

## ЛЕКЦИЯ 2

### ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

#### 2.1 Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

##### 2.1.1 Введение

Молекулярной физикой называется раздел физики, изучающий физические свойства веществ в различных агрегатных состояниях на основе их микроскопического строения, т.о. молекулярная физика тесно связана с теорией строения вещества. Доказано, что все вещества состоят большого числа микро-частиц (атомов, молекул), движущихся и взаимодействующих между собой по определенным законам. Теория строения вещества, базирующаяся на этих представлениях, называется молекулярно-кинетической. Основоположником этой теории является М.В.Ломоносов.

В основе молекулярно-кинетической теории (МКТ) лежат следующие представления:

Все тела состоят из атомов, молекул. Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотичном движении. Это движение не прекращается ни при каких условиях.

Между молекулами (атомами) существуют силы взаимодействия – силы притяжения и отталкивания. Молекулы различных веществ по разному взаимодействуют между собой. Это взаимодействие существенно зависит от типа молекул и от расстояния между ними. В частности, зависимость молекулярных сил от межмолекулярных расстояний качественно объясняет различие агрегатных состояний тел: газообразных, жидких и твердых.

В твердом теле молекулы и атомы совершают беспорядочные колебания относительно положений в которых силы притяжения и отталкивания со стороны соседних атомов уравновешены.

В жидкости молекулы не только колеблются около положений равновесия, но и совершают перескоки из одного положения равновесия в соседнее. Эти перескоки молекул являются причиной текучести жидкости.

В газах расстояния между атомами и молекулами обычно значительно больше размеров молекул. Силы отталкивания на больших расстояниях не действуют, поэтому газы легко сжимаются.

В дальнейшем мы будем различать два вида движения: движение тела как целого и хаотическое движение молекул тела, происходящее независимо от того, движется ли тело как целое или нет. Для краткости хаотическое движение молекул тела будем называть тепловым движением.

Перечислим коротко те явления, которые подтверждают правильность исходных идей молекулярно-кинетической теории:

- высокая сжимаемость газов свидетельствует о наличии больших расстояний между молекулами газа;

- стремление газа занять любой, сколь угодно большой предоставленный в его распоряжение объем свидетельствует о том, что молекулы газа движутся независимо друг от друга;

- взаимное проникновение соприкасающихся газов – диффузия газов- показывает, что молекулы одного газа движутся в пустотах между молекулами второго газа.

В классической физике предполагают, что молекулы движутся в соответствии с законами ньютоновской механики. Однако число молекул в любом теле невероятно велико: при обычных давлениях и температурах в каждом кубическом метре газа содержится порядка  $10^{25}$  молекул, а в жидких и твердых телах — порядка  $10^{28}$  молекул. Поэтому практически невозможно даже написать систему дифференциальных уравнений движения такого множества молекул. Тем более невозможно решить эту систему и найти вид траектории, а также закономерность движения по ней для каждой отдельной молекулы. Именно поэтому и говорят, что местоположение и скорость каждой молекулы изменяются во времени случайным образом.

Для изучения физических свойств макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц, используют два взаимно дополняющих друг друга метода — *статистический* и *термодинамический*.

При статистическом методе макроскопические свойства системы описываются на основе микроскопической картины её строения. Этот метод основан на законах теории вероятностей и математической статистики. Дело в том, что в совокупном движении огромного числа частиц, координаты и скорости которых в любой момент времени носят случайный характер, движение всей совокупности молекул подчиняется определенным (статистическим) закономерностям. Статистический метод позволяет установить связь между характеристиками отдельных молекул, такими, как масса молекулы, средняя скорость движения молекул, средняя энергия их теплового движения и др., с макроскопическими характеристиками системы (давление, температура и т.д.), которые можно определить непосредственно из опытов. Раздел теоретической физики, в котором изучают физические свойства макроскопических систем с помощью статистического метода, называют статистической физикой.

Систему многих частиц можно рассматривать по-другому, не интересуясь её внутренней структурой. При таком подходе нужно использовать понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом, например, объем, давление, температуру. Экспериментальные исследования призваны установить связи между этими величинами, а теория должна строиться на некоторых общих положениях (например, законе сохранения энергии) и с их помощью объяснять эти связи. Метод исследования систем многих частиц, в котором все процессы рассматриваются с энергетической точки зрения, не интересуясь микростроением системы и внутренними механизмами процессов, называется *термодинамическим методом*.

Соответствующий раздел теоретической физики называют термодинамикой.

Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц дополняют друг друга. Термодинамический метод является феноменологическим. Он характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знания внутренних механизмов. Статистический метод позволяет понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц и подсистем. Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

### 2.1.2 Основные понятия

1. Простейшим объектом исследований в статистической физике и термодинамике являются идеальные газы. *Идеальным газом*, называется газ, подчиняющийся следующим условиям

а) Молекулы газа можно считать материальными точками. Вследствие этого собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда.

в) Молекулы не взаимодействуют друг с другом на расстоянии (силы взаимодействия на расстоянии отсутствуют). Между молекулами отсутствуют силы взаимодействия.

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

Таким условиям удовлетворяют обычные газы при сильных разрежениях и не очень высоких температурах.

2. Термодинамической системой называют рассматриваемую макроскопическую систему. В общем случае тела, образующие систему, могут обмениваться энергией как между собой, так и с внешними телами (внешней средой).

3. Термодинамическими параметрами, или параметрами состояния, системы называют физические величины, служащие для характеристики состояния термодинамической системы. В качестве параметров состояния в термодинамике используют объем ( $V$ ), давление ( $p$ ), температуру ( $T$ ), плотность ( $\rho$ ) и другие величины.

*Давлением* называют физическую величину  $p$ , численно равную силе, действующей на единицу площади поверхности тела по направлению нормали к этой поверхности:

$$p = \frac{dF_n}{dS}, \quad (2.1)$$

$dF_n$  - численное значение нормальной силы, действующей на малый участок поверхности тела площадью  $dS$ . Единицей давления в СИ является Паскаль (Па):  $1 \text{ Па} = 1 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ .

Значительно более сложным и менее наглядным является параметр состояния, называемый *температурой*. С молекулярно-кинетической точки зрения

температура равновесной системы характеризует интенсивность теплового движения частиц, составляющих систему. В статистической физике доказывается, что средняя энергия хаотического поступательного движения молекул газа  $\langle w_{nocm} \rangle$  прямо пропорциональна абсолютной температуре системы:

$$\langle w_{nocm} \rangle = const T$$

Для молекулы одноатомного газа  $const = \frac{3}{2} k$ , где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К- постоянная Больцмана, тогда кинетическая энергия одноатомной молекулы

$$\langle w_{nocm} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.2)$$

Таким образом, *температура* является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

В настоящее время для измерения температуры наиболее широко используются международная практическая шкала температур (шкала Цельсия) и абсолютная (термодинамическая) температурная шкала (шкала Кельвина).

Международная практическая шкала температур (шкала Цельсия) градуируется в градусах Цельсия. Температура замерзания и кипения воды при нормальном атмосферном давлении ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па) соответственно равны 0 и 100<sup>0</sup>С. Т.е. эта шкала имеет две реперные точки.

В международной системе единиц (СИ) для измерения температуры используется термодинамическая шкала температур, температура в которой обозначается T и единицей температуры является Кельвин (К).

Температура  $T = 0$  К называется абсолютным нулем температуры  $0 \text{ К} = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Единица температуры по абсолютной шкале 1 К выбрана равной единице температуры по шкале Цельсия 1<sup>0</sup>С. При температуре 0<sup>0</sup>С температура T по абсолютной шкале равна 273 К. Связь между абсолютной температурой T и температурой t по шкале Цельсия имеет вид

$$T = 273,15 + t.$$

*Плотностью* ( $\rho$ ) называют физическую величину, численно равную отношению массы однородного тела к его объёму (V):

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

Величина обратная плотности ( $\frac{1}{\rho}$ ), называется *удельным объёмом*:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}.$$

В молекулярной физике принято характеризовать массы атомов и молекул не их абсолютными значениями (в килограммах), а относительными безразмер-

ными величинами, называемыми относительной атомной массой  $A_r$ , и относительной молекулярной массой  $M_r$ .

В качестве единичной атомной массы  $m_u$  принимается  $1/12$  массы изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ :  $m_u = \text{масса изотопа углерода } ^{12}\text{C}/12 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ .

*Относительная молекулярная масса*, или относительная масса молекулы, определяется формулой

$$\mu_r = \frac{m_{\text{мол}}}{m_u}, \quad (2.3)$$

где  $m_{\text{мол}}$  — абсолютное значение массы молекулы, кг.

Аналогичной формулой определяется и относительная атомная масса, надо лишь под  $m_{\text{мол}}$  в выражении (2.3) понимать абсолютное значение массы атома. Абсолютные значения атомных масс по порядку величины заключены примерно в пределах  $10^{-25} - 10^{-27}$  кг относительные атомные массы — в пределах  $1 - 10^2$ . Пределы значений относительных молекулярных масс значительно шире и простираются от единицы до сотен тысяч единиц.

*Количество вещества*. В СИ количество вещества характеризуется числом его структурных элементов. Оно выражается в молях. Моль равен количеству вещества рассматриваемой системы, которое содержит столько же структурных элементов, сколько структурных элементов (атомов) содержится в  $0,012$  кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Таким образом, моль любого вещества содержит, по определению, одинаковое число структурных элементов. Это число называют *постоянной Авогадро*. Она равна

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг}}{12 m_u} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1},$$

где  $m_u$  определено в выражении (2.3). Из выражения (2.3) следует

$$m_u N_A = 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

*Молярной массой* называется масса одного моля вещества:

$$\mu = m_{\text{мол}} N_A,$$

где  $m_{\text{мол}}$  — масса молекулы. Молярная масса выражается в килограммах на моль (кг/моль).

$$\mu = m_{\text{мол}} \cdot 10^{-3} / m_u = 10^{-3} \mu_r \text{ кг/моль}, \quad (2.4)$$

где  $\mu_r$  — безразмерная относительная масса, определенная в (2.3). В частности, молярная масса вещества, состоящего из изотопов углерода  $^{12}\text{C}$ , равна  $12 \cdot 10^{-3}$  кг/моль. Относительные атомные массы приведены в таблице Менделеева. Относительные молекулярные массы могут быть с достаточной точностью найде-

ны в виде суммы относительных масс атомов, составляющих молекулу, поскольку энергия химической связи атомов в молекуле и соответствующий этой связи дефект масс малы.

Число  $\nu$  молей связано с числом  $n$  структурных элементов (молекул) некоторого количества вещества формулой

$$\nu = n/N_A. \quad (2.5)$$

Умножая числитель и знаменатель правой части последнего уравнения на массу молекулы и принимая во внимание, что  $m_{\text{мол}} \cdot n = m$  – масса вещества, находим,

$$\nu = m/M. \quad (2.6)$$

### 2.1.3 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.

Основной задачей молекулярно-кинетической теории является установление связи между макро- и микропараметрами системы. Одной из таких задач является расчет давления идеального газа на стенки сосуда на основе молекулярно-кинетических представлений.

Давление на стенки сосуда определяются по формуле:

$$p = \frac{1}{3} n_0 m \bar{v}^2 \quad (2.7)$$

Это основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Таким образом, давление  $p$ , оказываемое газом на стенки сосуда, определяется: числом молекул  $n_0$  в единице объема, массой молекул  $m$  и средним значением квадрата их скоростей  $\bar{v}^2$ . Формуле (2.7) можно придать иной вид, поделив и помножив ее правую часть на 2, тогда

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{m \bar{v}^2}{2} \quad (2.8)$$

Учитывая, что средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа  $\langle \omega_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \bar{v}^2}{2}$ , основное уравнение МКТ можно также записать в виде:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \langle \omega_{\text{пост}} \rangle \quad (2.9)$$

Мы получили связь между давлением газа (макропараметр) и средней квадратичной скоростью одной молекулы (2.7) или средней кинетической энергией поступательного движения одной молекулы (2.9) (микропараметры).

В формуле (2.9)  $n_0 \langle w_{\text{пост}} \rangle$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул в единице объема, т.е. объемная плотность энергии:

$$n_0 \langle w_{\text{пост}} \rangle = W_0,$$

и

$$p = \frac{2}{3} W_0,$$

таким образом, давление связано с объемными, энергетическими характеристиками газа.

### 2.1.4 Уравнение состояния идеального газа

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории позволяет вывести уравнение состояния идеального газа, устанавливающего связь между параметрами состояния газа – давлением, объемом, температурой. Воспользуемся основным уравнением молекулярно-кинетической теории в форме:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \langle w_{\text{пост}} \rangle \quad (2.10)$$

В статистической физике температура вводится как физическая величина, пропорциональная среднему значению кинетической энергии поступательного движения молекулы

$$\langle w_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

тогда

$$p = n_0 kT \quad (2.11)$$

Так как  $n_0 = n/V$ , то  $pV = nkT$ .

Если масса газа  $m$ , его молекулярная масса  $\mu$ , то

$$n = \frac{m}{\mu} N_A, \quad (2.12)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Итак,

$$pV = \frac{m}{\mu} N_A kT = \frac{m}{\mu} RT \quad (13)$$

$N_A k = R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(К·моль).

Уравнение (13) называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Клапейрона - Менделеева. Для одного моля газа

$$pV_0 = RT,$$

где  $V_0$  – объём одного моля.

### 2.1.5 Изопроцессы в газах.

**Изотермический процесс.** Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре  $T$ . При  $T = \text{const}$ ,  $m = \text{const}$ ,

$$PV = \text{const} \quad (2.14)$$

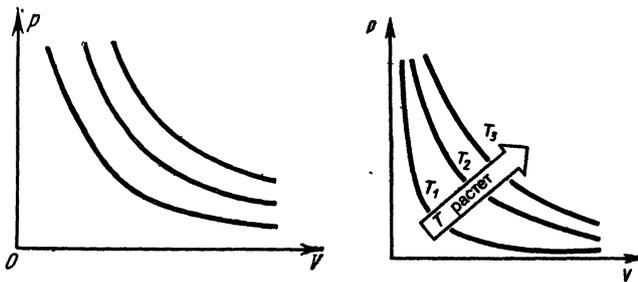


Рисунок 2.1

Уравнение (2.14) называется уравнением Бойля- Мариотта.

Графически эта зависимость изображается равнобокой гиперболой и носит название **изотермы** (рис 2.1). Для одной и той же массы разные изотермы соответствуют различным температурам.

**Изохорный процесс.** Изохорным процессом называется процесс, протекающий при неизменном объеме  $V$  и условии  $m = \text{const}$  и  $\mu = \text{const}$ :

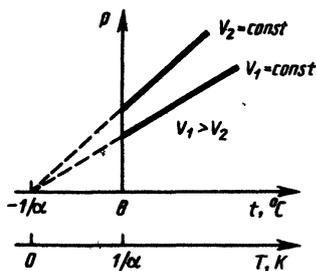
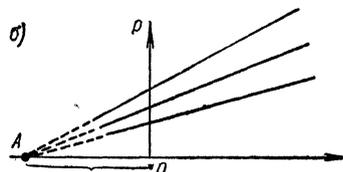
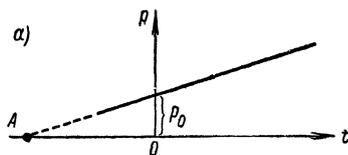


Рисунок 2.2

$$p_0 V = \frac{m}{\mu} RT_0; \quad pV = \frac{m}{\mu} RT$$

ИЛИ

$$\frac{p_0}{p} = \frac{T_0}{T}$$

Отсюда  $p = p_0 \frac{T}{T_0}$ . Если  $T_0 = 273 \text{ К}$ , то  $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} \text{ К}^{-1}$ ,

обозначив  $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} \text{ К}^{-1} = \alpha$ , получим уравнение для изохорного процесса (закон Шарля):

$$p = p_0 \alpha T \quad (2.15)$$

где  $p$  – давление газа при абсолютной температуре  $T$ ,  $p_0$  – давление газа при температуре  $0^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$  – температурный коэффициент давления газа. При использовании шкалы Цельсия уравнение изохоры можно записать в виде:

$$p = p_0 (1 + \alpha t) \quad (2.16)$$

График уравнения изохорного процесса называется изохорой. Изохора, изображенная в прямоугольной системе координат, по оси ординат которой отсчитывается давление газа, а по оси абсцисс – его температура по шкале Цельсия пересекает ось ординат в точке, дающей значение  $p_0$  (Рис. 2.2 а). Изохоры, отнесенные к любому количеству газа, все пересекают ось абсцисс в одной точке А (Рис.2.2 б).

Изохора, изображенная в прямоугольной системе координат, по оси ординат которой отсчитывается давление газа, а по оси абсцисс его абсолютная температура, является прямой, проходящей через начало координат.

