. 4.1 б) следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ($r \rightarrow \infty$), то $E_p = 0$. При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения ($F < 0$), которые совершают положительную работу ($\delta A = \vec{F} d\vec{r} > 0$). Тогда, согласно (4.1), потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при $r = r_0$. При $r < r_0$ с уменьшением r силы отталкивания ($F > 0$) резко возрастают, и совершаемая против них работа отрицательна ($\delta A = \vec{F} d\vec{r} < 0$). Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ($r = r_0$) обладает минимальной потенциальной энергией.

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами $E_{p_{min}}$ и kT . Наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул $E_{p_{min}}$ определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$); kT определяет удвоенную среднюю энергию,

приходящуюся на одну степень свободы хаотического движения молекул.

Если $E_{p_{min}} \ll kT$, то вещество находится в газообразном состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния r_0 , т.е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала.

Если $E_{p_{min}} \gg kT$, то вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого расстоянием r_0 . Если $E_{p_{min}} \approx kT$, то вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающие r_0 .

Таким образом, любое вещество в зависимости от температуры может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения $E_{p_{min}}$ для данного вещества. Например, у инертных газов $E_{p_{min}}$ мало, а у металлов велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

4.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы реальных газов. Фазовые переходы

Итак, для описания поведения реальных газов необходимо учитывать размеры молекул и их взаимодействие друг с другом. Было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение

было получено путем внесения поправок в уравнение (2.19) и имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (4.2)$$

Здесь p — давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда), a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые экспериментально. Единица измерения постоянной a — $\text{Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$, постоянной b — $\text{м}^3/\text{моль}$.

Поправка a/V_m^2 характеризует добавку к внешнему давлению, обусловленную взаимодействием между молекулами. Из-за притяжения молекул друг к другу газ как бы сжимает себя сам. Если бы взаимодействие между молекулами вдруг прекратилось, то для того, чтобы удержать газ в пределах того же объема, понадобилось бы увеличить давление на величину, равную a/V_m^2 . Обратная пропорциональность поправки квадрату объема является следствием быстрого убывания сил притяжения между молекулами с увеличением расстояния r между ними.

Поправка к объему « b » характеризует ту часть объема сосуда, которая недоступна для движения молекул. Как показывает оценочный расчет, « b » равно учетверенному суммарному объему молекул газа.

От уравнения (4.2), написанного для одного моля газа, можно легко перейти к уравнению для произвольной массы газа m . Для этого нужно учесть, что $\nu = \frac{m}{M}$ молей газа занимают при тех же условиях объем V в ν раз больший, чем объем моля: $V = \nu V_m$. Заменив в (4.2) V_m через V/ν , получим:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT. \quad (4.3)$$

Умножим обе части этого равенства на ν и введем обозначения:

$$a' = \nu^2 a; \quad b' = \nu b. \quad (4.4)$$

Подставив (4.4) в (4.3), приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса для ν молей газа:

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

С увеличением V роль поправок в уравнении (4.2) становится все менее существенной, и в пределе это уравнение переходит в уравнение (2.19). Это согласуется с тем фактом, что реальные газы при уменьшении плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу.

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближенно.

Т. Эндрюс экспериментально исследовал зависимость молярного объема углекислого газа от давления при изотермическом сжатии. Результаты этих опытов представлены на рис. 4.2 ($T_1 < T < T_2 < T_{кр.} < T_3 < T_4$). При температурах T , меньших $T_{кр.} = 340 \text{ К}$, на каждой изотерме имеется горизонтальный участок BC , вдоль которого постоянна не только температура, но и давление $p = p_B$, а молярный объем может принимать любые значения от V_B до V_C . Разность $V_C - V_B$ объемов в конечных точках горизонтальных участков изотерм возрастает с понижением температуры T . Из рис. 4.2 видно, что эта разность объемов стремится к нулю при приближении к температуре $T_{кр.}$, которую называют *критической температурой*.

На изотерме, соответствующей температуре $T = T_{кр.}$ (ее называют *критической изотермой*), точки B и C сливаются в одну точку K , называемую *критической точкой*. Соответствующие ей значения давления $p_{кр.}$ и молярного объема $V_{кр.}$ называют критическими. Критическая точка совпадает с точкой перегиба изотермы $T = T_{кр.}$, причем касательная к изотерме в этой точке параллельна оси V_m .

Любую докритическую изотерму ($T < T_{кр.}$) можно разбить на три характерных участка: TC , CB и BA . Вдоль первого и третьего участков давление монотонно возрастает при уменьшении молярного объема. На участке CB сжатие углекислоты не сопровождается изменением ее давления. Это своеобразие докритических изотерм связано с тем, что они охватывают различные агрегатные состояния CO_2 . Опыты показали, что на участке TC углекислота находится в газообразном состоянии, а на участке изотермы BA — в жидком. Малая сжимаемость жидкостей приводит к тому, что участок изотермы BA представляет собой почти вертикальную прямую.

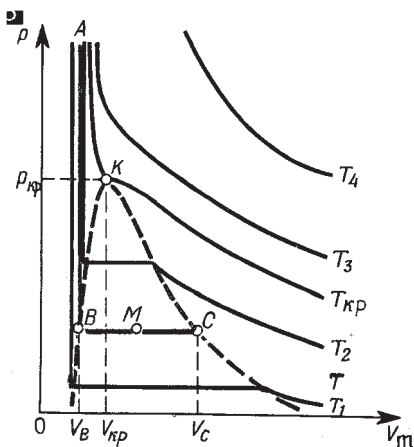


Рис. 4.2

На участке CB углекислота одновременно находится в двух агрегатных состояниях: жидком и газообразном. Точка C соответствует началу конденсации CO_2 при изотермическом сжатии, а точка B — концу конденсации. Наоборот при изотермическом расширении жидкой углекислоты точка B соответствует началу кипения, а точка C — его концу. Следовательно, точка B соответствует состоянию *кипящей жидкости*, а точка C — состоянию *сухого насыщенного пара*.