**Изобарный процесс.** Изобарным процессом называется процесс, протекающий при неизменном давлении  $p$  и условии  $m = \text{const}$  и  $\mu = \text{const}$ . Из уравнения Клапейрона-Менделеева следует, что

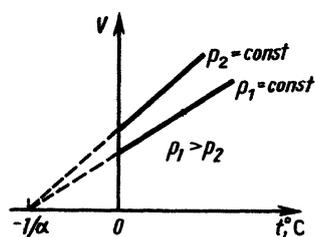


Рисунок 2.3

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (2.17)$$

Его уравнение имеет вид

$$V = V_0 \alpha T \quad (2.18)$$

(уравнение Гей-Люссака), где  $V$  – объем газа при абсолютной температуре  $T$ ,  $V_0$  – объем газа при температуре  $0^\circ\text{C}$ ; коэффициент  $\alpha$ , равный  $\frac{1}{273} \text{K}^{-1}$ , называется температурным коэффициентом объемного расширения. При использовании шкалы Цельсия уравнение изобары имеет вид:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (2.19)$$

График уравнения изобарного процесса называется изобарой. Изобара, изображенная в прямоугольной системе координат, по оси ординат которой отсчитывается давление газа, а по оси абсцисс – его температура по шкале Цельсия пересекает ось ординат в точке, дающей значение  $V_0$  (рис.2. 3 )

Изобара, изображенная в прямоугольной системе координат, по оси ординат которой отсчитывается объем газа, а по оси абсцисс его абсолютная температура, является прямой, проходящей через начало координат.

Прямые, изображающие зависимость объема газа  $V$  от температуры  $t$ , отнесенные к любому количеству газа, все пересекают ось абсцисс в одной точке А (рис.2.4).

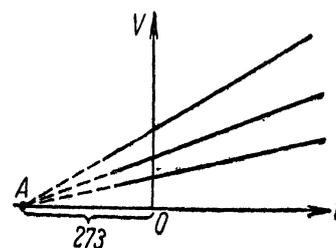


Рисунок 2.4

### 2.1.6 Закон Дальтона

Давление газа не зависит от сорта молекул. Если имеем смесь нескольких газов, концентрация молекул которых  $n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0i}$ , и  $n_0 = \sum n_{0i}$ , то согласно следствию из основного уравнения МКТ  $p = n_0 kT$ , результирующее давление смеси газов будет равно:

$$p = n_{01}kT + n_{02}kT + \dots + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + \dots + p_i. \quad (2.20)$$

Давления  $p_1 = n_{01}kT, \dots, p_i = n_{0i}kT$  называют парциальными давлениями. Например  $p_1$  – давление, которое оказывал бы первый газ, если бы он один присутствовал в данном сосуде в том же количестве. Согласно закону Дальтона в случае идеальных газов давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов составляющих смесь:  $p = \sum p_i$ .

### 2.1.7 Распределение молекул идеального газа, по скоростям и энергиям теплового движения

Идеальный газ, занимающий данный объем, — это система, состоящая из множества частиц. Свойства таких систем рассматриваются в разделе физики, называемом «Статистическая физика». Основная задача статистической физики состоит в том, чтобы установить закономерности, которым подчиняется большое число частиц. Систему частиц, подчиняющихся законам классической физики, изучает классическая статистическая физика. Систему частиц, подчиняющихся законам квантовой механики, изучает квантовая статистическая физика. В статистической физике расчеты ведутся методами теории вероятностей. Основные положения классической статистической физики сформулированы Максвеллом, Больцманом, Гиббсом.

Система, состоящая из молекул идеального газа, изучается классической статистической физикой. Ввиду полной беспорядочности движения молекул и огромного их числа нет возможности судить о скорости каждой молекулы в любой момент времени. Возможно определить лишь число молекул, скорости которых лежат в определенном интервале скоростей.

Теоретически задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям поступательного движения решил Максвелл.

### 2.1.8 Распределение Максвелла

Пусть в сосуде постоянного объема  $V$  находится однородный идеальный газ. Температура во всех частях сосуда одинакова. Внешние воздействия отсутствуют. Пусть  $n$  – концентрация молекул идеального газа, а  $dn$  – число молекул

в единице объёма газа, численные значения скоростей которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ , направления векторов скоростей могут быть любыми. Введем понятие пространства скоростей. По осям координат в этом пространстве указаны соответствующие скорости  $u_x, u_y, u_z$ . Каждая точка пространства характеризует скорость частиц с определенными составляющими. Если ограничить вектор скорости молекулы только условием, чтобы его числовое значение лежало в интервале от  $v$  до  $(v + dv)$ .

Введем термин концентрация молекул в этом пространстве скоростей-  $dn_v$ . Тогда число молекул  $dn$  можно определить как  $dn = dn_v \cdot dV$

Величина  $dn_v$ , как показал Максвелл, определяется соотношением

$$dn_v = n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

поэтому

$$dn = n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (2.21)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$ —абсолютная температура;  $m$  - масса одной молекулы. Деля обе части соотношения (2.21) на  $n dv$ , получим

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2 \quad (2.22)$$

Функция (2.22) называется функцией распределения молекул по скоростям -*функцией распределения Максвелла*.

Функция распределения молекул по скоростям дает относительное число частиц, скорости которых заключены в интервале от  $v$  до  $(v + dv)$

Функция Максвелла *имеет максимум*. График функции распределения Максвелла при постоянной температуре показан на рис.2.5. Доля молекул газа  $dn/n$ , скорости которых заключены в бесконечно малом интервале от  $v$  до  $(v + dv)$ , численно равна площади заштрихованного прямоугольника. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, должна быть, очевидно, принята равной единице, так как она численно равна доле молекул, скорости которых имеют всевозможные значения от 0 до  $\infty$ . Этому условию удовлетворяют все  $n$  молекул.

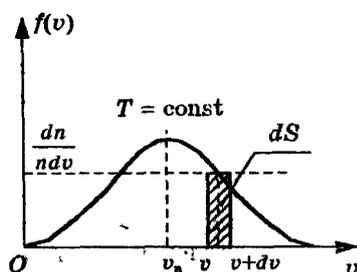


Рисунок 2.5

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv,$$

$$\int_0^{\infty} \frac{dn}{n} = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (2.23)$$

Т.к. при возрастании  $v$  множитель  $e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$  уменьшается быстрее, чем растет множитель  $v^2$ , то функция  $f(v)$  начинаясь от 0, достигает максимума при  $v_B$  (*наиболее вероятная скорость*) и затем асимптотически стремится к нулю.

Кривая несимметрична относительно  $v_B$ : правая часть кривой более пологая, чем левая, следовательно, площадь между пологой спадающей частью кривой Максвелла и осью абсцисс больше, чем площадь между крутой левой частью кривой и осью абсцисс. Так как площади пропорциональны числу молекул, обладающих скоростями, соответственно большими и меньшими наивероятнейшей, то это означает, что в газе имеется большее число «быстрых» молекул, со скоростями, превышающими наивероятнейшую, чем «медленных» молекул, со скоростями, меньшими наивероятнейшей.

Закон распределения молекул по скоростям позволяет подсчитать величину и других характеристических скоростей молекул – среднюю арифметическую  $\langle v \rangle$  и среднюю квадратичную скорости молекул  $\langle v_{кв} \rangle$ .

Таким образом, в молекулярно-кинетической теории фигурируют три скорости, характеризующие усредненное движение всей совокупности молекул:

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (2.24)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (2.25)$$

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (2.26)$$

*Средняя квадратичная скорость* характеризует среднюю энергию хаотического поступательного движения молекул и связана с макроскопическими параметрами  $p$  и  $T$ .

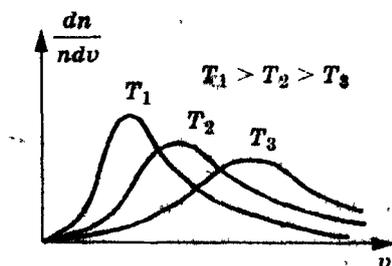


Рисунок 2.6

*Наиболее вероятная скорость* используется при исследовании распределения частиц по скоростям. Средняя арифметическая скорость определяет длину свободного пробега молекул, явления переноса и т.д. Эти явления будут рассмотрены ниже.

При достаточно большой концентрации молекул и при постоянной температуре распределение Максвелла не изменяется с течением времени. Это означает, что при хаотическом тепловом движении устанавливается динамическое равновесие. Число молекул, теряющих данную скорость при столкновениях, равно числу молекул, приобретающих эту скорость.

При нагревании газа доля молекул, обладающих, малыми скоростями, уменьшается, а доля молекул с большими скоростями — увеличивается, увеличивается и наиболее вероятная скорость (рис. 2.6).

### 2.1.9 Идеальный газ в силовом поле. Барометрическая формула

Молекулы идеального газа, находящиеся в пространстве, где отсутствует силовое поле и поддерживается постоянная температура, стремятся равномерно заполнить весь предоставленный газу объем. Если газ находится в силовом поле, то существуют силы, которые сообщают хаотически движущимся молекулам направленное движение. Тогда при динамическом равновесии в различных элементах пространства устанавливаются различные концентрации молекул и давление. В таких условиях находится, например, газ, составляющий атмосферу Земли.

Найдем закон изменения давления газа в зависимости от высоты над уровнем моря, полагая, что газ идеальный, температура его постоянна и не изменяется с высотой, ускорение свободного падения не зависит от высоты. Последние два предположения справедливы при относительно небольших изменениях высоты.

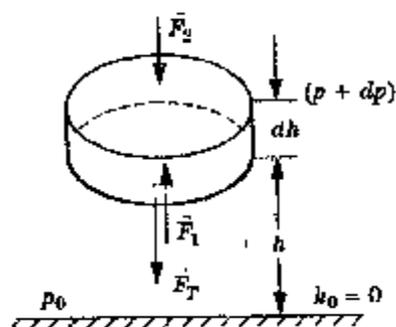


Рисунок 2.7

Выделим мысленно, на высоте  $H$  над уровнем моря цилиндрический слой, высота которого  $dh$ , а основание равно  $\Delta S$  (рис. 2.7).

Слой так мал, что в его пределах концентрация одинакова. При динамическом равновесии равнодействующая всех сил, действующих на молекулы этого слоя, равна нулю

$$\vec{F}_T + \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = 0,$$

где

$$\vec{F}_T = m g n \Delta S \Delta h -$$

сила притяжения молекул объема  $\Delta S \Delta h$  к Земле;

$\vec{F}_1$  - сила давления на высоте  $h$ ;

$\vec{F}_2 = (p + dp)\Delta S$  - сила давления на высоте  $h + dh$ .

Все силы направлены по одной прямой, поэтому  $F_T + F_2 - F_1 = 0$ . Подставляя в это соотношение значения всех сил, сокращая на  $\Delta S$  и учитывая, что  $n = \frac{p}{kT}$ , получим

$$dp = -mg \frac{p}{kT} dh$$

Разделим переменные и примем во внимание, что  $\frac{mg}{kT} = \text{const.}$

$$\frac{dp}{p} = -d\left(\frac{mgh}{kT}\right) \quad (2.28)$$

Интегрируя и принимая во внимание, что при  $h = 0$ ,  $p = p_0$ , получим закон изменения давления

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (2.28)$$

Зависимость давления от высоты над уровнем моря называют барометрической формулой. На основе барометрической формулы разработаны приборы-алтиметры- приборы для определения высоты.

### 2.1.10 Закон Больцмана

Пользуясь барометрической формулой (20), можно получить закон изменения концентрации газа с высотой. Учитывая, что  $p = nkT$ ,  $p_0 = n_0kT$ , где  $n$  и  $n_0$  — концентрации молекул соответственно на высоте  $h$  и  $h_0$  и подставляя  $p$  и  $p_0$  в формулу (2.28), получим закон убывания числа молекул с высотой

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (2.29)$$

Полученное распределение Больцмана справедливо для поля тяготения. Однако оно справедливо и для газа, находящегося в любом другом потенциальном поле. При этом величина  $m_0gh$  заменяется на  $W_{\Pi}$  - потенциальную энергию молекулы в произвольном силовом поле.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W_{\Pi}}{kT}\right) \quad (2.30)$$

## 2.2 Основы термодинамики

### 2.2.1 Общие понятия термодинамики

*Термодинамика* – раздел физики, в котором изучаются физические превращения различных видов энергии, теплоты и работы (теория тепловых явлений, в которой не учитывается атомно-молекулярное строение тел).

Совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами называется *термодинамической системой*. Если взаимодействие с телами не входящими в систему отсутствует, то система называется изолированной. Совокупность физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы,

называется *термодинамическими параметрами*. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и удельный объем.

Любые изменения, происходящие в термодинамической системе, называют термодинамическим процессом.

Произвольная термодинамическая система обладает полной энергией  $W$ , складывающейся из:

- а) кинетической энергии  $W_k$  механического движения системы как целого;
- б) потенциальной энергии системы  $W_n$  во внешних силовых полях (гравитационном, электромагнитном);
- в) внутренней энергии  $U$ . Внутренняя энергия макроскопического тела равна сумме потенциальных энергий взаимодействия частиц, составляющих тело, и кинетических энергий их беспорядочного теплового движения.

$$W = W_k + W_n + U$$

В термодинамике внутренняя энергия  $U$  определяется как однозначная функция его макроскопических параметров, например  $T$  и  $V$ , т.е. в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией. При переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренних энергий в этих состояниях и не зависит от пути перехода.

### 2.2.2 Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

В этом параграфе мы снова остановимся на некоторых общих вопросах, связанных с применением статистического метода в молекулярной физике. Особое значение имеет закон распределения энергии по степеням свободы.

*Число степеней свободы* тела называется наименьшее число координат (число *независимых* координат), которые необходимо задать для того, чтобы полностью определить положение тела в пространстве.

Например, материальная точка, свободно движущаяся в пространстве, имеет три степени свободы: координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$ : Материальная точка, движущаяся на плоскости, имеет две степени свободы: координаты  $x$  и  $y$ . Абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы. Его положение в пространстве определяется тремя координатами центра масс, двумя координатами, определяющими положение в пространстве определенной оси, проходящей через центр масс и какую-либо другую фиксированную точку тела, и, наконец, углом поворота тела вокруг этой оси по отношению к некоторому начальному положению. Таким образом, абсолютно твердое тело обладает тремя степенями свободы поступательного движения и тремя степенями свободы вращательного движения.

Если тело не абсолютно твердое и его части могут смещаться друг относительно друга, то необходимо рассматривать дополнительные степени свободы колебательного движения.

Молекулу одноатомного газа можно рассматривать как материальную точку, потому что практически вся

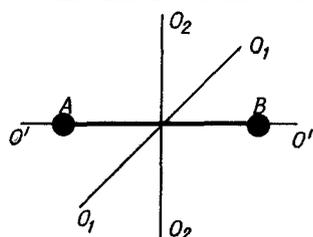


Рисунок 2.8

масса такой частицы сосредоточена в атомном ядре, размеры которого весьма малы.

Такая молекула (точнее, атом) имеет три степени свободы поступательного движения ( $i = 3$ ). Ранее мы отмечали, что средняя кинетическая энергия одноатомной молекулы идеального газа определяется по формуле:

$$\langle w_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.31)$$

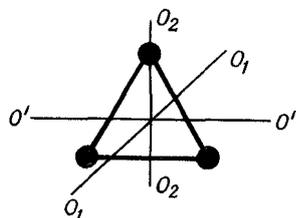


Рисунок 2.9

Так как такая молекула обладает тремя степенями свободы, и все степени свободы равноправны, то на одну степень свободы поступательного движения приходится в

среднем энергия  $w_1 = \frac{1}{2} kT$

Двух-, трех- и многоатомные молекулы нельзя рассматривать как материальные точки. Молекула двухатомного газа в первом приближении представляет собой два жестко связанных атома  $A$  и  $B$ , находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Такая молекула напоминает гимнастическую гантель с невесомой ручкой (рис. 2.8). Она, помимо трех степеней свободы поступательного движения, имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг осей  $O_1-O_1$  и  $O_2-O_2$ . Вращение вокруг третьей оси  $O' - O'$  не рассматривается, так как момент инерции атомов относительно этой оси очень мал и, следовательно, весьма мала кинетическая энергия молекулы, связанная с этим вращением. Молекулы, состоящие из трех (и более) жестко связанных атомов (рис. 2.9), имеют, подобно абсолютно твердому телу, шесть степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения.

Модель молекулы в виде жестко связанных атомов является чрезмерно упрощенной. Во многих случаях приходится учитывать возможность относительных смещений атомов в молекуле, т.е. вводить в рассмотрение колебательные степени свободы. Например, нежесткая двухатомная молекула (см. рис. 2.8) имеет одну колебательную степень свободы, а нежесткая трехатомная молекула - три колебательные степени свободы. При колебательном движении молекула имеет и кинетическую, и потенциальную энергии. Если колебания гармонические, то в среднем эти энергии равны друг другу.