В произвольном состоянии M области BC CO_2 представляет собой смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Такую смесь называют влажным паром.

Для анализа состояния неоднородных систем, подобных влажному пару, в термодинамике вводится понятие фазы.

Фазой называют совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом, находящихся в одинаковом состоянии и ограниченных поверхностями раздела.

Таким образом, влажный пар представляет собой двухфазную систему, одна фаза которой — кипящая жидкость, а другая — сухой насыщенный пар.

Если нанести на диаграмму $p - V_m$ точки B и C при различных температурах T , то получим две пограничные кривые BK и CK , смыкающиеся в критической точке K (рис. 4.2). Пограничная кривая кипения BK отделяет однофазную область I жидкого состояния вещества от двухфазной области II его влажного пара. Она является кривой начала *фазового перехода* из жидкого состояния в газообразное и конца обратного фазового перехода из газообразного состояния в жидкое. Пограничная кривая конденсации CK отделяет двухфазную область II от однофазной области III газообразного состояния вещества.

При давлениях больше критического отсутствует область двухфазного состояния. Вещество находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии. Границей между ними служит критическая изотерма.

Следовательно, газ, температура которого выше критической, нельзя перевести в жидкое состояние путем изотермического сжатия. В свое время потерпели неудачу первые попытки сжижения некоторых газов, критические температуры которых очень низки: у гелия $t_{кр.} = -268^\circ\text{C}$, у водорода $t_{кр.} = -240^\circ\text{C}$, у неона $t_{кр.} = -228^\circ\text{C}$ и др. Это произошло из-за того, что не были известны их критические температуры и их пытались сжимать, изотермически сжимая при $t > t_{кр.}$.

Критическая точка замечательна тем, что при приближении к ней стирается различие между жидким и газообразным состояниями вещества. В критическом состоянии обращаются в нуль разность молярных объемов кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, удельная теплота парообразования и поверхностное натяжение жидкости.

Впервые вывод о необходимости существования для каждого вещества такой температуры, при которой исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, находящимися в равновесии, был сделан Менделеевым.

Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно правильно описывает некоторые особенности процесса сжижения газов. Это уравнение можно записать в такой форме:

$$pV_m^3 - (pb + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0. \quad (4.6)$$

Мы получили уравнение третьей степени относительно молярного объема V_m . Коэффициенты уравнения зависят от давления, температуры и химической природы газа. В зависимости от числовых значений p

и T для данного газа это уравнение может иметь либо один, либо три действительных корня.

Изотермы газа, подчиняющегося уравнению (4.6), имеют вид, представленный на рис. 4.3, где $T_1 < T_2 < T < T_3 < T_{кр.} < T_6$.

При температурах $T < T_{кр.}$ имеется область состояний, где каждому значению давления соответствуют три точки изотермы, т.е. три различных изотермических состояния. По мере повышения температуры эти три точки сближаются и при $T = T_{кр.}$ сливаются в одну точку K , которая является точкой перегиба изотермы $T = T_{кр.}$. Касательная к изотерме в точке K параллельна оси абсцисс. При температурах $T \gg T_{кр.}$ изотермы приближаются к равнобочным гиперболам — изотермам идеального газа.

Сравнение изотерм Ван-дер-Ваальса (рис. 4.3) с экспериментальными изотермами реальных веществ (например, с рис. 4.1) показывает, что изотермы Ван-дер-Ваальса охватывают не только область газообразного состояния вещества, но также области двухфазного и жидкого состояний. Жидкому состоянию соответствуют круто уходящие вверх левые участки изотерм. Однако в этой области имеется лишь качественное согласие с результатами экспериментов.

Волнообразные участки $BDEFC$ изотерм Ван-дер-Ваальса (см. рис. 4.3), относящиеся к двухфазному состоянию вещества, сильно отличаются от соответствующих горизонтальных участков экспериментальных изотерм (штриховые прямые BC). На основании второго закона термодинамики можно показать, что прямые рассекают участки изотерм $BDEFC$ так, что площади $BDEB$ и $EFCE$ равны друг другу.

Опыты показывают, что некоторые состояния, соответствующие участкам $BDEFC$ изотерм Ван-дер-

Ваальса, практически осуществимы. Например, можно задержать кипение жидкости, тщательно удалив из нее механические примеси и производя нагревание в сосуде с гладкими стенками. При этом получают *перегретую жидкость*, различным состояниям которой соответствуют точки кривой BD . Аналогично при медленном изотермическом сжатии газа, не содержащего пылинок, ионов и других центров конденсации, можно получить пересыщенный пар, соответствующий участку изотермы CF . При введении в пересыщенный пар пылинок или ионов происходит быстрая конденсация пара. Это явление используют в камере Вильсона для наблюдения траекторий движения заряженных частиц. Участок изотермы DEF практически неосуществим.

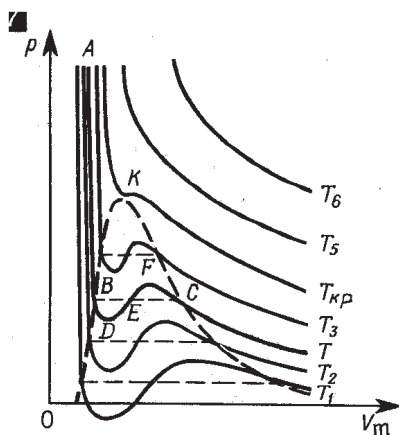


Рис. 4.3

Изотерма $T = T_{кр.}$ является критической, а точка K перегиба этой изотермы — критической точкой. Значения критических параметров состояния $p_{кр.}$, $T_{кр.}$ и молярного объема $V_{кр.}$ для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, можно выразить через универсальную газовую постоянную и коэффициенты a и b :

$$p_{\text{кр.}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; V_{\text{кр.}} = 3b; T_{\text{кр.}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}. \quad (4.7)$$

Различают два типа превращений вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий: *фазовые переходы первого (I) и второго (II) рода*.

При фазовом переходе I рода скачкообразно изменяются такие характеристики вещества, как плотность, удельный и молярный объемы, концентрации компонентов, и, что особенно характерно, выделяется или поглощается теплота, называемая *теплотой фазового перехода*. Примерами фазовых переходов I рода могут служить превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое (испарение и конденсация, плавление и кристаллизация, сублимация и обратный ей процесс конденсации вещества из газовой фазы в твердую), фазовые превращения твердых тел из одной кристаллической модификации в другую, переход вещества из сверхпроводящего состояния в нормальное под действием сильного магнитного поля.

При фазовом переходе II рода теплота не выделяется и не поглощается (теплота фазового перехода II рода равна нулю), плотность изменяется непрерывно, а скачкообразно изменяются такие характеристики вещества, как молярная теплоемкость, коэффициент теплового расширения, удельная электрическая проводимость, вязкость и др. Примерами фазовых переходов II рода могут служить: переход некоторых металлов и сплавов при низких температурах из нормального состояния в сверхпроводящее, переход жидкого гелия из одной модификации — He-I в другую — He-II, переход магнитного вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное и т.д.

4.3. Внутренняя энергия реального газа.

Эффект Джоуля – Томсона

Внутренняя энергия U реального газа равна сумме кинетической энергии E_k хаотического движения молекул и их взаимной потенциальной энергии E_p :

$$E = E_k + E_p. \quad (4.8)$$

Силы взаимного притяжения влияют на движение лишь сравнительно небольшого числа молекул, находящихся в пограничном со стенками слоя газа. Поэтому можно считать, что E_k для моля реального газа примерно совпадает с E_k для моля соответствующего идеального газа, находящегося при той же температуре. Внутренняя же энергия $U_{\text{ид.}}$ идеального газа представляет собой только кинетическую энергию хаотического движения молекул, поэтому

$$E_k = U_{\text{ид.}} = \int_0^T C_V dT, \quad (4.9)$$

где C_V — молярная теплоемкость газа в изохорном процессе.

Пренебрегая зависимостью C_V от температуры, получим:

$$E_k = C_V \cdot T. \quad (4.10)$$

Таким образом, внутренняя энергия моля реального газа U_m равна

$$U_m = C_V T + E_p. \quad (4.11)$$

Взаимная потенциальная энергия E_p обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, зависящими от расстояния между молекулами. Каждая молекула

газа взаимодействует с большим числом других молекул. Поэтому для данного газа энергия E_p должна зависеть от среднего расстояния между молекулами, которое, в свою очередь, однозначно определяется молярным объемом V_m . Следовательно, в изохорном процессе $E_p = \text{const}$ и, как видно из (4.11), изменение внутренней энергии dU_m реального газа выражается так же, как для идеального газа:

$$dU_m = C_v \cdot dT \quad (V_m = \text{const}).$$

Экспериментально было обнаружено, что при адиабатном расширении газа без совершения полезной работы температура газа изменяется. Процесс такого необратимого расширения называется *адиабатным дросселированием*, и явление изменения температуры в этом процессе — *эффектом Джоуля-Томсона*.

Принципиальная схема опытов Джоуля и Томсона приведена на рис. 4.4. В хорошо теплоизолированную трубу B вставлена пористая пробка C (дроссель). С помощью подвижных поршней E и D давления исследуемого газа слева и справа от пробки поддерживаются постоянными и соответственно равными p_1 и p_2 ($p_1 > p_2$). Под действием перепада давления $\Delta p = p_1 - p_2$ газ продавливается через пробку и при этом расширяется от давления p_1 до давления p_2 . Совершаемая газом работа расширения практически целиком расходуется на преодоление трения газа в пробке, а выделяющаяся при трении теплота $Q_{\text{тр.}} = A_{\text{тр.}}$ идет на нагревание газа.

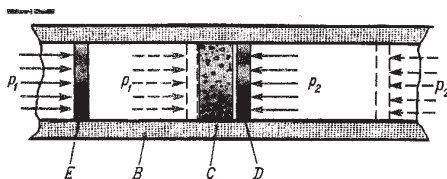


Рис. 4.4

По первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии газа при прохождении через дроссель равно

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

Сообщаемая газу теплота Q из-за отсутствия теплообмена между газом и внешними телами равна $Q_{\text{тр.}}$. Работа A' , совершаемая над газом внешними силами, равна алгебраической сумме работ, совершаемых подвижными поршнями E (работа A'_1) и D (работа A'_2), и работы сил трения $A'_{\text{тр.}}$:

$$A' = A'_1 + A'_2 + A'_{\text{тр.}}.$$

Учитывая, что работа, совершаемая газом против сил трения,

$$A_{\text{тр.}} = -A'_{\text{тр.}} = Q_{\text{тр.}},$$

получим:

$$\Delta U = A'_1 + A'_2. \quad (4.12)$$

Работа изобарного вытеснения поршнем E всего газа массой m и объемом V , равна

$$A'_1 = \int_0^{V_1} p_1 dV = p_1 V_1. \quad (4.13)$$

Аналогично

$$A'_2 = -p_2 V_2. \quad (4.14)$$

В этих формулах V_1 и V_2 — объемы, занимаемые данной массой газа перед дросселем, т.е. при давлении p_1 , и после дросселя, т.е. при давлении p_2 . Знак минус в формуле (4.14) показывает, что поршень D противо-

действует перетеканию газа через дроссель. Из предыдущих формул получим:

$$\frac{m}{M} C_v \cdot \Delta T + \Delta E_p = -\Delta(pV),$$

где $\Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1$.