Какой же вклад вносят дополнительные степени свободы вращательного движения в среднюю кинетическую энергию молекулы? Ответ на этот вопрос дает важнейший закон статистической физики - *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 обладает вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия, но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенци-

альной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия поступательного и вращательного движения молекулы:

$$\langle w \rangle_{\text{пост}} = \langle w \rangle_{\text{вращ}} = \frac{i}{2} kT$$

где  $i$  – число степеней свободы соответственно поступательного или вращательного движения. Средняя энергия колебательного движения

$$\langle w \rangle_{\text{колеб}} = i_{\text{колеб}} kT.$$

Полная средняя энергия молекулы:

$$\langle w \rangle = \langle w \rangle_{\text{пост}} + \langle w \rangle_{\text{вращ}} + \langle w \rangle_{\text{колеб}}$$

или

$$\langle w \rangle = \frac{i_{\text{пост}}}{2} kT + \frac{i_{\text{вращ}}}{2} kT + i_{\text{колеб}} kT \quad (2.32)$$

Полное число степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} \quad (2)$$

В реальных газах внутренняя энергия включает в себя также еще и потенциальную энергию молекул, обусловленную межмолекулярными взаимодействиями между ними. Потенциальная энергия зависит от среднего расстояния между молекулами, т. е. от удельного объема газа и от характера сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому внутреннюю энергию реального газа нельзя найти на основе одного только закона равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул идеального газа равна нулю и его внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий хаотического (теплого) движения молекул.

Для произвольной массы газа

$$U = N \cdot \langle w_0 \rangle = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (2.34)$$

Так как  $pV = \frac{m}{\mu} RT$ , то внутреннюю энергию идеального газа можно рассчитать также по формуле:

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (2.34a)$$

### 2.2.3 Работа и теплота

Обмен энергией между закрытой термодинамической системой и внешними телами может осуществляться двумя качественно различными способами: путем совершения работы и путем теплообмена. Первый способ, как известно из механики, осуществляется при силовом взаимодействии между телами.

Энергия, передаваемая при этом рассматриваемой термодинамической системе внешними телами, называется *работой, совершаемой над системой*.

Энергия, передаваемая системе внешними телами путем теплообмена, называется *теплотой*, получаемой системой от внешней среды.

Работу над системой производят внешние силы. Для совершения работы над макроскопически неподвижной системой нужно, чтобы перемещались взаимодействующие с ней внешние тела, т. е. чтобы изменялись *внешние* параметры состояния системы. В отсутствие внешних силовых полей обмен энергией между неподвижной системой и внешней средой может осуществляться путем совершения работы лишь в процессе изменения объема и формы системы. Например, работу над газом производят силы давления на газ со стороны внешней среды. При этом работа  $A'$ , совершаемая внешними телами над системой, численно равна и противоположна по знаку работе  $A$ , совершаемой самой системой над внешней средой, т. е. против внешних сил:  $A' = -A$ .

*Теплообмен* происходит между телами или частями одного и того же тела, нагретыми до различной температуры. Например, в батарее водяного отопления путем конвективного теплообмена от более горячей воды, протекающей по батарее, энергия передается к менее нагретым стенкам. В свою очередь, передача теплоты через стенку батареи от более нагретой внутренней поверхности к менее нагретой наружной поверхности происходит путем теплопроводности. Есть и третий вид теплообмена. Он осуществляется без непосредственного соприкосновения тел друг с другом и происходит между удаленными телами без посредства промежуточной среды. Этот вид теплообмена называется теплообменом излучением. Он происходит за счет испускания и поглощения телами электромагнитного излучения. В отличие от внутренней энергии системы, которая является однозначной функцией состояния этой системы, *понятия теплоты и работы имеют смысл только в связи с процессом изменения состояния системы*. Они являются энергетическими характеристиками этого процесса. Как будет дальше показано, для перевода системы из одного и того же исходного состояния в одно и то же конечное состояние 2 необходимо сообщить системе *различную* теплоту и совершить над системой *разную* работу в зависимости от вида процесса 1 - 2, т. е. в зависимости от того, через какие промежуточные состояния проходит система. В отличие от этого изменение внутренней энергии системы не зависит от того, какой процесс происходит, и целиком определяется начальным и конечным состояниями системы. Можно сказать, что в данном состоянии термодинамическая система обладает определенным «запасом» внутренней энергии, но нельзя говорить ни о «запасе работы», ни о «запасе теплоты» в системе.

### 2.2.4 Первый закон термодинамики

Существование двух способов передачи энергии термодинамической системе позволяет проанализировать с энергетической точки зрения равновесный процесс перехода системы из какого-либо начального состояния 1 в другое состояние 2. Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1$  в таком процессе равно сумме работы  $A'_{1-2}$ , совершаемой над системой внешними силами, и теплоты  $Q_{1-2}$ , сообщенной системе:

$$\Delta U_{1-2} = A'_{1-2} + Q_{1-2} \quad (2.35)$$

Работа  $A'_{1-2}$  численно равна и противоположна по знаку работе  $A_{1-2}$ , совершаемой самой системой против внешних сил в том же процессе перехода:  $A'_{1-2} = -A_{1-2}$ . Поэтому выражение (2.35) можно переписать иначе:

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} \quad (2.36)$$

Уравнение (2.36) является математической записью первого закона (первого начала) термодинамики: *теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.*

Первый закон термодинамики обычно записывают для изменения состояния системы, вызванного сообщением элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , совершением системой элементарной (малой) работы  $\delta A$  и приводящего к малому изменению  $dU$  внутренней энергии:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.37)$$

Выражение (2.37) – математическая запись первое начала термодинамики в дифференциальной форме.

Отличия в записи ( $\delta Q$ ,  $\delta A$  и  $dU$ ) малых величин теплоты и работы и изменения внутренней энергии имеют отнюдь не формальный характер, а выражают глубокие физические различия этих величин. Дело в том, что, как отмечалось ранее, внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния. Отсюда следует, что при совершении системой произвольного процесса, в результате которого она вновь возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю. Математической записью этого вывода является тождество  $\oint dU = 0$ , которое является необходимым и достаточным условием для того, чтобы выражение  $dU$  представляло собой полный дифференциал. Как будет видно из дальнейшего, ни работа, ни теплота не являются функциями состояния и поэтому  $\delta Q$  и  $\delta A$  не являются полными дифференциалами.

Все физические величины, входящие в первое начало термодинамики (2.37), могут быть как положительными, так и отрицательными. Возможны случаи, когда  $\delta Q$  или  $\delta A$  либо  $\delta Q + \delta A$  равны нулю. Например, для адиабатной термодинамической системы  $\delta Q = 0$ . Если к системе подводится теплота, то  $\delta Q > 0$ ; если от системы отводится теплота, то  $\delta Q < 0$ . На одних участках процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 теплота может подводиться, а на других — отводиться от нее. Общее количество теплоты  $Q_{1-2}$ , сообщаемое системе в процессе 1-2, равно алгебраической сумме количества теплоты  $\delta Q$ , сообщаемых системе на всех участках процесса 1 – 2.

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q$$

Если система совершает работу над внешними телами, то считается, что  $\delta A > 0$ . Если же над системой внешние силы совершают работу, то  $\delta A < 0$ . Работа  $A_{1-2}$ , совершаемая системой в конечном процессе 1-2, равна алгебраической сумме работ  $\delta A$ , совершаемых системой на всех участках этого процесса:

$$A_{1-2} = \int_1^2 \delta A.$$

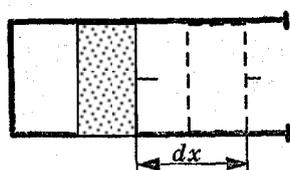
Исторически установление первого начала термодинамики было связано с неудачами создания вечного двигателя первого рода (перпетуум мобиле), в котором машина совершала бы работу не получая извне тепла и не затрачивая при этом никакого вида энергии.

Первый закон термодинамики говорит о невозможности построения такого двигателя. Покажем, что это действительно так. В любой термодинамической машине рабочее тело в результате некоторого процесса возвращается в исходное состояние. В этом случае  $\Delta U = 0$ . Следовательно, по первому закону термодинамики  $Q = A$ . Работа, совершенная за цикл, равна подведенной извне теплоте  $Q$ . Этот вывод можно сформулировать так:

*нельзя построить периодически действующий двигатель, который совершал бы работу без подвода энергии извне или совершал бы работу большую, чем количество сообщенной ему извне энергии (вечный двигатель первого рода невозможен).*

## 2.2.5 Применение первого закона термодинамики к изопроцессам.

1) *Изобарный процесс* (давление газа постоянно, т.е.  $p = \text{const}$ ) (рис. 2.3). Если при изобарном расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  поршень в цилиндре перемещается на расстояние  $dx$ , (рис. 2.10), то работа, совершаемая газом равна:



$$dA = Fdx = pSdx = pdV \quad (2.38)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Рисунок 2.10

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

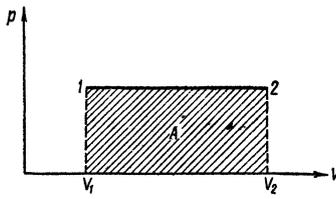


Рисунок 2.11

где  $p$  – давление газа,  $\Delta V$  – изменение его объема.

Так как  $PV_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$ ;  $PV_2 = \frac{m}{\mu}RT_2$ ,

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

и

$$A = \frac{m}{\mu} R (T_2 - T_1); \quad (2.39)$$

для 1 моля  $A = R\Delta T$ ; т.е. при изобарном расширении 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 К  $R = A$ .

Таким образом, получаем, что *универсальная газовая постоянная  $R$  равна работе, которую совершает моль идеального газа при повышении его температуры на один Кельвин при постоянном давлении.*

При изображении изобарного процесса расширения газа в координатных осях  $p, V$  площадь фигуры, ограниченной графиком процесса, ординатами  $V_1$  и  $V_2$ , осью абсцисс, пропорциональна работе газа (рис.2.11).

Учитывая выражение (2.38), уравнение первого начала термодинамики (2.37) можно записать следующим образом

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.40)$$

2) *Изохорный процесс.* При изохорном процессе постоянным остается объем газа ( $V = const$ ), следовательно,  $dV = 0$  и никакой работы при таком процессе совершить нельзя. Однако это не означает, что изохорный процесс не находит практического применения. Он может входить как составная часть в сложный цикл, состоящий из нескольких различных процессов.

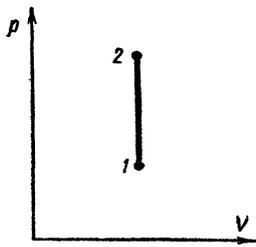


Рисунок 2.12

Процесс  $1 \rightarrow 2$ , изображенный на рис.2.12, соответствует изохорному нагреванию.

Так как при изохорном процессе  $A = p\Delta V = 0$ ; то из первого начала термодинамики следует, что  $Q = \Delta U$ . Для 1 моля изменение внутренней энергии

$$\Delta U = (i/2) R\Delta T. \quad (2.41)$$

Для произвольной массы газа

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} R\Delta T \quad (2.42)$$

Произвольный процесс расширения газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  можно представить как совокупность чередующихся изобарных и изохорных процессов. При изохорных процессах работа равна нулю. Работа при изобарных процессах пропорциональна площади фигуры на диаграмме  $p, V$  под соответствующими участками изобары. Следовательно, работа при произвольном расширении газа прямо пропорциональна площади фигуры под соответствующим участком графика процесса на диаграмме  $p, V$ .

При сжатии газа направление вектора внешней силы совпадает с направлением перемещения, поэтому работа  $A'$  внешних сил положительна, а работа совершенная газом – отрицательна.

### 2.2.6 Теплоемкость газов

Теплоемкостью  $C$  какого-либо тела называется отношение бесконечно малого количества теплоты  $dQ$ , полученного телом, к соответствующему приращению  $dT$  его температуры:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.43)$$

Эта величина измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К). Когда масса тела равна единице, теплоемкость называется удельной. Её обозначают малой буквой  $c$ . Она измеряется в джоулях на килограмм·кельвин (Дж/кг·К). Между теплоемкостью моля вещества и удельной теплоемкостью того же вещества существует соотношение

$$c = \frac{C}{\mu} \quad (2.44)$$

Используя формулы (2.40) и (2.38), можно записать

$$C = \frac{dU + pdV}{dT} \quad (2.45)$$

Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и постоянном давлении  $C_p$ . Если объем остается постоянным, то  $dV = 0$  и согласно первому началу термодинамики (2.40) вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела

$$\delta Q = dU \quad (2.46)$$

Из этого равенства вытекает, что теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{dU_M}{dT} \quad (2.47)$$

Отсюда  $dU_\mu = C_V dT$ , а внутренняя энергия одного моля идеального газа равна

$$U_{\mu} = C_V T \quad (2.48)$$

Внутренняя энергия произвольной массы газа  $m$  определяется по формуле

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T \quad (2.49)$$

Учитывая, что для 1 моля идеального газа  $U = \frac{i}{2} RT$ , и считая число степеней свободы  $i$  неизменным, для молярной теплоемкости при постоянном объеме получаем

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (2.50)$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \quad (2.51)$$

Для произвольной массы газа справедливо соотношение:

$$dQ = dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT \quad (2.52)$$

Если нагревание газа происходит при постоянном давлении, то газ будет расширяться, совершая над внешними силами положительную работу. Поэтому теплоемкость при постоянном давлении должна быть больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.

Если 1 молю газа при изобарном процессе сообщается количество теплоты  $\delta Q$  то введя понятие молярной теплоемкости при постоянном давлении  $C_p = \frac{\delta Q}{dT}$ , можно записать

$$dQ = C_p dT$$

где  $C_p$  – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

Т.к. в соответствии с первым началом термодинамики

$$dQ = \delta A + dU = R dT + \frac{i}{2} R dT = (R + \frac{i}{2} R) dT = (R + C_V) dT,$$

то

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = R + C_V \quad (2.53)$$

Это соотношение называется *уравнением Майера*:

Выражение для  $C_p$  можно также записать в виде:

$$C_p = R + \frac{i}{2}R = \frac{i+2}{2}R \quad (2.54)$$

Удельную теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$  определим, разделив выражения (2.50) на  $\mu$ :

$$c_p = \frac{i+2}{2} \frac{R}{\mu} \quad (2.55)$$

При изобарном сообщении газу массой  $m$  количества теплоты  $\Delta Q$  его внутренняя энергия возрастает на величину  $\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$ , а количество теплоты, переданное газу при изобарном процессе,  $\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$ .

Обозначив отношение теплоемкостей  $\frac{C_p}{C_V}$  буквой  $\gamma$ , получим

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i} \quad (2.55)$$

Очевидно,  $\gamma > 1$  и зависит только от сорта газа (числа степеней свободы).

Из формул (2.50) и (2.54) следует, что молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение справедливо в довольно широком интервале температур лишь для одноатомных газов только с поступательными степенями свободы. У двухатомных газов число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры.

## 2.2.7 Изотермический процесс

При изотермическом процессе  $T = const$ , внутренняя энергия идеального газа не изменяется,  $\Delta U = 0$  и  $\Delta Q = \Delta U$

*Работа при изотермическом процессе вычисляется по формуле*

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.56)$$

Для того, чтобы температура газа при расширении не уменьшалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения, т.е.  $A = Q$ .

Следовательно, при изотермическом процессе должен быть идеальный контакт между системой и окружающей средой. Т.к. при изотермическом процессе  $\Delta U = 0$ , а  $dT = 0$ , то теплоемкость газа при  $T = const$  бесконечно

маленькая. Чем медленнее протекает процесс, тем с большей точностью изотермическим.

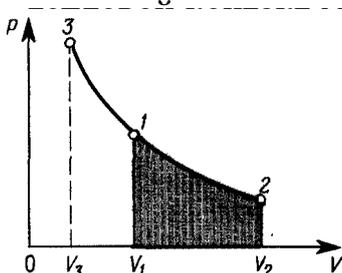


Рисунок 2.13

Графически работа при изотермическом процессе численно равна площади заштрихованной проекции на рис. 2. 13.

Сравнивая площади фигур под участками изотермы и изобары можно сделать вывод, что расширение газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  при одинаковом начальном значении давления газа сопровождается при изобарном расширении совершением большей работы.

### 2.2.8 Адиабатный процесс.

Адиабатным (адиабатическим) процессом называется процесс, происходящий в термодинамической системе при отсутствии теплообмена с окружающими телами, т.е. при  $\delta Q = 0$ . Условие  $Q = 0$  необходимое, но недостаточное условие адиабатного процесса. Этому условию могут соответствовать процессы, при которых на одних участках система получает теплоту, а на других отдает, так что суммарная теплота полученная или отданная системой может оказаться равной нулю. При адиабатных процессах система на любых бесконечно малых участках не получает и не отдает теплоту. Практически адиабатными будут процессы, протекающие достаточно быстро и при идеальной теплоизоляции системы. Так как при адиабатном процессе  $\delta Q = 0$ , а  $dT \neq 0$ , то теплоемкость газа при этом процесса

$$C_{ad} = \frac{\delta Q}{dT} = 0.$$

Первое начало термодинамики для адиабатного процесса имеет вид:

$$dU + \delta A = 0$$

Отсюда вытекает, что при этом  $\delta A = -dU$  или

$$pdV = -\frac{m}{\mu} C_V dT \quad (2.57)$$

Продифференцировав уравнение  $pV = \frac{m}{\mu} RT$ , получим:

$$pdV + Vdp = \frac{m}{\mu} R dT \quad (2.58)$$

Разделим уравнение (2.58) на уравнение (2.57)

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

учитывая, что  $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ , получим,

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}; \quad \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\int_{V_1}^{V_2} \gamma \frac{dV}{V}; \quad \frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

Уравнение адиабатного процесса имеет вид

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma,$$

или

$$pV^\gamma = const \quad (2.59)$$

где  $\gamma$  - показатель адиабаты.