Таким образом, изменение температуры реального газа при адиабатном дросселировании равно

$$\Delta T = -\frac{M}{m} \frac{\Delta E_p + \Delta(pV)}{C_v}. \quad (4.15)$$

Последняя формула выражает *интегральный эффект Джоуля — Томсона*, наблюдаемый при конечном перепаде давления в дросселе.

Опыты показали, что для каждого газа в зависимости от его состояния перед дросселем (p_1, T_1) и перепада давления в дросселе $p_1 - p_2$ изменение температуры $\Delta T = T_2 - T_1$ может быть больше нуля — *отрицательный эффект Джоуля — Томсона* и равно нулю — *нулевой эффект Джоуля — Томсона*.

Изменение температуры газа при бесконечно малом адиабатном дросселировании, т.е. при изменении давления газа в дросселе на малую величину $dp < 0$, называют *дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона*.

У идеальных газов эффект Джоуля — Томсона *отсутствует*.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой газ называется идеальным? Существует ли идеальный газ?
2. Что такое моль? Сколько молекул содержится в 44 г CO_2 ?
3. Какую величину определяет основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов? Какая скорость молекул входит в это уравнение?
4. Как соотносятся между собой шкалы температур Кельвина и Цельсия? Достижим ли 0 К ? Можно ли сварить мясо на Эвересте?
5. Какой величиной определяется температура с точки зрения молекулярно-кинетической теории?
6. Напишите известные вам формы записи уравнения состояния идеальных газов.
7. Сформулируйте известные вам законы идеальных газов.
8. Что определяет функция распределения Максвелла по скоростям? Нарисуйте вид этой функции.
9. Нарисуйте зависимость $f(v)$ для двух случаев:
1) $T_1 = T_2, m_1 > m_2$; 2) $T_1 > T_2, m_1 = m_2$, где m_1 и m_2 — массы молекул.
10. Укажите принцип действия альтиметра.
11. Изменится ли средняя длина свободного пробега молекул с изменением давления?
12. Укажите идею опыта Ламмерта.
13. Какая величина называется градиентом? Какими величинами определяется коэффициент диффузии?
14. Как возникает внутреннее трение? Какими величинами определяется коэффициент внутреннего трения?
15. В чем с точки зрения молекулярно-кинетической теории заключается процесс теплопроводности? Какими величинами определяется коэффициент теплопроводности?

16. Какая система называется термодинамической? Укажите параметры состояния. Из каких величин складывается внутренняя энергия термодинамической системы?

17. Каково число степеней свободы у двухатомной молекулы?

18. Чему равна внутренняя энергия идеального газа массой m при температуре T ? Как она распределяется по степеням свободы?

19. Почему колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергией, чем поступательная и вращательная?

20. Что такое внутренняя энергия идеального газа? В результате каких процессов может изменяться внутренняя энергия системы?

21. Что такое теплоемкость газа? Какая из теплоемкостей — C_v или C_p — больше и почему?

22. Объясните температурную зависимость молярной теплоемкости водорода.

23. Чему равна работа изобарного расширения моля идеального газа при нагревании на 1К?

24. Температура газа в цилиндре постоянна. Запишите на основе первого начала термодинамики соотношение между сообщенным количеством теплоты и совершенной работой.

25. Газ переходит из одного и того же начального состояния 1 в одно и то же состояние 2 в результате изотермического, изохорного и адиабатного процессов. В каком процессе работа расширения максимальна?

26. Почему адиабата более крута, чем изотерма?

27. Приведите известные вам формулировки второго начала термодинамики.

28. Какой процесс называется равновесным? Приведите пример.

29. Нарисуйте цикл Карно и укажите его к.п.д.

30. В чем причина необратимости реальных процессов?
31. Когда нарушается второе начало термодинамики?
32. Что такое термодинамическая вероятность и как она связана с энтропией?
33. Сформулируйте теорему Карно.
34. Какой процесс называется изоэнтропийным? Нарисуйте цикл Карно в T - S -диаграмме.
35. Укажите принцип действия холодильной установки и теплового насоса.
36. Напишите уравнение Ван-дер-Ваальса и укажите физический смысл поправок.
37. Нарисуйте в p - V -диаграмме изотермы Ван-дер-Ваальса. Какая температура называется критической?
38. Приведите примеры фазовых переходов I и II рода.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. В баллоне объемом 10 л находится гелий под давлением 1 мПа при температуре 300 К. После того как из баллона взято 10 г гелия, температура в баллоне понизилась до 290 К. Определить давление гелия, оставшегося в баллоне.

Дано:

$$V = 10 \text{ л} = 10^{-2} \text{ м}^3; M = 4 \text{ кг/кмоль}; p_1 = 10^6 \text{ Па};$$

$$T = 300 \text{ К}; m = 10 \text{ г} = 10^{-2} \text{ кг}; T_2 = 290 \text{ К}.$$

Найти: p_2 .

Решение

Применим уравнение Клайперона-Менделеева к конечному состоянию газа:

$$p_2 V = \frac{m_2}{M} R T_2, \quad (1)$$

где m_2 — масса гелия в баллоне в конечном состоянии;

M — масса 1 кмоль гелия;

R — молярная газовая постоянная.

$$\text{Из (1)} \quad p_2 = \frac{m_2}{M} \frac{R T_2}{V}. \quad (2)$$

Массу гелия m_2 выразим через массу m_1 , соответствующую начальному состоянию, и массу m гелия, взятую из баллона:

$$m_2 = m_1 - m. \quad (3)$$

Массу гелия m_1 найдем также из уравнения Клайперона — Менделеева:

$$m_1 = \frac{M p_1 V}{R T_1}. \quad (4)$$

Подставляя в (3) массу m_1 по (4), а затем полученное выражение m_2 в (2), будем иметь:

$$p_2 \left(\frac{M p_1 V}{R T_1} - m \right) \frac{R T_2}{M V},$$

или

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 - \frac{m}{M} \frac{R T_2}{V} = \frac{290}{300} \cdot 10^6 - \frac{10^{-2}}{4} \frac{8,31 \cdot 10^3}{10^{-2}} \cdot 290 = \\ = 3,64 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 2. В сосуде объемом 2 м^3 находится смесь 4 кг гелия и 2 кг водорода при температуре 27°C . Определить давление и молярную массу газа.