Для перехода к переменным  $T$  и  $V$  или  $p$  и  $T$  исключим из последнего уравнения давление или объем с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева. Тогда получим:

$$TV^{\gamma-1} = const; \quad \text{или} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = const$$

К числу адиабатных процессов можно отнести и быстро протекающие процессы, если время, за которое происходит изменение объема газа, значительно меньше времени, необходимого для установления теплового равновесия с окружающими телами.

Работа при адиабатном процессе совершается за счет изменения внутренней энергии выражение для работы при адиабатном процессе:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (2.60)$$

При адиабатном расширении газа работа совершается за счет уменьшения его внутренней энергии  $dU = -\delta A$  и температура газа понижается; при адиабатном сжатии внутренняя энергия газа увеличивается, и его температура повышается.

Поскольку при адиабатном сжатии температура газа повышается, то давление газа растет быстрее, чем при изотермическом сжатии. Понижение температуры газа при адиабатном расширении приводит к тому, что давление газа убывает быстрее, чем при изотермическом расширении.

### 2.2.9 Круговые процессы (циклы)

Если система из состояния 1 переводится в состояние 2, а затем через другие промежуточные состояния возвращается в состояние А, то совершается круговой процесс или цикл. На диаграмме процессов цикл изображается замкнутой кривой (рисунок 2.14).

Круговые процессы лежат в основе всех тепловых установок: двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин, тепловых и холодильных машин и т.п. Поэтому изучение свойств различных круговых процессов является одной из важнейших задач физики. Мы ограничимся установлением лишь некоторых общих закономерностей таких процессов. Рассмотрим произвольный круговой процесс  $1a2b$  совершаемый идеальным газом (рис. 2.14).

Его можно разбить на два процесса – расширение из состояния 1 в состояние 2 ( $1a2$ ) и сжатие из состояния 2 в состояние 1 ( $2b1$ ). При расширении газ совершает положительную работу  $A_1$ , которая измеряется площадью  $V_11a2V_2$ . Работа газа при сжатии  $A_2$  отрицательна и определяется площадью  $V_11b2V_2$ . Из чертежа видно, что  $A_1 > A_2$ . Поэтому в целом за цикл газ совершает положительную работу  $A = A_1 - A_2$ .

Эта работа измеряется площадью замкнутой кривой  $1a2b$ .

Различают *прямой цикл*, или цикл тепловой машины (рис. 2.14 а), и *обратный цикл*, или цикл холодильной машины (рис. 4.14 б). При прямом цикле рабочее вещество получает от нагревателя теплоту  $Q_1$  и расширяясь совершает положительную работу  $A_1$ . Согласно первому началу термодинамики

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1 \quad (2.61)$$

При сжатии над рабочим веществом совершается работа  $A_2$  (газ совершает работу  $A_2$ ) и при этом оно отдает холодильнику количество теплоты  $Q_2$ . По первому началу термодинамики

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2 \quad (2.62)$$

Из уравнений (2.61) и (2.62), получим

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \quad (2.63)$$

Таким образом, тепловая машина совершила прямой круговой цикл, в результате которого нагреватель отдал теплоту  $Q_1$ , холодильник получил теплоту,  $Q_2$ .

Так как  $A_1 - A_2 > 0$ , то  $Q_1 - Q_2 > 0$  и  $Q_1 > Q_2$ . Теплота  $Q_1 - Q_2$  пошла на выполнение работы  $A = A_1 - A_2$ . В тепловой машине не вся получаемая извне теплота  $Q_1$  используется для совершения полезной работы. Поэтому тепловая машина характеризуется *коэффициентом полезного действия*.  $K.п.д.(\eta)$  - это отношение совершаемой за цикл работы  $A$  к получаемой за цикл теплоте  $Q_1$ :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.64)$$

При обратном цикле расширение производится при более низком давлении, чем сжатие. Работа газа при расширении  $A_1$  меньше, чем работа сжатия газа  $A_2$ . Т.к.  $A_1 < A_2$ , то  $A = A_1 - A_2 < 0$  и  $Q_1 < Q_2$ . Т.е. газ отдает больше теплоты, чем получает при расширении. Машины, работающие по обратному циклу, носят название холодильных машин. Процесс переноса теплоты от холодного тела к более горячему происходит за счет работы внешних сил ( $A_2 - A_1$ ).

### 2.2.10 Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. С точки зрения первого начала любой мыслимый процесс, не противоречащий закону сохранения и превращения энергии, может быть реализован в природе. Например, если имеются два тела, температуры которых различны, то первому началу термодинамики не противоречил бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с температурой более высокой. Единственным ограничением, налагаемым первым началом на этот процесс, является требование, чтобы количество теплоты, отданной одним телом, было равно количеству теплоты, полученной вторым. Однако в природе самопроизвольный переход теплоты от менее горячего тела к более горячему не наблюдается.

О направлении процессов, происходящих в действительности, позволяет судить второе начало термодинамики. Оно совместно с первым началом позволяет также установить множество точных, количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия.

Из формулы для к.п.д.  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$  видно, что к.п.д. тепловой ма-

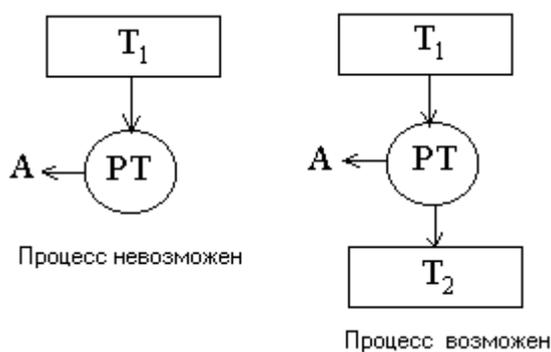


Рисунок 2.15

шины меньше единицы. Наилучшей была бы машина, с к.п.д. равным единице. Такая машина могла бы полностью превращать в работу всю полученную от некоторого тела теплоту, ничего не отдавая холодильнику. Машина с к.п.д. равным единице не противоречит первому началу термодинамики. Но многочисленные опыты показали невозможность создания подобной машины. К такому выводу впервые пришел Сади Карно в 1824 г. Он считается основоположником второго

начала термодинамики. Изучив условия работы тепловых машин, он доказал, что для производства работы тепловой машиной нужно не менее двух источников теплоты с различными температурами. В дальнейшем это детально было изучено Р.Клаузиусом (1850 г.), В.Кельвином (1852 г.) и Планком, которые дали свои формулировки второго начала термодинамики, устанавливающего направления течения и характер процессов, происходящих в природе.

Согласно Клаузиусу: *Теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому.*

Кельвин: *Невозможно построить тепловую машину, которая превращала бы в работу теплоту наиболее холодного из имеющихся в системе тел.*

Такой машиной могла бы быть машина, превращающая в работу теплоту воды в океане. Если путем отнятия теплоты и превращения ее в работу удалось бы понизить температуру всей океанской воды только на  $0,1^{\circ}$ , то можно было бы приводить в движение все машины и станки на земном шаре в течение 1500 лет. Такая машина была бы эквивалентна вечному двигателю, поэтому ее называют вечным двигателем второго рода.

Планк: *Невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было превращение теплоты в работу.*

Двигатель, имеющий к.п.д. 100 %, т.е. полностью превращающий в работу всю полученную извне теплоту, получил название вечного двигателя (перпетуум мобиле) второго рода. Поэтому другая формулировка второго начала термодинамики запрещает вечный двигатель второго рода: *невозможен перпетуум мобиле второго рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал от одного резервуара и превращал бы эту теплоту полностью в работу.*

### 2.2.11 Цикл Карно

Анализируя работу тепловых двигателей, Карно пришел к выводу, что наиболее выгодным процессом является обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, так как он характеризуется наибольшим коэффициентом полезного действия. Такой цикл получил название цикла Карно. Цикл Карно ограничен двумя изотермами ( $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$ ) и двумя адиабатами ( $2 \rightarrow 3$  и  $4 \rightarrow 1$ ) (рис. 2.16). Рассмотрим обратимый Цикл Карно, совершаемый идеальным газом.

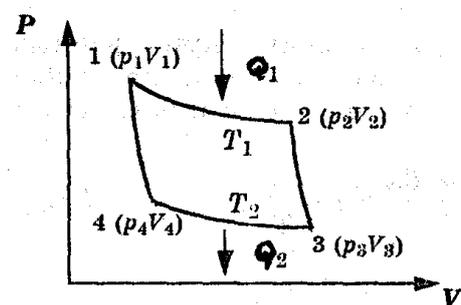
При изотермическом процессе ( $1 \rightarrow 2$ ) внутренняя энергия идеального газа остается постоянной. Поэтому работа  $A_{1,2}$ , совершаемая газом за счет полученного от нагревателя количества теплоты  $Q_1$ , равна:

$$A_{1,2} = Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2.65)

где  $m$  - масса идеального газа в машине.

Количество теплоты  $Q_2$ , отдаваемое холодильнику, равно работе  $A_{3,4}$ , затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4.



$$A_{3,4} = Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (2.66)$$

Рисунок 2.16

Покажем прежде всего, что такой процесс (из двух изотерм и двух адиабат) осуществим в виде замкнутого цикла.

Для этого напишем уравнение для адиабатного расширения газа от объема  $V_2$  до  $V_3$ , используя уравнение адиабаты

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

Напишем аналогичное уравнение для адиабатного сжатия газа от объема  $V_4$  до объема  $V_1$ :  $\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$

$$\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1},$$

откуда

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

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Это условие осуществимо, поэтому цикл Карно может существовать в виде замкнутого процесса.

Подсчитаем к.п.д. идеальной тепловой машины Карно.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (2.67)$$

Подставляя в эту формулу вместо  $Q_1$  и  $Q_2$  их значения, получаем

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Выразив в этой формуле  $\frac{V_3}{V_4}$  через  $\frac{V_2}{V_1}$  и сократив на  $\ln \frac{V_2}{V_1}$ , получим

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.68)$$

Таким образом, чем выше температура нагревателя и чем ниже температура холодильника тем выше к.п.д.

Формула (2.28) выражает коэффициент полезного действия идеального обратимого цикла Карно. Изменение объема рабочего тела в этом процессе проводилось обратимым путем, что обеспечивает максимум совершаемой при этом работы. Это значит, что были обеспечены наилучшие условия для использования тепловой энергии. Поэтому более высокий к.п.д., чем представленный формулой (2.68) принципиально получить нельзя. *Любая тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь к.п.д. больший, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника* (это утверждение называется первой теоремой Карно). Из формулы (2.68) видно, что коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от свойства рабочего тела и устройства тепловой машины. Следовательно, мы приходим к утверждению, что *коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т.е. при одних и тех температурах нагревателя и холодильника) одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника*. Это утверждение носит название *второй теоремы Карно*.

Любой реальный процесс является необратимым. Необратимый процесс, как известно, графически изобразить нельзя. Но его можно заменить эквивалентным ему обратимым процессом, таким образом, что  $A = A_{\text{необр}}$ ,  $Q = Q_{\text{необр}}$ . Рассмотрим необратимый цикл Карно, совершаемый рабочим телом, которое обменивается теплотой с двумя телами (нагревателем и холодильником) с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Пусть необратимость обусловлена тем, что теплообмен между рабочим телом и нагревателем, рабочим телом и холодильником, происходит при конечной разности температур. Чтобы получить теплоту от нагревателя температура рабочего тела должна быть ниже температуры нагревателя на  $\Delta T_1$ . Чтобы теплота была передана от рабочего тела холодильнику, температура рабочего тела должна быть выше температуры холодильника на  $\Delta T_2$ . Тогда для необратимого цикла формула (2.68) примет вид:

$$\eta_{\text{необр}} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.69)$$

Таким образом, коэффициент полезного действия необратимого цикла Карно меньше, чем для обратимого цикла:

$$\eta_{\text{необр}} < \eta.$$

Можно показать, что если рассматривать *произвольный обратимый процесс* (не цикл Карно), а тем более *произвольный необратимый процесс* то у них коэффициент полезного действия меньше, чем у обратимого цикла Карно.

Таким образом, для любого кругового процесса

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.70)$$

Знак “=” имеет место для обратимого цикла Карно, а “<” для всех других циклов. Формула (2.70) является одним из математических выражений второго начала термодинамики. Из формулы (2.70) следует:

$$Q_2 \geq \frac{T_2}{T_1} Q_1,$$

таким образом рассмотрение цикла Карно позволяет установить количественный критерий для теплоты  $Q_2$ , меньше которого не может быть потеряно (передано холодильнику), чтобы при любом рабочем цикле получить работу  $A$  за счет тепла  $Q_1 - Q_2$  взятого от нагревателя.

### 2.2.12 Энтропия

В первом начале термодинамики фигурирует одна функция состояния - внутренняя энергия. Второе начало термодинамики позволяет рассмотреть другие, важные для практики, однозначные функции состояния – энтропию и свободную энергию.

Существуют различные способы введения понятия энтропии. Один из способов – через понятие *приведенное количество теплоты*. Отношение количества теплоты  $Q$ , полученной или отданной системой (телом) при изотермическом процессе к температуре  $T$  этого процесса называется *приведенным количеством теплоты*:

$$Q^* = \frac{Q}{T}.$$

При нагревании тела  $Q^* > 0$ , при охлаждении  $Q^* < 0$ . Если теплота сообщается телу при произвольных процессах, то этот процесс можно разбить на бесконечно малые участки так, чтобы изменением температуры тела в пределах каждого из них можно было пренебречь. Приведенное количество теплоты, сообщенное телу на бесконечно малом участке процесса, будет равно  $\frac{\delta Q}{T}$ . Для всего процесса

$$Q_{12}^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Подсчитаем приведенное количество теплоты, сообщаемое рабочему телу в обратимом цикле Карно (см. рис. 2.16):

$$Q^* = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.71)$$

Первый и третий интегралы относятся к изотермическим процессам, происходящим при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. Второй и четвертый интеграл относятся к адиабатическим процессам, при которых  $\delta Q = 0$ . Поэтому получим:

$$Q^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad (2.72)$$

Для обратимого цикла Карно  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ , следовательно

$$Q^* = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.73)$$

Таким образом, приведенное количество теплоты, сообщаемое рабочему телу в обратимом цикле Карно равно нулю. Можно показать, что этот результат справедлив для любого обратимого кругового процесса.

$$Q^* = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2.74)$$

Формула (2.74) свидетельствует о том, что этот интеграл выражает изменение некоторой функции состояния тела, названной Клаузиусом энтропией тела и обозначаемой  $S$ :

$$dS = \frac{\delta Q}{T};$$

$$Q^* = \oint dS = 0 \quad (2.75)$$

Размерность энтропии Дж/К.  $dS$  является полным дифференциалом.

Свойства энтропии.

1) Энтропия – функция состояния, как и энергия. В данном состоянии она приобретает одно, вполне определенное значение, не зависящее от того, как система пришла в это состояние. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 будем иметь:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.76)$$

Следует отметить, что формула (2.76) определяет энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. оставляет начало отсчета энтропии произвольным.

Абсолютное значение энтропии можно определить с помощью третьего начала термодинамики, теоремы Нернста: *При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.*

Основываясь на теореме Нернста принимают, что  $S=0$  при  $T=0$ .

2) Энтропия системы тел равна сумме энтропий всех тел, входящих в систему.

3) Знак  $dS$  определяется знаком  $\delta Q$ . Если  $\delta Q > 0$ , система получает теплоту и изменение энтропии  $dS > 0$ , т.е. энтропия возрастает. Если  $\delta Q < 0$ , то  $dS < 0$  и энтропия системы убывает.

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

5) Если система совершает необратимый процесс, то её энтропия возрастает. Действительно, для необратимых циклов

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{-Q_2}{Q_1} < \frac{-T_2}{T_1},$$

отсюда  $\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}$ , тогда  $\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$ , таким образом  $\Delta S > 0$  и энтропия возрастает.

В термодинамике доказывается, что полученные нами выводы можно обобщить на любую замкнутую систему, совершающую произвольный круговой процесс: *Энтропия изолированной системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать.*

$$\Delta S \geq 0. \quad (2.77)$$

Для бесконечно малого изменения состояния системы

$$dS \geq 0 \quad (2.78)$$

Выражения (2.77) и (2.78) указывают направление протекания процесса и служат ещё одной математической формулировкой второго начала термодинамики.

Следует отметить, что необязательно, чтобы возрастала энтропия каждого из тел, участвующих в процессе. Увеличивается общая сумма энтропий тел, в которых процесс вызвал изменения.

### 2.2.13 Энтропия и вероятность. Статистический смысл второго начала термодинамики

В математике используется понятие математической вероятности события: под которым, понимается предел отношения числа  $n$  появлений ожидаемого события к числу опытов  $N$  при неограниченном возрастании этого числа:

$$\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N},$$

Очевидно, что математическая вероятность - это дробное число, лишь в предельном случае вполне достоверного события равное единице.