Дано:

$$V = 2 \text{ м}^3; m_1 = 4 \text{ кг}; M_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль};$$

$$m_2 = 2 \text{ кг}; M_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; T = 300 \text{ К.}$$

Найти: p , M .

Решение

Запишем уравнения Клайперона – Менделеева для гелия и водорода:

$$p_1 V = \frac{m_1}{M_1} R T, \quad (1)$$

$$p_2 V = \frac{m_2}{M_2} R T, \quad (2)$$

где p_1 – парциальное давление гелия; m_1 – масса гелия; M_1 – молярная масса гелия; V – объем сосуда; T – температура газа; $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – молярная газовая постоянная; p_2 – парциальное давление водорода; m_2 – масса водорода; M_2 – молярная масса водорода.

По закону Дальтона

$$p = p_1 + p_2. \quad (3)$$

Из (1) и (2) выразим p_1 и p_2 , и подставим в (3):

$$p = \frac{m_1 RT}{M_1 V} + \frac{m_2 RT}{M_2 V} = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) \frac{RT}{V}. \quad (4)$$

Определим молярную массу смеси газов по формуле

$$M = \frac{m_1 + m_2}{\nu_1 + \nu_2}, \quad (5)$$

где ν_1 и ν_2 — число молей гелия и водорода соответственно:

$$\nu_1 = \frac{m_1}{M_1}, \quad (6)$$

$$\nu_2 = \frac{m_2}{M_2}. \quad (7)$$

Подставив (6) и (7) в (5), найдем:

$$M = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}. \quad (8)$$

$$p = \left(\frac{4}{4 \cdot 10^{-3}} + \frac{2}{2 \cdot 10^{-3}} \right) \frac{8,31 \cdot 300}{2} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

$$M = \frac{4 + 2}{\frac{4}{4 \cdot 10^{-3}} + \frac{2}{2 \cdot 10^{-3}}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Задача 3. Сосуд емкостью 2 л содержит азот при температуре 27°C и давлении $0,5 \text{ атм}$. Найти число молекул в сосуде, число столкновений между всеми

молекулами за 1 с , среднюю длину свободного пробега молекул.

Дано:

$$V = 2 \text{ л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3; T = 300 \text{ К};$$

$$p = 0,5 \text{ атм} = 5,065 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2;$$

$$M = 28 \text{ кг/кмоль}; d = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Найти: $n, z, \langle \lambda \rangle$.

Решение

Найдем число молекул в сосуде, исходя из уравнения Клайперона – Менделеева:

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

В газе массой m содержится n молекул газа, так что $m = nm_0$, где m_0 – масса одной молекулы. В 1 кмоль вещества содержится число молекул, равное числу Авогадро ($N_A = 6,01 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$). Поэтому $M = m_0 N_A$. С учетом этого

$$pV = \frac{n}{N_A} RT; n = \frac{pV}{RT} N_A. \quad (1)$$

Число столкновений каждой молекулы с остальными за 1 с:

$$\langle z \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle},$$

где $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$ – средняя арифметическая скорость.

Средняя длина свободного пробега молекул газа $\langle \lambda \rangle$ определяется уравнением

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0},$$

где d – эффективный диаметр молекулы;
 n_0 – число молекул в единице объема.

Исходя из (1)

$$n_0 = \frac{n}{V} = \frac{p N_A}{RT} = \frac{p}{kT},$$

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

Поэтому для числа столкновений каждой молекулы за 1с получим:

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{p}{kT}. \quad (2)$$

Общее число столкновений за 1с равно:

$$z = \frac{1}{2} n \langle z \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{p^2 V}{k^2 T^2}. \quad (3)$$

Длина свободного пробега:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (4)$$

Производим вычисления по формулам (1), (3) и (4):

$$\begin{aligned} n &= \frac{5,065 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 300} = 2,45 \cdot 10^{22} \text{ молекул}; \\ z &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 3,14 \cdot 3,1^2 \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 300}{3,14 \cdot 28}} \times \\ &\times \frac{5,065^2 \cdot 10^8 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{1,38^2 \cdot 10^{-46} \cdot 9 \cdot 10^4} = 3,04 \cdot 10^{31} \text{ с}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} 300}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 3,1^2 \cdot 10^{-20} \cdot 5,065 \cdot 10^4} = 1,92 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

Задача 4. Для получения хорошего вакуума в стеклянном сосуде необходимо прогревать стенки сосуда при откачке с целью удалить адсорбированный газ. Вычислить, насколько может повыситься давление в сферическом сосуде радиусом $r = 10$ см, если адсорбированные молекулы перейдут со стенок в сосуд. Площадь поперечного сечения молекулы считать равной 10^{-15} см^2 , слой мономолекулярный. Температура $t = 300^\circ \text{C}$.

Дано:

$$r = 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м}; s = 10^{-15} \text{ см}^2 = 10^{-21} \text{ м}^2; T = 573 \text{ К}.$$

Найти: p .

Решение

Давление p газа в сосуде связано с числом молекул n в единице объема этого сосуда соотношением

$$p = nkT = \frac{NkT}{V}, \quad (1)$$

где N — общее число молекул в объеме V . Так как эти N молекул образуют на стенке сосуда мономолекулярный слой, то

$$N = \frac{s_1}{s}, \quad (2)$$

$$\text{где } s_1 = 4\pi r^2 \text{ — поверхность сосуда;} \quad (3)$$

s — площадь одной молекулы;

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ — объем сосуда.} \quad (4)$$

Подставляя (2), (3), (4) в (1), получим:

$$p = \frac{3kT}{sR} = \frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}{10^{-21} \cdot 0,1} = 2,4 \text{ Н/м}^2.$$

Задача 5. На сколько теплоемкость гремучего газа больше теплоемкости водяных паров, получившихся при его сгорании? Задачу решать для двух случаев: 1) $V = \text{const}$; 2) $p = \text{const}$.

Дано: гремучий газ.

Найти: $C'_V - C''_V$; $C'_p - C''_p$, где теплоемкости с одним штрихом относятся к гремучему газу, с двумя штрихами — к водяным парам.

Решение

Из уравнения $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ видно, что из 3 кмоль двухатомных газов после реакции получаются 2 кмоль трехатомного газа. Поэтому до сгорания $C'_V = 3 \frac{5}{2} R$ и $C'_p = 3 \frac{7}{2} R$. После сгорания $C''_V = 2 \frac{6}{2} R$ и $C''_p = 2 \frac{8}{2} R$. Поэтому:

$$1) C'_V - C''_V = \frac{3}{2} R = 12,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/град};$$

$$2) C'_p - C''_p = \frac{5}{2} R = 20,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/град}.$$

Задача 6. 2 л азота находятся под давлением 10^5 Н/м^2 . Какое количество тепла надо сообщить азоту, чтобы: 1) при $p = \text{const}$ объем увеличить вдвое; 2) $V = \text{const}$ давление увеличить вдвое?

Дано: $V = 2 \text{ л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $p = 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Найти: Q при $p = \text{const}$; Q при $V = \text{const}$.

Решение

1. При постоянном давлении имеем: $Q = \frac{m}{M} C_p \cdot \Delta T(1).$

Но $pV_1 = \frac{m}{M}RT_1$ и $pV_2 = \frac{m}{M}RT_2$, откуда $p \cdot \Delta V = \frac{m}{M}R \cdot \Delta T$
или $\frac{m}{M}\Delta T = \frac{p\Delta V}{R}$. Подставив этот результат в (1), получим $Q = C_p \frac{p \cdot \Delta T}{R} = 700 \text{ Дж}$.

2. При постоянном объеме имеем $Q = \frac{m}{M}C_v \cdot \Delta T$ (2).

Но $p_1V = \frac{m}{M}RT_1$ и $p_2V = \frac{m}{M}RT_2$, откуда $V \cdot \Delta p = \frac{m}{M}R\Delta T$,

или $\frac{m}{M}\Delta T = \frac{V \cdot \Delta p}{R}$. Подставив в (2), получим:

$$Q = C_v \frac{V \cdot \Delta p}{R} = 500 \text{ Дж}.$$

Задача 7. Необходимо сжать $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ воздуха до объема $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Как выгоднее его сжимать: адиабатически или изотермически?

Дано: $V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; $V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Найти: $\frac{A_{\text{ад.}}}{A_{\text{из.}}}$.

Решение

Работа при адиабатическом сжатии

$$A_{\text{ад.}} = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right],$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$.

Работа при изотермическом сжатии

$$A_{\text{из.}} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Отсюда

$$\frac{A_{\text{ад.}}}{A_{\text{из.}}} = \frac{\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]}{(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{\left[1 - \left(\frac{10^{-2}}{2 \cdot 10^{-3}}\right)^{0,4}\right]}{(1,4 - 1) \ln \frac{2 \cdot 10^3}{10^{-2}}} = 1,4,$$

т.е. изотермически сжать выгоднее.

Задача 8. Тепловая машина работает по обратимому циклу Карно. Температура нагревателя 227°C . Определить термический к.п.д. цикла и температуру охладителя тепловой машины, если за счет каждого килоджоуля теплоты, полученной от нагревателя, машина совершает работу 350 Дж.

Дано: $T_1 = 227^\circ\text{C} = 500\text{ K}$; $Q_1 = 10^3\text{ Дж}$; $A = 350\text{ Дж}$.

Найти: η , T_2 .

Решение

Термический к.п.д. выражается формулой

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

где A — работа, совершенная рабочим телом тепловой машины; Q_1 — теплота, полученная от нагревателя.

$$\eta = \frac{350}{1000} = 0,35.$$

Зная к.п.д., определим температуру охладителя:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

откуда: $T_2 = T(1 - \eta) = 500(1 - 0,35) = 325\text{ K}$.

Задача 9. Идеальная холодильная машина, работающая по обратному циклу Карно, совершает за один цикл работу, равную $3,7 \cdot 10^4$ Дж. При этом она берет тепло от тела с температурой -10°C и передает тепло телу с температурой $+17^\circ\text{C}$. Найти: 1) к.п.д. цикла; 2) количество тепла, отнятого у холодного тела за один цикл; 3) количество тепла, переданного горячему телу за один цикл.

Дано: $A = 3,7 \cdot 10^4$ Дж; $T_2 = -10^\circ\text{C}$; $T_1 = +17^\circ\text{C}$.

Найти: η , Q_2 , Q_1 .

Решение

При обратном цикле Карно внешние силы совершают над газом работу A . При этом количество тепла Q_2 , отнятого у холодного тела, вместе с затраченной работой A равно количеству тепла Q , переданного более нагретому телу.

$$1) \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,093;$$

$$2) Q_2 = Q_1 - A = \frac{A}{\eta} - A = \frac{1 - \eta}{\eta} \cdot A = \frac{1 - 0,093}{0,093} \cdot 3,7 \cdot 10^4 = 360 \text{ кДж};$$

$$3) Q_1 = Q_2 + A = 397 \text{ Дж}.$$

Таким образом, холодильная машина будет за каждый цикл передавать более горячему телу 397 кДж тепла, из которых 37 кДж переносятся от холодного тела.