В термодинамике мы встречаемся с не менее важным понятием - термодинамической вероятности. Под термодинамической вероятностью понимают число микросостояний, или, как говорят, микрораспределений, которыми может осуществляться рассматриваемое макрораспределение.

Поясним это на примере. Пусть имеется сосуд, разделенный хотя бы мысленно на ряд отсеков. В сосуде находится  $n$  частиц, например, молекул, которые могут хаотически перемещаться и, располагаясь тем или иным образом в отсеках сосуда, создавать определенные макрораспределения. Пусть сосуд состоит из трех отсеков (рис. 2.17) и в нем находится шесть частиц.

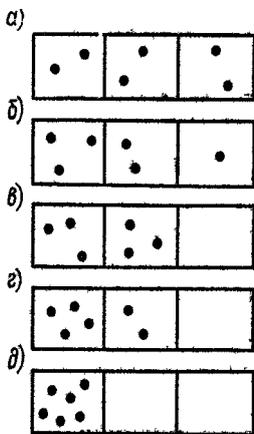


Рисунок 2.17

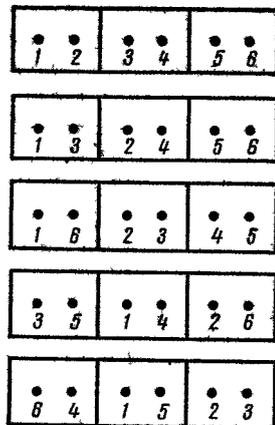


Рисунок 2.18

На рис. 2.17 показаны различные микрораспределения шести частиц по трем состояниям.

Если каждой из шести частиц приписать номер, то любое макрораспределение, например распределение  $a$ , может быть осуществлено рядом микрораспределений. Изобразим некоторые возможные сочетания частиц (микрораспределения), дающие макрораспределение  $a$  (рис. 2.18). Все изображенные на рис.2.18 микрораспределения дают одно макросостояние  $a$ , так

как оно определяется лишь числом частиц в каждом отсеке, а не номерами частиц. Последние определяют лишь возможные микросостояния. Подсчитаем число микросостояний, дающих данное макросостояние, т. е. его термодинамическую вероятность. Рассмотрим сначала более простой случай, чем изображенный на рисунках 2.17 и 2.18. Возьмем две частицы, размещаемые в двух отсеках по одной частице. Способов такого размещения может быть только два. Три частицы в двух отсеках (в одном две, в другом — одна) можно разместить шестью способами (рис. 2.19).

Также можно показать, что четыре частицы в двух отсеках можно переставлять 24 способами и т. д. Но  $24 = 4!$ ,  $6 = 3!$ ,  $2 = 2!$  В распределении, показанном на рис. 19, микрораспределения *a* и *e*, так же как *б* и *д*, *в* и *г*, одинаковы, так как правый и левый отсеки ничем принципиально не отличаются, поэтому число микрораспределений, изображенных на рис. 2.19, надо сократить вдвое, что даст три распределения.

В теоретической физике доказывается, что число микрораспределений  $N$  частиц по  $n$  состояниям (например,  $N$  частиц в  $n$  отсеках), т. е. термодинамическая вероятность, выражается формулой:

$$W_T = \frac{N!}{N_1 N_2 \cdots N_n} \quad (2.79)$$

где  $N_1$  - число частиц в первом состоянии (первом отсеке),  $N_2$  - число частиц во втором состоянии и т. д. Применение формулы (2.79) к рассмотренному примеру трех частиц в двух отсеках дает

$$W_T = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3$$

Четыре частицы в двух отсеках по две частицы можно распределить 6 способами;

$$W_T = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6$$

Если эти же четыре частицы размещать по 3 и 1 в отсеке, то

$$W_T = \frac{4!}{3! \cdot 1!} = 4$$

Вычислим термодинамические вероятности микросостояний *a*, *б*, *в*, *г*, *д*, приведенных на рис. 2.17:

$$W_T = \frac{6!}{2! \cdot 2! \cdot 2!} = 90 \quad (\text{для } a);$$

$$W_T = \frac{6!}{3! \cdot 2! \cdot 1!} = 60 \quad (\text{для } б);$$

$$W_T = \frac{6!}{3! \cdot 3! \cdot 0!} = 20 \quad (\text{для } в);$$

$$W_T = \frac{6!}{6! \cdot 0! \cdot 0!} = 1 \quad (\text{для } д)$$

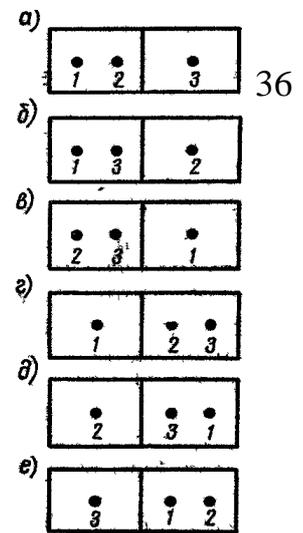


Рисунок 2.19

Таким образом, *наибольшая термодинамическая вероятность у равномерного распределения, оно может осуществляться наибольшим числом способов.*

Процессы, изучаемые термодинамикой, рассматриваются и статистической физикой. Это рассмотрение приводит к другим результатам, чем те, к которым приходит термодинамика. *Процессы, невозможные по второму закону, например, переход теплоты от холодного тела к нагретому, в статистической физике являются не невозможными, а только очень мало вероятными.*

Больцман постулировал, что энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния

$$S = k \ln W, \quad (2.80)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $W$  – термодинамическая вероятность. ( $S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$ )

Отсюда видно, что все процессы протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния.

Второй закон термодинамики является законом статистическим. Возможны процессы в изолированной системе, приводящие не к увеличению, а к уменьшению энтропии не только для явлений микромира, но и для обычных макроскопических явлений; правда, вероятность таких процессов в наших земных условиях ничтожно мала. Случайные отклонения от какого-либо закона называются *флуктуациями*.

*Теорема Нернста*: При приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия системы также стремится к нулю, независимо от того, какие значения принимают при этом все параметры, характеризующие состояние системы.

### 2.2.14 Гипотеза о «тепловой смерти» вселенной.

Второе начало термодинамики не является универсальным законом. С точки зрения кинетической теории увеличение энтропии есть лишь наиболее вероятный, но отнюдь не обязательный путь развития системы. Это статистический закон, отклонение от которого вполне возможно.

Самопроизвольное уменьшение энтропии макроскопической системы не является невозможным, но весьма маловероятно. Чем большую совокупность частиц содержит данная система, тем менее вероятны отклонения от статистических закономерностей. Для систем из небольшого числа частиц процессы, связанные с убыванием энтропии, могут наблюдаться. Наглядным примером процесса, при котором энтропия уменьшается, может служить броуновское движение.

Второе начало термодинамики отражает определенную направленность тепловых процессов. Наблюдения за явлениями природы показывают, что механическая энергия и другие высокоценные виды энергии постепенно превра-

щаются во внутреннюю энергию, и она при этом все более и более утрачивает способность к превращению в другие виды энергии.

Обобщая эту закономерность на всю природу в целом, физики-идеалисты выдвинули гипотезу о неизбежности наступления такого состояния во Вселенной, когда все формы энергии превратятся во внутреннюю (тепловую) энергию, и температуры всех тел сравняются, т.е. наступит "тепловая смерть" Вселенной.

Они неоправданно распространили второе начало термодинамики, установленное для замкнутых земных систем, на всю безграничную Вселенную.

Дальнейшее развитие статистической физики подтвердило, что проблема "тепловой смерти" Вселенной является чисто мнимой.

Итак, второе начало термодинамики можно применять к системам с большим числом степеней свободы и почти изолированным. Судить же о развитии Вселенной с точки зрения второго начала термодинамики нельзя, так как при этом мы выходим за границы его применимости.

## 2.3 Реальные газы

### 2.3.1 Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними. Так, в  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях содержится  $2,68 \cdot 10^{25}$  молекул, занимающих объем примерно  $10^{-4} \text{ м}^3$  (радиус молекулы примерно  $10^{-10} \text{ м}$ ), которым по сравнению с объемом газа ( $1 \text{ м}^3$ ) можно пренебречь. При давлении 500 МПа ( $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ ) объем молекул составит уже половину всего объема газа. Таким образом, при высоких давлениях и низких температурах указанная модель идеального газа непригодна.

При рассмотрении *реальных газов* — газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать силы межмолекулярного взаимодействия. Они проявляются на расстояниях  $< 10^{-9} \text{ м}$  и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называются короткодействующими.

В XX в., по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания. На рисунке 2.20 приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами. На очень малых расстояниях преобладают силы от-

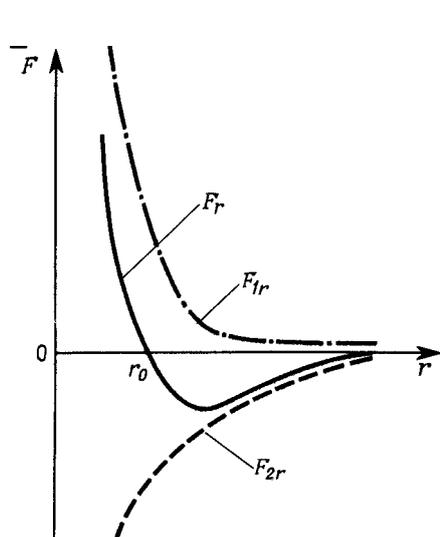


Рисунок 2.20

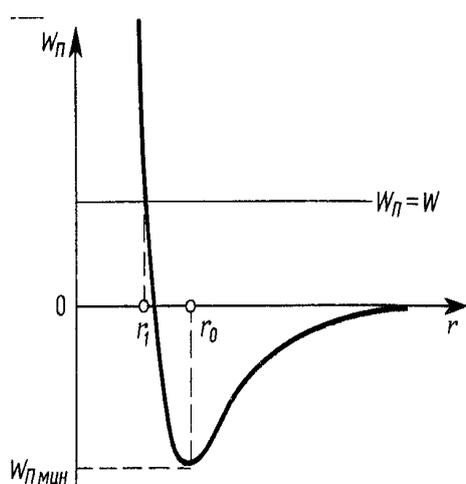


Рисунок 2.21

талкивания  $\vec{F}_1$ , которые считаются положительными, а на больших — силы взаимного притяжения  $\vec{F}_2$  — которые считаются отрицательными,  $\vec{F}_r$  — их результирующая, причем

$$\vec{F}_1 = F_{1r} \frac{\vec{r}}{r}, \quad \vec{F}_2 = F_{2r} \frac{\vec{r}}{r}$$

где  $\vec{r}$  — радиус вектор, проведенный в точку нахождения рассматриваемой молекулы из той точки, в которой находится другая молекула. Проекции  $F_{1r}$  и  $F_{2r}$  сил  $\vec{F}_1$  и  $\vec{F}_2$  на направление вектора  $\vec{r}$  зависят от расстояния между взаимодействующими молекулами. Примерный характер этой зависимости показан на рис. 2.20. На расстоянии  $r = r_0$  результирующая сила  $F_r = 0$ . Расстояние  $r_0$  соответствует равному расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При  $r < r_0$  преобладают силы отталкивания ( $F_r > 0$ ), при  $r > r_0$  — силы притяжения ( $F_r < 0$ ). На расстояниях  $> 10^{-9}$  м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют.

Рассмотрим взаимную потенциальную энергию  $W_n$  двух молекул. Её можно найти следующим образом. Подсчитаем элементарную работу  $\delta A$ , совершаемую результирующей силой  $F_r$  межмолекулярного взаимодействия:

$$\delta A = F_r dr. \quad (2.81)$$

С другой стороны, эта работа совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул:

$$\delta A = -dW_n \quad (2.82)$$

соответствующей тому значению  $r$ , для которого нужно найти  $W_n$ . Из уравнений (2.81) и (2.82) следует

$$dW_n = -F_r dr. \quad (2.83)$$

Интегрируя выражение (2.83) по  $r$  от  $r$  до  $\infty$ , получим:

$$\int_{W_n(r)}^{W_n(\infty)} dW_n = - \int_r^{\infty} F_r dr$$

$$W_n(r) - W_n(\infty) = \int_r^{\infty} F_r dr$$

На бесконечно большом расстоянии друг от друга молекулы не взаимодействуют. Поэтому взаимную потенциальную энергию  $W_n(\infty)$  двух бесконечно удаленных друг от друга молекул удобно принять равной нулю. Окончательно,

$$W_n = \int_r^{\infty} F_r dr \quad (2.84)$$

Интеграл, стоящий справа, можно найти графически, если задана зависимость силы  $F_r$  от  $r$  (рис. 2.20). Он пропорционален площади, ограниченной кривой  $F_r = F_r(r)$ , осью  $r$  и вертикалью ( $r = \text{const}$ ),

При сближении молекул до расстояния  $r_0$  их взаимная потенциальная энергия уменьшается, а кинетическая соответственно увеличивается. Это происходит за счет положительной работы, совершаемой результирующей силой взаимного притяжения молекул (при  $r > r_0$   $F_r < 0$ ). Дальнейшее уменьшение расстояния между молекулами сопряжено с совершением ими работы против результирующей силы  $\vec{F}$  взаимного отталкивания молекул (при  $r < r_0$ ,  $F_r > 0$ ). Соответственно взаимная потенциальная энергия молекул начинает расти с уменьшением  $r$ . Характер зависимости  $W_n$  от  $r$  показан на рисунке 2.21.

Если молекулы находятся достаточно далеко друг от друга, то их взаимная потенциальная энергия равна нулю, а полная энергия  $W$  этой консервативной системы равна их кинетической энергии  $W_k$ . К моменту максимального сближения молекул ( $r = r_l$ ) вся их кинетическая энергия оказывается полностью израсходованной на совершение работы против сил отталкивания [ $W_k(r_l) = 0$ ], а их взаимная потенциальная энергия  $W_n(r_l) = 0$ . При прочих равных условиях расстояние  $r_l$  тем меньше, чем выше температура газа. Однако зависимость  $W_n$  от  $r$  в области положительных значений  $W_n$  настолько «крутая», что даже значительные изменения температуры газа приводят к сравнительно небольшим изменениям величины  $r_l$ . Поэтому в первом приближении можно считать, что  $r_l$  зависит только от химической природы газа и представляет собой не что иное, как эффективный диаметр  $d$  молекул. Из сказанного ясно, что возможность представления молекул газа в виде твердых шариков диаметра  $d$  связана с

очень быстрым увеличением сил взаимного отталкивания молекул реального газа при уменьшении расстояния между ними.

### 2.3.2 Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Учет конечных размеров молекул и сил притяжения между ними позволяет ввести поправки в уравнение Клапейрона—Менделеева и получить, таким образом, уравнение состояния реальных газов. Для учета собственного объема молекул надо из объема  $V$  занятого газом, вычесть некоторую величину  $b$  пропорциональную собственному объему молекул. Это первая поправка.

Вторая поправка, которую надо ввести в уравнение состояния,— это поправка на взаимное притяжение молекул, создающее - некоторое дополнительное давление  $p'$ . Тогда уравнение состояния примет вид

$$(p + p')(V - b) = RT \quad (2.85)$$

Это уравнение носит название уравнения Ван-дер-Ваальса и является одним из многочисленных уравнений состояния реальных газов.

Рассчитаем величину поправок  $p'$  и  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса.

При сжатии газа обратно пропорционально давлению уменьшается не весь объем, а объем свободного пространства между молекулами, в формулу Клапейрона-Менделеева вместо  $V$  следует ввести  $(V-b)$ , где  $b$  – объем несжимаемой части газа. По вычислениям Ван-дер-Ваальса,  $b$  приблизительно равно учетверенному объему всех молекул.

Центры молекул не могут сблизиться больше, чем на расстояние, равное их удвоенному эффективному радиусу ( $2r$ ), т.е. проникнуть в пространство, соответствующее объему шара радиуса  $2r$ . Объем такого шара равен  $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ , т.е. восьмикратному объему одной молекулы. Следовательно, каждой из двух выделенных молекул соответствует объем несжимаемого пространства, равный учетверенному объему одной молекулы.

Силы притяжения молекул газа друг к другу как бы помогают силам внешнего давления сжимать газ. Следовательно, в формуле Клапейрона-Менделеева вместо внешнего давления на газ  $p$  необходимо ввести сумму внешнего и молекулярного давлений  $(p + p')$ , где  $p'$  – молекулярное давление. По вычислениям Ван-дер-Ваальса, молекулярное давление обратно пропорционально квадрату объема газа, т.е.  $p' = a/V^2$ , где  $a$  – некоторый коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа. Введя эти поправки, получим уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа (уравнение состояния реальных газов):

$$(p + a/V_{\mu}^2)(V_{\mu} - b) = RT \quad (2.86)$$

Для произвольного количества вещества  $\nu = m/\mu$  с учетом того, что

$V = \nu V_\mu$ , уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид:

$$(p + \nu^2 a/V^2) (V/\nu - b) = RT \quad (2.87)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса дает гораздо лучшее согласие с опытом, чем уравнение Клапейрона-Менделеева. Так, для 1 моля азота при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1000 атм произведение  $pV = RT$  вырастает в два с лишним раза по сравнению с его значением при давлении в одну атмосферу. Если же произвести подсчет по уравнению Ван-дер-Ваальса, то разница значений  $RT$  при 1 и 1000 атм не превышает нескольких процентов.