Задача 10. Помещение отапливается холодильной машиной, работающей по обратному циклу Карно. Во сколько раз количество тепла Q_0 , получаемого помещением от сгорания дров в печке, меньше количества тепла Q_1 , переданного помещению холодильной машиной, которая приводится в действие тепловой маши-

ной, потребляющей то же количество дров. Этот тепловой двигатель работает между температурами $T_1 = 100^\circ\text{C}$ и $T_2 = 0^\circ\text{C}$. В помещении требуется поддерживать температуру $T_1' = 16^\circ\text{C}$. Температура окружающего воздуха $T_2' = 10^\circ\text{C}$.

Дано: $T_1 = 100^\circ\text{C}$; $T_2 = 0^\circ\text{C}$; $T_1' = 16^\circ\text{C}$; $T_2' = 10^\circ\text{C}$.

Найти: $\frac{Q_1}{Q_0}$.

Решение

За счет тепла Q_0 можно совершить работу $\eta_2 Q_0$, где η_2 — к.п.д. тепловой машины, причем $\eta_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Тогда холодильной машиной помещению будет передано тепло $Q = \frac{A}{\eta_3}$, где η_3 — к.п.д. холодильной машины, причем $\eta_3 = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'}$. С учетом этого $\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\eta_2 Q_0}{\eta_3 Q_0} = \frac{\eta_2}{\eta_3} = \frac{(T_1 - T_2) T_1'}{(T_1' - T_2') T_1} = \frac{(100 - 0) \cdot 16}{(16 - 10) \cdot 100} = 3$, т.е. помещение получит в 3 раза меньше тепла от сгорания дров в печке, чем при отоплении его холодильной машиной, потребляющей такое же количество дров.

Задача 11. В результате изотермического расширения объем 8 г кислорода увеличится в 2 раза. Определить изменение энтропии газа.

Дано: $m = 8 \text{ г} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; $M = 32 \text{ кг/кмоль}$; $V_2 = 2V_1$.

Найти: Δs .

Решение

Изменение энтропии системы определяется соотношением

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

где δQ — количество тепла, сообщенное газу;
 T — абсолютная температура,
 s_1 и s_2 — значения энтропии в начальном и конечном состояниях.

При изотермическом расширении

$$\delta Q = \delta A = p dV.$$

Из уравнения Клайперона–Менделеева:

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

поэтому

$$\delta Q = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим:

$$\begin{aligned} \Delta s &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{8 \cdot 10^{-3}}{32} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 0,693 = 1,44 \text{ Дж/град.} \end{aligned}$$

Задача 12. Лед массой 2 кг, находящийся при температуре -13°C , нагрели до 0°C и расплавили. Определить изменение энтропии.

Дано:

$m = 2 \text{ кг}; t_1 = -13^\circ\text{C}; t_2 = 0^\circ\text{C}; \lambda = 3,35 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг};$

$C_1 = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}.$

Найти: $\Delta s.$

Решение

Изменение энтропии

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

где δQ — количество теплоты, сообщенное телу; T — термодинамическая температура тела; s_1 и s_2 — значения энтропии в начальном и конечном состояниях.

Разделим процесс на два этапа. На первом — происходит нагревание льда от $T_1 = 260 \text{ К}$ до температуры плавления льда $T_2 = 273 \text{ К}$

$$\Delta s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как $\delta Q_1 = mc_1 dT$, то $\Delta s_1 = mc_1 \ln \frac{T_2}{T_1}$.

На втором этапе лед плавится. В этом случае

$$\delta Q_2 = m\lambda,$$

$$\Delta s_2 = \frac{m}{T_2} \lambda.$$

Общее изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta s &= \Delta s_1 + \Delta s_2 = m \left(c_1 \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\lambda}{T_2} \right) = \\ &= 2 \left(2,1 \cdot 10^3 \ln \frac{273}{260} + \frac{3,35 \cdot 10^5}{273} \right) = 2,63 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Задача 13. В сосуде под давлением 8 мПа содержится кислород, плотность которого 100 кг/м^3 . Считая газ реальным, определить его температуру и сравнить ее с температурой идеального газа при тех же условиях.

Дано:

$$p = 8 \cdot 10^6 \text{ Па}; \rho = 100 \text{ кг/м}^3; M = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \\ a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2; b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Найти: T .

Решение

Температуру идеального газа найдем из уравнения Клайперона-Менделеева:

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

откуда
$$T_1 = \frac{pM}{\rho R} = \frac{8 \cdot 10^6 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{10^2 \cdot 8,31} = 308 \text{ К}.$$

Уравнение состояния реального газа — уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества газа имеет вид:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \cdot \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{VM}{m} - b \right) = RT.$$

Учтем, что $\rho = \frac{m}{V}$. Тогда

$$\left(p + \frac{\rho^2 a}{M^2} \right) \left(\frac{M}{\rho} - b \right) = RT.$$

Отсюда

$$T_2 = \frac{\left(p + \frac{\rho^2 a}{M^2} \right) \left(\frac{M}{\rho} - b \right)}{R} = \\ = \frac{\left(8 \cdot 10^6 + \frac{10^4 \cdot 0,136}{32^2 \cdot 10^{-6}} \right) \left(\frac{32 \cdot 10^{-3}}{10^2} - 3,17 \cdot 10^{-5} \right)}{8,31} = 324 \text{ К}.$$

Задача 14. Осмотическое давление плазмы крови равно 0,73 мПа. Вычислить концентрацию белков в плазме, если известно, что создаваемое ими онкотическое давление в 220 раз меньше осмотического давления от растворенных в плазме солей. Степень диссоциации солей принять равной 0,75. Температура крови 37°C.

Дано:

$$\pi_{\text{осм}} = 0,73 \text{ мПа} = 0,73 \cdot 10^6 \text{ Па}; \alpha = 0,75;$$

$$i = 1 + 0,75 = 1,75; T = 310 \text{ К}; \pi_{\text{онк}} = \frac{1}{220} \pi_{\text{осм}}.$$

Найти: $[C]$.

Решение

Осмотическое давление вычисляем по закону Вант Гоффа:

$$\pi V = i \frac{m}{\mu} RT.$$

Отсюда
$$\pi = i \frac{1}{\mu} \cdot \frac{m}{V} RT.$$

Величина $\frac{m}{\mu V}$ есть концентрация солей $[C]_{\text{ос}}$, определяющая осмотическое давление в молях на 1 м^3 . Следовательно, $\pi_{\text{ос}} = i[C]_{\text{ос}} RT$. По этой же формуле можно вычислить и онкотическое давление, т.е. $\pi_{\text{онк}} = i[C]_{\text{онк}} RT$. Так как онкотическое давление создается находящимися в плазме белками, то $[C]_{\text{онк}} = [C]_{\delta}$. Таким образом,

$$[C]_{\delta} = \frac{\pi_{\text{онк}}}{iRT}.$$

Проверим размерность полученного выражения:

$$[C]_0 = \frac{\text{Па}}{\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Па} \cdot \text{моль}}{\text{Дж}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{Н} \cdot \text{м}} = \text{моль}/\text{м}^3.$$

Подставив числовые значения, получим:

$$\begin{aligned} [C]_0 &= \frac{0,73 \cdot 10^6}{220 \cdot 1,75 \cdot 8,31 \cdot 310} = 0,736 \text{ моль}/\text{м}^3 \\ &= 0,736 \text{ ммоль}/\text{л}. \end{aligned}$$

Задача 15. Определить коэффициент теплопроводности тазовой кости лошади, если через площадку кости размером 3×3 см и толщиной 5 мм за 1 ч проходит 68 Дж теплоты. Разность температур между внешней и внутренней поверхностями кости в теле лошади составляет 1 К.

Дано:

$$Q = 68 \text{ Дж}; \Delta x = 5 \text{ мм} = 0,005 \text{ м}; \Delta T = 1 \text{ К};$$

$$t = 1 \text{ ч} = 3600 \text{ с}; S = 9 \text{ см}^2 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Найти: Λ .

Решение

Считая (что не совсем точно), что для данного случая можно применить закон теплопроводности Фурье, напомним:

$$Q = \Lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot S t.$$

Отсюда
$$\Lambda = \frac{Q \Delta x}{S \Delta T t} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}}.$$

Подставим числовые значения:

$$\Lambda = \frac{68 \cdot 0,005}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 3600} = 0,105 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Савельев И. В.* Курс физики. — СПб.: Лань, 2007. — Т. 1.— 352 с.
2. *Фриш С. Э.* Курс общей физики / С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. — СПб.: Лань, 2006. — Т. 1.— 480 с.
3. *Трофимова Т. И.* Курс физики. — М.: Высш. шк., 2003. — 542 с.
4. *Мэрион Дж. Б.* Физика и физический мир. — М.: Мир, 1975. — 623 с.
5. *Орир Дж.* Физика: пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — Т. 1,2. — 622 с.
6. *Детлаф А. А.* Курс физики / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. — М.: Высш. шк., 1989. — 607 с.
7. *Касьянов В. А.* Физика. 10 класс. — М.: Дрофа, 2003. — 412 с.
8. *Грабовский Р. И.* Курс физики. — СПб.: Лань, 2002. — 608 с.
9. *Яворский Б. М.* Основы физики / Б. М. Яворский, А. А. Пинский. — М.: Наука, 1981. — Т. 1. — 479 с.
10. *Кикоин И. К.* Молекулярная физика / И. К. Кикоин, А. К. Кикоин. — М.: Физматгиз, 1963. — 500 с.
11. *Суорц Кл. Э.* Необыкновенная физика обыкновенных явлений: пер. с англ. — М.: Наука, 1986. — 399 с.
12. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. — М.: Наука, 1975. — Т. 2. — 551 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Способы описания состояния макроскопической системы (коллектива).....	4
1.1. Статистический способ описания коллектива...	4
1.2. Термодинамическое описание коллектива	6
2. Молекулярная физика.....	7
2.1. Молекулярно-кинетические представления	7
2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов	10
2.3. Уравнение состояния идеального газа	18
2.4. Законы идеальных газов	21
2.5. Распределение молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения	26
2.6. Барометрическая формула. Распределение Больцмана	32
2.7. Длина свободного пробега молекул.....	37
2.8. Явления переноса в газах	41
3. Основы термодинамики.....	52
3.1. Состояние термодинамической системы. Процесс	52
3.2. Внутренняя энергия термодинамической системы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул	54
3.3. Первое начало термодинамики	57
3.4. Работа газа при изменении его объема	59
3.5. Теплоемкость	61
3.6. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам	66

3.7. Второе начало термодинамики. Замечания о первом и втором началах термодинамики. Формулировки, выражающие второе начало термодинамики	74
3.8. Обратимые и необратимые процессы.....	78
3.9. Цикл Карно.....	88
3.10. Неравенство Клаузиуса. Энтропия	92
3.11. Обратный цикл Карно. Холодильная установ- ка и тепловой насос	99
4. Реальные газы	103
4.1. Силы межмолекулярного взаимодействия в газах	103
4.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы реальных газов. Фазовые переходы	106
4.3. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля – Томсона	115
Контрольные вопросы	119
Примеры решения задач.....	122
Библиографический список	138

Составители:
Чечуев Владимир Яковлевич
Плетнев Петр Михайлович
Викулов Станислав Викторович
Дзю Искра Михайловна

ФИЗИКА
ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ
И ТЕРМОДИНАМИКИ
Учебное пособие

Редактор Т. К. Коробкова
Компьютерная верстка Н. С. Пияр

Подписано в печать 22 марта 2013 г. Формат 60х84 $\frac{1}{16}$.
Объем 6,6 уч.-изд. л., 8,9 усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Изд. № 29. Заказ № 791

Отпечатано в Издательстве
Новосибирского государственного аграрного университета
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, каб.106.
Тел./факс (383) 267-09-10. E-mail: 2134539@mail.ru