### 2.3.3 График уравнения Ван-дер-Ваальса

Кривая уравнения Ван-дер-Ваальса при невысоких температурах имеет вид, показанный на рисунке 2.22. Правая часть участка *об* весьма близка к изо-терме закона Бойля— Мариотта. Действительно, при большом объеме газа обе поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса невелики и левая часть уравнения близка к значению  $pV$ .

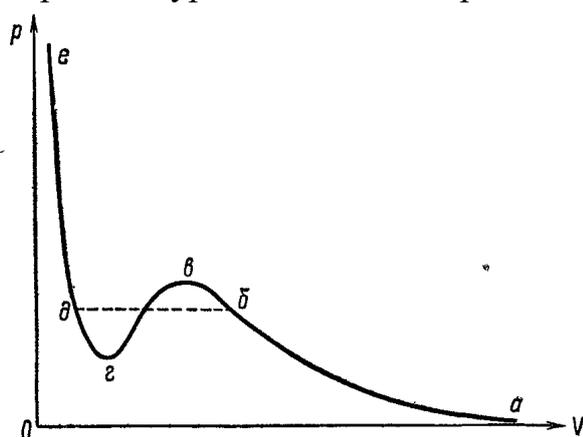


Рисунок 2.22

По мере уменьшения объема поправки начинают играть заметную роль. При некотором объеме, которому соответствует точка *б* на графике, газ при обычных условиях начинает конденсироваться, образуется двухфазная система жидкость — насыщающий пар. Давление насыщающих паров зависит только от температуры, поэтому пока весь пар не превратится в жидкость, давление изменяться не будет, процесс конденсация изобразится изобарой — прямой *бд*, параллельной

оси абсцисс. Точка *д* изображает окончание процесса конденсации: весь насыщающий пар превратился в жидкость. Дальнейшее очень незначительное уменьшение объема жидкости может быть получено лишь значительным увеличением давления, поэтому линия *де*, изображающая жидкое состояние, идет круто вверх. Точки прямой *бд*, за исключением точки пересечения ее с кривой *вz*, не описываются уравнением Ван-дер-Ваальса. Кривая *бвzд* изображает малоустойчивые или вовсе неустойчивые состояния вещества. При изотермическом расширении точки *д* и *б* соответствуют началу и концу кипения. Точка *д* соответствует кипящей жидкости, точка *б* — сухому насыщенному пару. Смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, которая существует в любой точке участка *д б*, называется влажным паром.

### 2.3.4 Реальные и критические изотермы

На рис. 2.23 приведены экспериментальные изотермы реального газа. Они отличаются от изотерм Ван-дер-Ваальса (см. рисунок 2.22). Последние при низких температурах имеют минимумы (точка  $z$ ) и максимумы (точка  $в$ ). При некоторой (критической) температуре  $T_{кр}$  на изотерме имеется только точка перегиба  $K$ . При высоких температурах ( $T > T_{кр}$ ) изотермы Ван-дер-Ваальса похожи на изотермы идеального газа. На экспериментальных изотермах отсутствуют "волнообразные" участки. Вместо них у реальных изотерм имеется прямолинейный горизонтальный участок. Рассмотрим более подробно изотермы при  $T_4$  (см. рис. 2.23). Участок  $a-в$  изотермы Ван-дер-Ваальса и участок 1-2 реальной изотермы практически одинаковы. Это состояние ненасыщенного пара. Изотермы Ван-дер-Ваальса и реальные ведут себя различным образом в области расслоения на две фазы. Расслоение на две фазы объясняется неустойчивостью однородных состояний, отвечающих завитку  $бвгд$  (см.рис. 20). Состояния, соответствующие участкам  $бв$  и  $гд$ , при известных условиях могут осуществляться. Однако эти состояния неустойчивы. Достаточно на участке  $бв$  попадания в пар пылинки, чтобы все вещество распалось на две фазы и перешло в состояние, изображаемое прямой 2-6 на рис. 2.23. Подобное состояние называется метастабильным. Вещество в состоянии  $гд$  называется пересыщенным паром.

На рис. 2.23 приведены изотермы для нескольких значений температуры. Из рисунков видно, что волнообразный участок 2-6 теоретической изотермы (рис. 2.23) и горизонтальный участок экспериментальных изотерм (рис. 2.23) сокращаются с повышением температуры и при критической температуре  $T_{кр}$  стягиваются в точку. При критической температуре полностью исчезает всякое различие между жидкостью и паром. Точка  $K$  называется критической точкой. **Критическая температура**  $T_{кр}$  — это такая температура, выше которой газ нельзя превратить в жидкость никаким давлением, а ниже которой газ можно превратить в жидкость при некотором давлении, тем меньшем, чем ниже температура. Объем  $V_{кр}$  и давление  $p_{кр}$ , соответствующие критическому состоянию, называются критическими величинами. Из рис. 2.23 видно, что давление насыщенного пара растет с температурой (точка 2 на каждой кривой), достигая при критической температуре значения  $p_{кр}$ . При температурах выше критической понятие насыщенного пара теряет смысл.

Если провести линию через точки 2 и 6 соответственно на каждой изотерме (рис. 2.23), получается колоколообразная кривая. Она ограничивает область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и участок критической изотермы (рис.2.24, лежащий слева от точки -  $K$ , делит диаграмму  $(p, V)$  на три области.

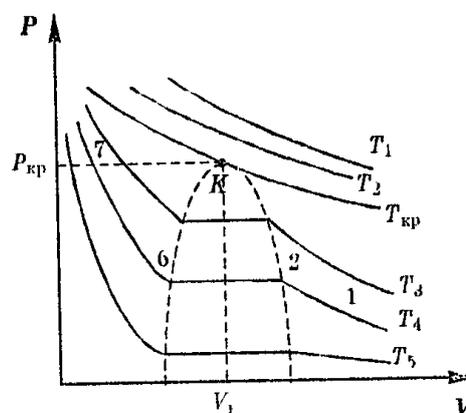
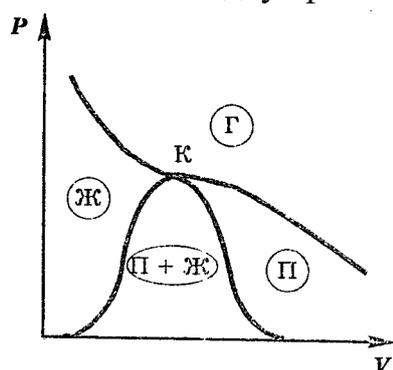


Рисунок 2.23

Область Ж — область однородных жидких состояний вещества. Область П + Ж — это область двухфазных состояний. Область Г — область однородного газообразного вещества. В последней можно выделить



участок П, который называется областью пара. Вещество, находящееся в таком состоянии, при изотермическом сжатии превращается в жидкость. Решение уравнения (2.87) дает

$$V_{кр} = 3b; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{кр} = \frac{8a}{27bR}. \quad (2.88)$$

Рисунок 2.24

Таким образом, зная константы Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$ , можно найти соответствующие критической точке величины коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса и универсальную газовую постоянную  $R$ :

$$\begin{aligned} p_{кр} &= \frac{a}{27b^2} \\ V_{кр} &= 3b \\ T_{кр} &= \frac{8a}{27bR} \end{aligned} \quad (2.89)$$

Из уравнения для критических величин вытекает, что

$$p_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} RT_{кр} \quad (2.90)$$

в то время как, согласно уравнению состояния идеального газа, должно было бы выполняться равенство:

$$p_{кр} V_{кр} = R T_{кр} \quad (2.91)$$

### 2.3.5 Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия идеального газа — энергия хаотического движения микрочастиц системы. Для 1 моля идеального газа

$$U = \frac{i}{2} RT.$$

Для реального газа необходимо учитывать силы взаимодействия молекул. Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии молекул и потенциальной энергии их взаимодействия.

$$U_{\text{реальн.газа}} = E_k + E_p \quad (2.92)$$

Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению добавочного молекулярного давления  $p' = \frac{a}{V^2}$ .

Работа, затрачиваемая на преодоление сил притяжения  $\delta A = dE_p$ . Для 1 моля

$$E_p = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + \text{const.}$$

При  $V \rightarrow \infty$ ,  $E_p = 0$ , т.е.  $\text{const} = 0$ . Таким образом, для 1 моля реального газа

$$U_{p.z.} = \frac{i}{2} RT - \frac{a}{V}.$$

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (т.е.  $\delta Q = 0$ ) и не совершается работа внешними силами (расширение газа в вакуум,  $\delta A = 0$ ), то полная внутренняя энергия остается постоянной:

$$\begin{aligned} C_{\mu V} T_1 - \frac{a}{V_1} &= C_{\mu V} T_2 - \frac{a}{V_2}, \\ \Delta T = T_2 - T_1 &= \frac{a}{C_{\mu V}} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \end{aligned} \quad (2.93)$$

Так как  $V_2 > V_1$ , то разность в скобках отрицательна, т.е. при расширении газа в пустоту он охлаждается. При адиабатическом сжатии реальный газ нагревается.

### 2.3.6 Фазовые переходы

**Фазы** — это совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Различными фазами являются различные агрегатные состояния вещества — твердое, жидкое и газообразное. Если в воде находится лед, то система состоит из трех фаз: льда, воды и паров воды в воздухе. Понятие фаз является более широким, чем понятие об агрегатных состояниях; различные фазы могут существовать в пределах одного и того же агрегатного состояния. Говоря о твердом состоянии как об особой фазе вещества (отличной от жидкой фазы), мы имеем в виду лишь твердое кристаллическое состояние. Аморфное твердое тело превращается при нагревании в жидкость путем постепенного размягчения, без скачка. Переход из одной фазы в другую происходит (при заданном давлении) всегда при строго определенной температуре. Температура фазового перехода это температура, при которой имеет место тепловое равно-

весие между двумя фазами. В отсутствии внешних воздействий (в том числе подвода внешнего тепла) две фазы при этой температуре сосуществуют неограниченно долго. Напротив, при температурах выше или ниже точки перехода может существовать лишь одна – та или другая фаза. При изменении давления изменяется и температура фазового перехода. Если две или больше различных фаз вещества при данной температуре и давлении существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом, и если при этом масса одной из фаз не растет за счет другой, то говорят о фазовом равновесии. Переход вещества из одного состояния (фазы) в другое называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*.

При определенных условиях фазы могут находиться в равновесии друг с другом. Состояния равновесия двух фаз изобразятся на диаграмме  $(p, T)$  линией  $P = f(T)$ . Три фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме  $(p, T)$  соответствует точка, называемая *тройной точкой*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.

Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением

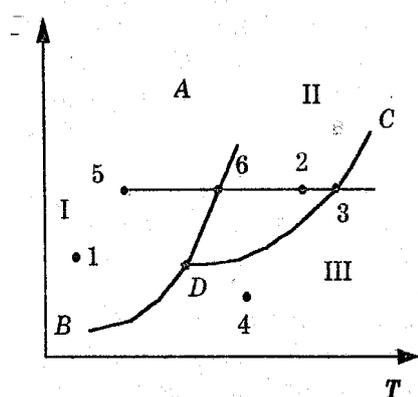


Рисунок 2.25

или выделением некоторого количества теплоты, которую называют скрытой теплотой перехода. Такие фазовые переходы — это переходы первого рода. Фазовые переходы, которые не связаны с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются переходами второго рода (например, некоторые переходы из одной кристаллической модификации в другую). На рис.2.25 изображена примерная диаграмма состояний некоторого вещества. Линиями  $AD$  (кривая плавления),  $BD$  (кривая сублимации),  $DC$  (кривая испарения) поле диаграммы разделяется на три области, соответствующие условиям существования твердой I, жидкой II и газообразной III фаз. Точка  $D$  называется тройной точкой. Она соответствует условиям существования всех трех фаз вещества. По фазовой диаграмме легко определить, в каком состоянии находится данное вещество при заданных условиях ( $p$  и  $T$ ). Например, при условиях, соответствующих точке 2, вещество находится в жидком состоянии, при условиях, соответствующих точке 3, вещество находится одновременно в жидком и газообразном состояниях.

На диаграмме удобно изображать также процессы изменения состояния вещества. Проследим изобарическое ( $p = \text{const}$ ) нагревание вещества, находящегося в твердом состоянии — точка 5. При температуре, соответствующей точке 6, тело начинает плавиться, при температуре, соответствующей точке 3, — испаряться. При дальнейшем повышении температуры целиком переходит в газообразное состояние.

На диаграмме удобно изображать также процессы изменения состояния вещества. Проследим изобарическое ( $p = \text{const}$ ) нагревание вещества, находящегося в твердом состоянии — точка 5. При температуре, соответствующей точке 6, тело начинает плавиться, при температуре, соответствующей точке 3, — испаряться. При дальнейшем повышении температуры целиком переходит в газообразное состояние.

Фазовые превращения вещества служат ярким примером проявления закона перехода количественных изменений в качественные.

### 2.3.7 Испарение и кипение

*Фазовые переходы первого рода*— это процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и т. д. *Процессы фазовых переходов первого рода характеризуются тем, что при их осуществлении поглощается или выделяется теплота.*

Если взять твердое тело, например лед, то для того чтобы лед превратить в воду, необходимо затратить при нормальном давлении 335 дж на каждый грамм льда. Чтобы испарить один грамм воды при температуре кипения 100° С при нормальном давлении 760 мм рт. ст., требуется затратить 2260 дж. Это теплоты плавления и испарения.

При обратном процессе, при переходе пара в воду или воды в лед, эти теплоты выделяются.

Рассмотрим процесс перехода из жидкой фазы в газообразную — процесс испарения, в частности процесс кипения. Процесс испарения заключается в том, что молекулы жидкости, обладающие наибольшей кинетической энергией, выходят через поверхность жидкости наружу, преодолев силы молекулярного притяжения. Чтобы такие молекулы могли проникнуть через поверхностный слой, кинетическая энергия молекулы  $w_0 = \frac{3}{2}kT$  должна быть больше чем работа, которая совершается против сил молекулярного притяжения. Силу молекулярного притяжения приходится преодолевать не только в пределах поверхностного слоя толщиной  $r$ , но и на некотором расстоянии от поверхности жидкости, потому что когда молекула уже вышла за поверхностный слой, то на нее продолжают действовать молекулы жидкости. Они продолжают притягивать ее, пока молекула не отдалится на такое расстояние, на котором силы притяжения достаточно ослабевают. Можно показать, что действие этих сил сказывается на расстоянии, равном радиусу сферы действия молекулярных сил, и можно считать, что молекула должна преодолевать поверхностный слой удвоенной толщины  $2r$ . Поэтому кинетическая энергия должна быть больше, чем  $2rf$ , где  $r$  — радиус сферы молекулярных сил, а  $f$  — средняя величина силы притяжения, действующего на молекулу. Молекулярное давление, очень большая величина. Для воды оно порядка 11 000 атм. Следовательно, молекула должна обладать весьма большой кинетической энергией для того, чтобы она могла выйти на поверхность. В первую очередь на поверхность могут выйти те молекулы, которые обладают наибольшей энергией, наиболее «нагретые» молекулы. В результате этого средняя энергия оставшихся молекул уменьшается, и процесс испарения будет сопровождаться охлаждением. Это охлаждение определяет теплоту испарения.

Одновременно происходит и противоположный процесс. Некоторые молекулы пара из воздуха проникают обратно в жидкость, происходит процесс конденсации. Оба противоположно идущих процесса — процесс испарения и процесс конденсации — происходят непрерывно. Если испарение более интенсивно, чем конденсация, то жидкость испаряется. Если конденсация идет более интенсивно, то количество жидкости увеличивается. Может преобладать или пер-

вый, или второй процесс, но может быть и равновесие. Равновесие может быть только при вполне определенной для данной температуры плотности пара. Такая плотность называется равновесной плотностью, состояние равновесия является динамическим равновесием. При таком равновесии за единицу времени испаряется столько же молекул, сколько их конденсируется. Пар в состоянии равновесной плотности называется насыщающим паром. Равновесная плотность паров данной жидкости, а следовательно, и их давление зависят только от температуры: с возрастанием температуры давление насыщающих паров быстро возрастает.

Построим изотермы насыщающего пара. Его изотермы при температурах  $T_1, T_2, T_3, \dots, T_k$  (если мы строим обычную  $pV$ -диаграмму) представляют собой прямые (рис. 26). Эти изотермы не что иное, как горизонтальные участки кривых Ван-дер-Ваальса. Давление для насыщающих паров остается постоянным. Система является двухфазной.

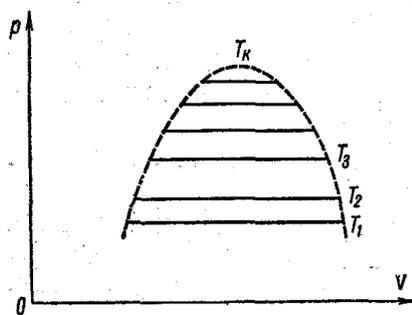


Рисунок 2.26

Вернемся к процессу испарения. При адиабатном испарении температура понижается. Если же испарение происходит не адиабатно, а изотермически, т. е. если мы подводим теплоту в течение процесса испарения, то количество подведенной теплоты при постоянной температуре испарения всегда окажется для данной жидкости одним и тем же. При изменении температуры испарения это количество теплоты также изменяется.

При кипении под постоянным давлением температура жидкости остается неизменной. При нагревании жидкости до начала кипения большая часть теплоты, подводимой от нагревателя, расходуется на нагревание, меньшая часть теплоты расходуется на испарение. Для того чтобы началось кипение, жидкость должна содержать пузырьки воздуха или другого газа, система должна быть двухфазной, иначе кипение не может начаться. Действительно, если в жидкости отсутствуют пузырьки газа, то для вскипания, состоящего в образовании и всплывании множества пузырьков, необходимо, чтобы довольно значительное количество наиболее быстрых молекул, сблизившись между собой, образовали хотя бы микроскопический пузырек, который затем послужит в качестве зародыша для большого пузырька. Но, во-первых, такое сближение многих быстрых молекул очень маловероятно, а, во-вторых, микроскопический пузырек с очень малым радиусом будет испытывать огромное давление  $p = \frac{2\sigma}{r}$  кривой поверхности, которое его раздавит: кипение не начнется.

Если же в жидкости имеются небольшие пузырьки воздуха, прилипшие к стенкам сосуда или к другим предметам, находящимся внутри жидкости, то эти пузырьки служат центрами парообразования. Жидкость испаряется внутрь пузырьков, которые растут, затем отрываются и всплывают. Отрывается пузырек не полностью, от него остается небольшой зародышевый пузырек, который опять раздувается, отрывается и т. д.

Присмотревшись к кипящей в стеклянном сосуде воде, легко заметить, что действительно, все всплывающие пузырьки идут цепочками из определенных точек на стенках, где находятся зародышевые пузырьки. Во время кипения вся подводимая к жидкости теплота идет на испарение, поэтому температура кипящей жидкости остается постоянной. Причина этого заключается в том, что при самом незначительном повышении температуры испарение жидкости в пузырьке резко увеличивается, образование и отрыв пузырьков происходит чаще, и снова устанавливается равновесие между притоком теплоты от нагревателя и расходом теплоты на испарение, так как ускорившийся процесс испарения вызывает понижение температуры до величины, определяемой суммой атмосферного и гидростатического давлений в жидкости в месте нахождения пузырька.

Зародышевый пузырек обязательно должен состоять из воздуха или другого газа, но не из пара самой жидкости, ибо только в первом случае он может находиться в равновесном состоянии. При увеличении внешнего давления пузырек сжимается, давление газа в нем растет. Если бы пузырек состоял только из пара, то при увеличении давления выше равновесного пар переходил бы в жидкость и объем пузырька уменьшался бы до нуля.

Условие равновесия для пузырька, находящегося в жидкости, можно записать так:

$$p + \frac{mRT}{\mu V} = P + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \quad (2.94)$$

Здесь  $p = f(T)$  - давление насыщающих паров внутри пузырька,  $\frac{mRT}{\mu V}$  - давление воздуха внутри пузырька,  $P$  — атмосферное давление,  $\rho gh$  — гидростатическое давление в жидкости на уровне местонахождения пузырька,  $\frac{2\sigma}{r}$  - лапласово давление кривой поверхности пузырька.

Пузырек удерживается на стенке, к которой он прилип, с некоторой силой  $F$ . До момента отрыва и всплытия пузырька эта сила должна быть больше архимедовой силы:

$$F > \rho gV \quad (2.95)$$

где  $\rho$  - плотность жидкости, а  $V$  — объем пузырька.

При длительном кипении можно получить состояние перегретой жидкости. Оно наступит, когда почти весь растворенный воздух будет унесен всплывающими пузырьками, и новые пузырьки будут состоять почти из одного пара. Такой пузырек не может противостоять давлению, выражаемому правой частью уравнения (2.94), он не может достигнуть тех размеров, при которых наступает отрыв и всплывание. В таких условиях вода может быть перегрета на несколько градусов и кипение не наступает. Однако, при дальнейшем нагреве, равновесие нарушается, пузырек быстро раздувается и лопается с характерным щелканьем.

Количество теплоты  $q$ , которое надо подвести для испарения единицы массы жидкости при неизменном внешнем давлении, называется удельной теплотой испарения. Для различных жидкостей величина  $q$  разнится весьма сильно. Для воды при  $100^\circ\text{C}$  она равняется  $2260\text{ Дж}$ , а для других жидкостей она будет в большинстве случаев значительно меньше: от нескольких десятков Джоулей до нескольких сот Джоулей. Определенной закономерности здесь указать нельзя.

Теплота парообразования складывается из двух частей. Первая часть тратится на работу выхода молекул через поверхностный слой, вторая часть — на работу расширения, равную  $p\Delta V$ .

При испарении объем чрезвычайно сильно увеличивается; так, для воды при температуре  $100^\circ$  и  $760\text{ мм рт. ст.}$  объем пара по сравнению с первоначальным объемом воды больше в  $1650$  раз.

Таким образом, теплота испарения  $q$  складывается из теплоты  $q_1$ , затрачиваемой на преодоление притяжения поверхностного слоя, и из работы расширения, которую обозначим через  $q_e$ .

Опытным путем легко найти полную величину  $q$ . Для этого существует ряд методов, самый простой из которых — калориметрический.

Непосредственно нельзя измерить силу молекулярного давления, но можно легко рассчитать  $q_e$ . Действительно,

$$q_e = p \Delta V \quad (2.96)$$

При кипении воды при  $100^\circ$  и атмосферном давлении  $p = 1,01 \cdot 10^5\text{ Па}$   $\Delta V$  равно  $1650 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3$ , произведение  $p\Delta V$  дает  $167\text{ Дж}$ . Если  $q_e$  для воды равняется  $167\text{ Дж}$ , а  $q = 2260\text{ Дж}$ , то на долю  $q_1$  приходится  $2093\text{ Дж}$ . Это та теплота, которую нужно затратить на преодоление давления поверхностного слоя жидкости, на работу против сил молекулярного притяжения. Отсюда можно рассчитать силы молекулярного притяжения.

Рассмотрим процесс конденсации пара в жидкость. Этот процесс подобно кипению также не может происходить в строго однофазной системе. Для начала конденсации необходима вторая фаза, которая может быть жидкостью, в которую переходят молекулы из газообразной фазы, либо должны быть центры конденсации в виде мельчайших пылинок, кристалликов или заряженных частиц — ионов. Молекулы пара, соприкасаясь с такими центрами конденсации, оседают на них, образуя мелкие, а затем и более крупные капли жидкости. Если очистить воздух, содержащий водяные пары, от пыли и других примесей, пропустив его через фильтр, и принять меры к недопущению образования ионов, то можно получить состояние пересыщения, при котором нормальное давление водяных паров может быть в несколько раз больше равновесного давления. Относительная влажность такого пересыщающего пара может достигать  $400\text{—}420\%$ . Если теперь в объем, занятый таким пересыщенным паром, ввести ионы и произвести адиабатное расширение, сопровождающееся охлаждением, то начнется конденсация на ионах. При конденсации парообразной фазы происхо-

дит выделение той же теплоты испарения  $r$ , которая была затрачена на испарение жидкости. На использовании метастабильных состояний пересыщающих паров и перегретой жидкости основано устройство камер для наблюдения треков элементарных заряженных частиц и их взаимодействий с ядрами атомов. К таким камерам относятся камера Вильсона и пузырьковая камера. Камера Вильсона представляет собой сосуд с поршнем (или диафрагмой), быстрое перемещение которого приводит к адиабатному расширению и, следовательно, охлаждению газа, заполняющего камеру. Камера заполнена газом с низкой точкой конденсации, обычно гелием, аргоном или азотом и парами легко конденсирующегося вещества (например, смесью водяных паров и паров спирта). При адиабатном расширении и охлаждении эти пары оказываются в состоянии пересыщения. Если в это время через камеру пролетает заряженная частица с достаточно большой энергией, образуя на своем пути цепочку ионов того вещества, пары которого заполняют камеру, то на ионах, как на центрах конденсации, конденсируются пары воды и спирта, образуя цепочку капелек видимого размера. Таким образом, можно наблюдать отклонение заряженных частиц в магнитном поле, результаты столкновений частиц с ядрами вещества, заполняющего камеру, и т. д.

В последнее время получили распространение пузырьковые жидкостные камеры. Они заполняются жидким водородом, смесью пропана с какими-либо другими прозрачными жидкостями, находящимися под высоким давлением при температуре, превышающей температуру кипения при нормальном давлении. При быстром понижении давления жидкость оказывается в метастабильном перегретом состоянии и, если в это время в камеру попадает частица с достаточно большой энергией, то на ее пути вследствие передачи энергии от частицы к жидкости происходит вскипание жидкости, и образуется цепочка пузырьков. Преимуществом пузырьковой камеры является большая плотность заполняющего камеру вещества, содержащего протоны, вследствие чего легко можно наблюдать различные взаимодействия элементарных частиц с протонами, регистрировать гамма-кванты и т. д. В пузырьковой камере отсутствуют конвекционные потоки, быстро размывающие треки частиц в камере Вильсона. Пузырьковые камеры строятся весьма больших размеров, вплоть до нескольких кубических метров.

### 2.3.8 Изменение энтропии при фазовых переходах

Пусть вещество массы  $m$  переводится из одной фазы в другую при теплоте фазового перехода, равной  $\lambda$ . Затраченная на изотермический фазовый переход теплота

$$\delta Q = m\lambda.$$

Тогда изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m\lambda}{T} \quad (2.97)$$

Если  $\delta Q$  положительно, т. е. если тело переводится из твердого состояния в жидкое или из жидкого в газообразное, то энтропия возрастает; при кристаллизации и конденсации — уменьшается.

### 2.3.9 Зависимость температуры фазового перехода от давления. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Рассмотрим, как влияет изменение давления на температуру фазового перехода, например, на температуру кипения жидкости. Осуществим цикл Карно, в котором рабочим телом является жидкость в присутствии ее насыщающих паров. Нагреватель передает рабочему телу количество теплоты  $Q_1$ , чем осуществляется изотермический и изобарный переход тела из состояния 1 в состояние 2 (рис. 2.27). За счет теплоты  $Q_1$  масса  $m$  жидкости испаряется при постоянном давлении  $p$ , которому соответствует теплота испарения  $\lambda$ . Тогда  $Q_1 = m\lambda$  и процесс изобразится прямой 12. Температура этого фазового перехода равна  $T$ . Далее из состояния 2 в бесконечно близкое состояние 3 тело переведем адиабатно. Теплота испарения при адиабатном процессе берется от самой системы, температура которой понизится на величину  $dT$ . Ввиду понижения температуры давление насыщающего пара уменьшится на величину  $dp$ . Далее из состояния 3 в состояние 4 систему переводим путем изотермического сжатия, при этом холодильнику отдается теплота  $Q_2$ , температура равна  $T - dT$ . Цикл заканчивается адиабатным переходом из состояния 4 в состояние 1.

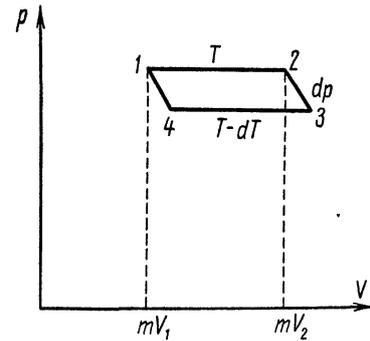


Рисунок 2.27

При изотермическом переходе 1-2 изменение объема системы равно  $m(V_2 - V_1)$ , где  $V_2$  - удельный объем насыщающих паров при температуре  $T$ ,  $V_1$  — удельный объем жидкости. Так как изменение давления  $dp$  — бесконечно малая величина, то фигуру 1234 можно рассматривать как параллелограмм с основанием  $m(V_2 - V_1)$  и высотой  $dp$ , площадь его равна работе цикла:

$$\delta Q = Q_1 - Q_2 = m(V_2 - V_1)dp$$

Поскольку рассмотренный цикл есть обратимый цикл Карно, его к. п. д. определится выражением:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{dT}{T} = \frac{V_2 - V_1}{\lambda} dp \quad (2.98)$$

откуда,

$$dT = T \frac{V_2 - V_1}{\lambda} dp \quad (2.99)$$

Полученное уравнение называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Оно применяется к любым фазовым переходам первого рода и дает возможность вычислить изменение  $dT$  температуры фазового перехода при изменении давления.

При кипении воды, объем пара  $V_2$  всегда больше объема  $V_1$ , поэтому правая часть уравнения всегда положительна, следовательно, изменения давления  $dp$  и температуры  $dT$  имеют одинаковые знаки. Это означает, что при повышении давления температура кипения воды всегда повышается.

## 2.4 Явления переноса

### 2.4.1 Общая характеристика явлений переноса

Беспорядочность теплового движения молекул газа, непрерывные соударения между ними приводят к постоянному перемешиванию частиц и изменению их скоростей и энергий. Если в газе существует пространственная неоднородность плотности, температуры или скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев газа, то движение молекул выравнивает эти неоднородности. При этом в газе появляются особые процессы, объединенные общим названием **явлений переноса**. К этим явлениям относятся теплопроводность, внутреннее трение и диффузия.

Под *диффузией* понимают взаимопроникновение веществ в различных смесях. Она возникает при неоднородности плотности веществ в различных точках пространства и сопровождается направленным переносом массы. Примером диффузии является распространение запахов в воздухе, перемешивание жидкостей и т.д.

*Теплопроводность* — это выравнивание температуры за счет переноса молекулами энергии между частями вещества, которые имели первоначально различную температуру. Теплопроводность сопровождается направленным переносом внутренней энергии молекул.

*Внутреннее трение* (вязкость) связано с возникновением сил трения между слоями газа или жидкости, перемещающимися параллельно друг другу с различными по величине скоростями. Внутреннее трение сопровождается направленным переносом импульса.

### 2.4.2 Средняя длина свободного пробега

Средняя скорость теплового движения газовых молекул, составляет сотни и тысячи метров в секунду. Однако запах пахучего вещества распространяется со скоростью, намного меньшей. Медленность диффузии и аналогичных ей явлений объясняется столкновениями молекул. В момент столкновения скорость молекулы резко изменяется как по величине, так и по направлению. В результате траектория молекулы получается не прямой, а ломаной. Для характеристики такого движения введено понятие длины свободного пробега. Это путь  $\langle \lambda \rangle$ , пройденный молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Длина свободного пробега все время меняется. Поэтому следует говорить о *средней длине свободного пробега*  $\langle \lambda \rangle$ , как о среднем пути. Очевидно, что

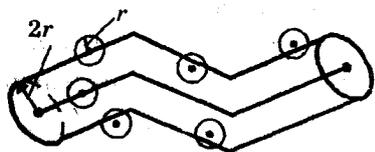


Рисунок 2.28

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle Z \rangle}, \quad (2.100)$$

где  $\langle v \rangle$  - средняя скорость молекулы,  $\langle Z \rangle$  — среднее число столкновений, испытываемых молекулой за секунду.

Будем рассматривать молекулы как шарики радиусом  $r$ .

Молекула при своем движении столкнется только с теми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра радиусом  $2r$  (осью цилиндра является траектория молекулы), изображённого на рисунке 2.28. Следовательно, среднее число столкновений за секунду равно числу молекул в объеме  $V$  ломаного цилиндра  $\langle Z \rangle = n_0 v$ , где  $n_0$  - число молекул в единице объема. Объем ломаного цилиндра можно приравнять к объему спрямленного цилиндра высотой  $\langle v \rangle$  и площадью основания  $\pi(2r)^2$ . Поэтому

$$\langle Z \rangle = 4\pi r^2 n_0 \langle v \rangle \quad (2.101)$$

Поскольку движется не одна, а все молекулы, то в выражение для  $\langle Z \rangle$  должна входить не абсолютная (относительно стенок сосуда) скорость молекулы, а её скорость относительно тех молекул, с которыми она сталкивается. Показано, что  $v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle$ , тогда  $\langle Z \rangle = 4\sqrt{2} \pi r^2 n_0 \langle v \rangle$ .

Средняя длина свободного пробега молекулы

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r^2 n_0} \quad (2.102)$$

заменив  $n_0$  величиной  $p/kT$ , получим

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{4\sqrt{2} \pi r^2 p},$$

т.е.  $\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{p}$ . Длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению.

Зависимость  $\langle \lambda \rangle$  от температуры  $T$  выражается формулой Сёзерлэнда

$$\langle \lambda \rangle = \langle \lambda_0 \rangle \frac{T}{c+T}, \quad (2.103)$$

где  $\langle \lambda_0 \rangle$  - значение средней длины свободного пробега, вычисленное по формуле (2.102),  $c$  – постоянная величина. С повышением температуры увеличивается скорость молекул, благодаря чему молекулы могут ближе подходить друг к другу, поэтому возрастает длина свободного пробега.

### 2.4.3 Диффузия газов

Рассмотрим два сосуда, соединенных трубкой с краном. В одном сосуде находится газ  $A$ , в другом - газ  $B$ , химически между собой не взаимодействующие. Массы молекул газа будем считать очень близкими, также как и диаметры молекул. Практически газы  $A$  и  $B$  могут быть изотопами одного и того же, не очень легкого газа. Массы атомов изотопов (за исключением самых легких элементов) отличаются на очень небольшое число атомных единиц массы; диаметры их можно считать одинаковыми. Газы  $A$  и  $B$  могут быть газами с равными по массе молекулами, например  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  (масса молекулы одного и другого газов равна 28 атомных единиц массы) или  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  (массы равны 44 атомным единицам) и т. д.

Можно также рассматривать самодиффузию одинаковых молекул, отличающихся каким-либо свойством, например искусственной радиоактивностью молекул одного из газов. Тогда задача сводится к рассмотрению диффузии

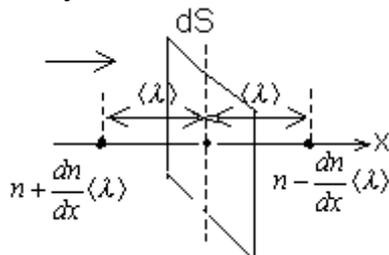


Рисунок 2.29

«меченых» радиоактивных молекул одного газа в другой нерадиоактивный газ и диффузии обычных молекул нерадиоактивного газа в объем, занятый радиоактивным газом. Если открыть кран, то молекулы газа  $A$  начнут диффундировать по трубке в сосуд, занятый газом  $B$ , а молекулы газа  $B$  — в сосуд, занятый газом  $A$ .

Направим ось  $X$  по оси трубки, соединяющей сосуда с газом, тогда мы можем рассматривать одномерную задачу. При не очень малых давлениях молекулы сталкиваются весьма часто, длина свободного пробега молекул невелика и диффузия газов происходит сравнительно медленно. Рассмотрим распределение молекул газа  $A$  вдоль оси  $X$ . Давление смеси газов в сосудах остается постоянным. Концентрация газа  $A$  вдоль оси  $X$  меняется; пусть она убывает слева направо. Концентрация газа  $B$  в этом же направлении, очевидно, возрастает, поскольку общее количество молекул обоих газов в единице объема одинаково во всех частях сосуда. В результате диффузии происходит выравнивание концентраций молекул газа  $A$ , так же как и газа  $B$ . Конечным результатом диффузионного процесса является равенство концентраций обоих газов во всем объеме, занятом этими газами. Такой процесс носит название нестационарной диффузии.

Если же разность концентраций поддерживается постоянной путем добавления молекул в ту область пространства, откуда идет диффузия, и отбора молекул из той области пространства, куда направляется диффузионный поток, то диффузия называется стационарной.

Вычислим массу газа  $\Delta M$ , перемещающегося через площадку  $dS$  в сечении трубки за время  $dt$ . (рис. 2.29).

Процесс диффузии газа  $A$  вследствие хаотичности теплового движения молекул происходит вдоль оси  $X$  как слева направо, так и справа налево (рис.2.29), но количество перемещающихся в этих направлениях молекул различно ввиду различия концентрации газа  $A$  вдоль оси  $X$ . То же относится и к газу  $B$ . В дальнейшем мы будем рассматривать движение молекул только одного газа, например газа  $A$ .

Через площадку  $dS$  слева направо пролетают молекулы, находящиеся от  $dS$  на расстоянии, не превышающем длину свободного пробега  $\langle \lambda \rangle$ . Молекулы, находящиеся от  $dS$  на расстоянии, превышающем  $\langle \lambda \rangle$ , испытывают на пути к  $dS$  столкновения с другими молекулами и отклоняются в стороны. Достичь площадки  $dS$  они могут лишь после нового столкновения, происшедшего на расстоянии, меньшем  $\langle \lambda \rangle$ . Предположим, что длина свободного пробега у всех молекул, летящих через площадку  $S$ , одинакова и равна средней величине  $\langle \lambda \rangle$ . Будем также считать, что все молекулы имеют среднюю скорость  $\langle v \rangle$ .

Благодаря хаотичности движения молекул можно считать, что вдоль оси  $X$  движется одна треть от общего количества молекул, причем половина из них движется слева направо, а половина — справа налево. Тогда через площадку  $dS$  за время  $dt$  слева направо пролетит число молекул газа  $A$ , равное

$$N_1 = \frac{1}{6} \langle v \rangle n_1 dS dt \quad (2.104)$$

где  $n_1$  — число молекул газа  $A$  в единице объема, в сечении 1.

В то же время справа налево пролетит число молекул того же газа  $A$ , равное

$$N_2 = \frac{1}{6} \langle v \rangle n_2 dS dt \quad (2.105)$$

Взяв разность выражений (2.104) и (2.105), получим число молекул, продиффундировавших через площадку  $dS$  за время  $dt$ :  $\Delta N = N_1 - N_2$  молекул.

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} \langle v \rangle dS dt (n_1 - n_2) = -\frac{1}{3} \langle v \rangle dS dt \frac{dn}{dx} \langle \lambda \rangle, \quad (2.106)$$

где разность концентраций молекул  $n_1 - n_2$  выражена через градиент концентрации  $\frac{dn}{dx}$ . Так как

$$n_2 - n_1 = \frac{dn}{dx} \langle \lambda \rangle, \text{ то } n_1 - n_2 = -\frac{dn}{dx} \langle \lambda \rangle$$

Умножив  $\Delta N$  на массу одной молекулы  $m$ , найдем массу газа, продиффундировавшего через площадку  $dS$  за время  $dt$ :

$$dM = m\Delta N = \frac{1}{6} m \langle v \rangle dS dt (n_1 - n_2) = -\frac{1}{3} m \langle v \rangle dS dt \frac{dn}{dx} \langle \lambda \rangle \quad (2.107)$$

Плотность газа  $\rho$  обозначим через  $\rho$ , тогда  $\rho = m n$  и выражение (2.107) можно переписать так:

$$dM = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\rho}{dx} dS dt \quad (2.108)$$

Это выражение совпадает с экспериментальным законом диффузии, найденным в прошлом столетии Фиком (первый закон Фика):

$$dM = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt \quad (2.109)$$

Сопоставив (2.108) и (2.109), получим значение коэффициента диффузии газов

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

Это чрезвычайно важное соотношение. Коэффициент диффузии газа можно измерить опытным путем. Зная  $D$ , можно по вычисленной или измеренной скорости найти среднюю длину свободного пробега. При выводе уравнения (2.108) предполагалось, что разность концентрации молекул не изменяется за время, в течение которого рассматривается процесс диффузии. Это возможно в том случае, если разность концентраций молекул поддерживается постоянной за счет внешнего источника молекул, т. е. диффузия стационарная. Если такого источника нет, то разность концентраций меняется во времени, — диффузия нестационарная.

Если молекулы взаимно диффундирующих газов имеют разные массы, то закон Фика имеет более сложный вид, но общий характер явления остается тем же.

#### 2.4.4 Внутреннее трение в газах

Сила внутреннего трения в жидкости или газе, как известно из механики, определяется по формуле Ньютона:

$$F = -\eta \frac{du}{dx} \Delta S \quad (2.111)$$

где  $u$  — скорость течения слоя жидкости или газа, перемещающегося перпендикулярно к оси  $X$ , например, вдоль оси  $Z$ . Рассмотрим площадку  $dS$ , расположенную перпендикулярно к оси  $X$ ; вдоль этой оси имеется градиент скорости течения слоев газа  $\frac{du}{dx}$ . Построим вдоль оси  $X$  векторы скорости течения газа  $v$  (рис. 2.30); эти скорости убывают слева направо, что и дает градиент скорости.

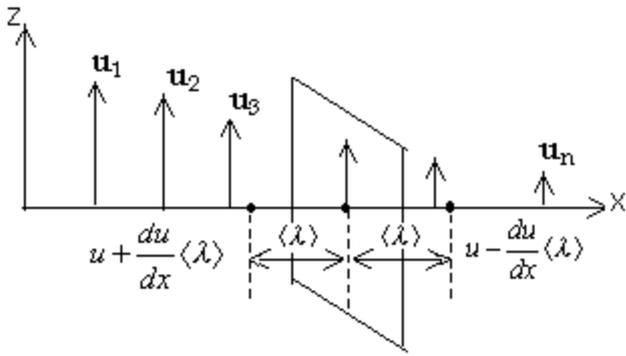


Рисунок 2.30

Взаимодействие соседних слоев газа осуществляется путем передачи некоторого количества движения от одного слоя газа к другому: из одного слоя молекулы, имеющие массу  $m$  и скорость  $v_1$  движения в газовом потоке, пролетают в соседний слой. Следовательно, они переносят количество движения  $mv_1$ . Здесь речь идет не о том количестве движения  $mv$ , которое имеют молекулы благодаря наличию у них тепловой скорости  $v$ . Это количество движения  $mv$  мы сейчас не рассматриваем, хотя каждая молекула обладает таким количеством движения. Речь идет о том количестве движения  $mu$ , которое имеет молекула благодаря тому, что вся масса газа движется поступательно. Молекула, перелетевшая из слоя газа, двигающегося с большей скоростью  $u_1$ , в соседний слой, двигающийся с меньшей скоростью  $u_2$ , переносит в этот слой некоторое количество движения  $m(u_1 - u_2)$  и ускоряет его. Молекула, перелетевшая из слоя, имеющего меньшую скорость  $u_2$ , в слой с большей скоростью  $u_1$ , тормозит этот слой и уменьшает его количество движения.

Таким образом, механизм внутреннего трения заключается в переносе импульса молекул из одного слоя газа в другой.

Вычислим количество движения, которое переносится через площадку  $dS$ . Благодаря хаотичности теплового движения молекул можно считать, что вдоль каждой из координатных осей движется одна треть от общего количества молекул. Из молекул, движущихся вдоль оси  $X$ , в каждый момент времени, половина движется слева направо, а половина справа налево. Предположим, что все молекулы имеют некоторую среднюю скорость теплового движения  $\langle v \rangle$ . Через площадку  $dS$  могут пролетать молекулы, находящиеся от нее на расстоянии, не превышающем длины свободного пробега  $\lambda$ .

Так как скорости теплового движения всех молекул одинаковы, то число молекул пролетающих за время  $dt$  через площадку  $dS$  слева направо и справа налево равны

$$N_1 = N_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dS dt.$$

Так как на расстоянии  $\bar{\lambda}$  слева от сечения  $dS$  скорость упорядоченного движе-

ния молекул равна  $\left(u + \frac{du}{dx} \langle \lambda \rangle\right)$ , то количество движения, перенесенное молекулами слева направо через площадку  $dS$  за время  $dt$ :

$$dK_1 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dS dt \cdot m \left( u + \frac{du}{dx} \langle \lambda \rangle \right) \quad (2.112)$$

Справа налево перенесено количество движения

$$dK_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dS dt \cdot m \left( u - \frac{du}{dx} \langle \lambda \rangle \right) \quad (2.113)$$

Полное изменение количества движения,  $dK = dK_2 - dK_1$ , равно импульсу, переданному от одного слоя газа к другому:

$$F dt = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m \langle \lambda \rangle \frac{du}{dx} dS dt \quad (2.114)$$

Отсюда

$$F = \frac{dK}{dt} = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m \langle \lambda \rangle \frac{du}{dx} dS = -\frac{1}{3} n m \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{du}{dx} dS = -\frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{du}{dx} dS \quad (2.115)$$

Сравнивая (2.115) с формулой Ньютона (2.111), получим выражение для коэффициента внутреннего трения:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (2.116)$$

Подставив вместо  $\lambda$  выражение для длины свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_0},$$

получим

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m \langle v \rangle}{4\sqrt{2}\pi r^2} \quad (2.115)$$

Отсюда видно, что коэффициент внутреннего трения для газов не зависит от числа молекул в единице объема, т. е. он не зависит от давления и плотности газа. Это очень важный результат. Можно менять давление в весьма широких пределах, а коэффициент внутреннего трения газа будет оставаться постоянным.

Это положение, однако, становится неверным для сильно разреженных газов, т. е. для таких газов, у которых длина свободного пробега молекулы больше, чем линейные размеры, сосуда, в котором заключен газ. В этом случае молекулы движутся от одной стенки сосуда до другой, не сталкиваясь друг с другом, длина свободного пробега  $\lambda$  оказывается постоянной величиной, и формула (2.115) для расчета  $\eta$  становится неверной.

Мы предположили, что все молекулы имеют одинаковую среднюю скорость  $u$ . Если произвести более строгий расчет, учитывая максвелловское распределение скоростей, то вместо коэффициента  $1/3$  в формулах (2.115) и (2.116) появится коэффициент 0,31.

### 2.4.5 Теплопроводность газов

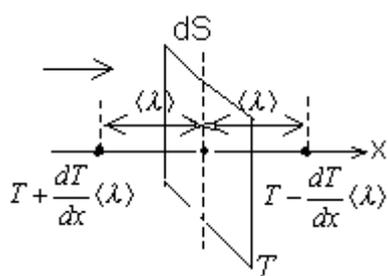


Рисунок 2.31

Рассмотрим газ, заключенный между двумя поверхностями, имеющими температуры  $T_1$  и  $T_2$ . Если эти температуры поддерживаются постоянными, то через газ установится стационарный поток теплоты. Для простоты, чтобы рассматривать одномерную задачу, поместим газ между двумя параллельными поверхностями и ось  $X$  направим перпендикулярно к этим поверхностям. Тогда вдоль оси  $X$  будет градиент температуры  $\frac{dT}{dx}$ , вдоль осей  $Y$  и  $Z$ , располо-

женных параллельно к ограничивающим газ поверхностям, температура не меняется. Рассмотрим поток теплоты через площадку  $dS = dydz$ , помещенную перпендикулярно к оси  $X$  (рис. 2.31).

Температура в точке К, находящейся слева от площадки  $dS$  на расстоянии, равном средней длине свободного пробега молекулы  $\langle \lambda \rangle$ , равна

$$T_1 = T + \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle ; \quad (2.115)$$

Энергия, которой обладают молекулы одноатомного газа, находящиеся в единице объема, равна

$$w = \frac{3}{2} nkT \quad (2.116)$$

Для многоатомного газа

$$w = \frac{i}{2} nkT \quad (2.117)$$

где  $i$  — число степеней свободы молекулы,  $n$  — число молекул в единице объема газа. Теплоемкость единицы объема газа

$$c_{v\rho} = \frac{dw}{dT} = n \frac{i}{2} k \quad (2.118)$$

Ввиду хаотичности теплового движения, можно считать, что вдоль оси  $X$  движется одна треть от общего количества молекул. Из них половина движется слева направо (рис. 2.31), а половина — справа налево, т.к. на расстоянии  $\langle \lambda \rangle$  слева от сечения  $dS$  температура равна  $\left( T + \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle \right)$ , то количество теплоты, перенесенное молекулами слева направо через площадку  $dS$  за время  $dt$ :

$$dQ_1 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k \left( T + \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle \right) dS dt \quad (2.119)$$

Очевидно, что площадку  $dS$  достигают только те молекулы, которые находятся от нее не далее длины свободного пробега  $\lambda$ . Более удаленные молекулы на своем пути к площадке испытывают соударения с другими молекулами и будут отклонены в стороны.

Количество теплоты, перенесенное через площадку  $dS$  за время  $dt$  справа налево, равно

$$dQ_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k \left( T - \frac{dT}{dx} \bar{\lambda} \right) dS dt \quad (2.120)$$

Взяв разность выражений (2.119) и (2.120), получим количество теплоты, перенесенное через площадку  $dS$ :

$$dQ = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{i}{2} k 2 \frac{dT}{dx} \langle \lambda \rangle dS dt = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_{v\rho} \frac{dT}{dx} dS dt \quad (2.121)$$

Сравнивая формулу (2.121) с формулой теплопроводности Фурье

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} dS dt, \quad (2.122)$$

получим выражение для вычисления коэффициента теплопроводности газов:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho c_v \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (2.123)$$

Поскольку  $\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{p}$ , а  $\rho \sim p$ , то произведение  $\langle \lambda \rangle \rho$  не зависит от давления. Следовательно, коэффициент теплопроводности  $\chi$  не зависит от давления (до

тех пор, пока  $\langle \lambda \rangle$  не становится того же порядка, что и линейный размер сосуда, вдоль которого передается теплота). При изменении давления от 760 мм. рт.ст. до нескольких миллиметров коэффициент теплопроводности меняется всего на 2-3%. В заключение приведем сводную таблицу явлений переноса.

Таблица 1. Явления переноса

Явление	Переносимая физическая величина	Уравнение переноса	Формула для коэффициента переноса.
Диффузия	Масса	$dM = -D \frac{d\rho}{dx} dSdt$	$D = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$
Внутреннее трение	Импульс	$F = -\eta \frac{dv}{dt} \Delta S$	$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$
Теплопроводность	Энергия	$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} dSdt$	$\chi = \frac{1}{3} \rho c_v \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$