В предлагаемой книге систематизированы и приведены методы решения задач по термодинамике и молекулярной физике. Полнота методов подтверждается ссылками на задачи упомянутого выше сборника. Каждый из 12 тематических разделов начинается с краткого изложения основных теоретических результатов.

В отличие от имеющихся различных задачников с решениями здесь возможно впервые сделан акцент на изложении методов решения задач и соответствующей систематизации.

Предполагается, что основными читателями данной книги могут стать преподаватели и студенты физических специальностей университетов и институтов, а также преподаватели школ.

Более 40 лет автор имел возможность общаться с сотрудниками кафедры общей физики МФТИ и благодарен им за все полезное, что смог от них почерпнуть. Я благодарен заведующему кафедрой профессору А.Д. Гладуну за поддержку моей работы, А.В. Гуденко за полезные замечания, сделанные им после детального ознакомления с рукописью книги. За помощь в издании книги выражаю большую благодарность Д.П. Корявову.

ВВЕДЕНИЕ

Методы решений новых задач создаются на основе общих сведений о рассматриваемых явлениях и известных методах решения похожих задач.

Затруднения при решении задач следует преодолевать дополнительными усилиями, чтением учебников, беседой с однокурсниками, обсуждением на семинарских занятиях с преподавателями. Эта книга также может быть полезна, если самостоятельные упорные предварительные попытки найти решение задачи не дают результата. Автор старался, чтобы книга не была «решебником», а помогала бы освоить методы решения задач, проясняла бы трудные вопросы. Если человек не хочет научиться решать задачи, а стремится лишь к сдаче тетради с заданием, он найдет, откуда переписать решения, может быть и неправильные, и сделает это без пользы для себя. Автор надеется, что, воспользовавшись этой книгой, даже ленивый чему-нибудь научится.

В общем курсе физики термодинамика и молекулярная физика существенно отличаются от школьной программы.

Решение задач полезно проводить по следующему плану:

1) хорошо понять условие задачи, используя рисунки и дополняя их затем по ходу решения;

2) обдумать условие задачи и возможные пути и варианты решений;

3) используя нужные физические законы, выписать уравнения и, если они в векторном виде, то выбрать удобную систему координат и записать уравнения в проекциях;

4) выписать дополнительные условия, которые необходимы для решения задачи, и написать решение уравнений;

5) провести анализ результатов решения: по размерности, по правильности предельных значений полученных зависимостей (с учетом области применимости решения), по разумности порядков вычисленных величин (по грубым оценкам и здравому смыслу).

В данной книге автор не стремился доводить решения конкретных задач до численных результатов (за некоторым исключением). Важно было проследить цепочки задач, попытаться их систематизи-

ровать и провести анализ различных вариантов. В скобках указываются номера задач из «Сборника задач по общему курсу физики» под ред. В.А. Овчинкина (Ч. 1. М.: Изд-во МФТИ, 2002), в которых возможно применение излагаемых методов решения.

Наша цель — показать, как общие физические законы, которые будут кратко изложены, позволяют решить большое количество задач.

Вслед за умением нагревать тела возникла проблема передачи тепла от одного тела к другому, превратившаяся в науку под названием **термодинамика**. Большой толчок в развитии этой науки связан с необходимостью усовершенствования тепловых машин, превращающих тепло в работу. Обобщение опытных фактов и формулировка основных законов представляют так называемый **феноменологический** подход, традиционно именуемый в данном случае термодинамикой. Получение тех же законов на основе строения тел из атомов и молекул, создания моделей, описывающих тепловое движение атомов и молекул, называется **молекулярной физикой**. При этом использование обычных законов механики затрудняется тем, что тела состоят из очень большого числа частиц. Новый подход связан с использованием средних значений и общих характеристик.

Для определения направления распространения тепла вводится характеристика состояния тела — **температура**. Тепло идет от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Процесс передачи происходит до тех пор, пока температуры не становятся одинаковыми — устанавливается **равновесие**. Выравнивание температуры и установление равновесия возможно для **изолированной системы** тел. Измерения температуры производятся приборами, в которых используются, как правило, линейные шкалы, проведенные по характерным (реперным) точкам *состояния* вещества.

1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. РАБОТА, ТЕПЛОТА, ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Для описания состояний тел и происходящих процессов в термодинамике используются различные типы функций. Если функция является **полным дифференциалом**, то переход из состояния 1 в состояние 2 определяется только разностью конечного и начального значений функции и не зависит от пути перехода:

$$\int_1^2 \mathrm{d}T = T_2 - T_1. \tag{1.1}$$

Такие функции называют **функциями состояния**.

Для функции от нескольких переменных полный дифференциал зависит от дифференциалов по всем переменным. В случае двух переменных $T(x, y)$ получаем

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \partial x + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \partial y. \tag{1.2}$$

Круглыми дифференциалами обозначены частные производные, которые берутся только по данной переменной, а остальные переменные при этом дифференцировании считаются постоянными.

Вопрос о том, является ли дифференциал

$$\mathrm{d}z(x, y) = A(x, y)\mathrm{d}x + B(x, y)\mathrm{d}y \tag{1.3}$$

полным, решается с помощью проверки выполнения **условия Коши**. Для полного дифференциала (1.2)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial x}. \tag{1.4}$$

Чтобы дифференциал (1.3) был полным дифференциалом, должно быть

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}. \tag{1.5}$$

Иногда дифференциал (1.3), если он не является полным, можно превратить в полный, умножая его на некоторую функцию (**интегрирующий множитель**).

Измерения показали, что функциями состояния являются давление (p), температура (T) и объем (V) и не является **работа** (A), которая определяется формулой

$$dA = Fdl = pSdl = pdV. \tag{1.6}$$

Здесь F — сила, l — смещение в направлении силы, S — площадь, на которую действует сила.

Исследуя состояния веществ (тел), можно обнаружить связи между функциями состояния. Например, для **газов** экспериментально было получено, что при постоянной температуре (закон **Бойля—Мариотта**)

$$pV = \text{const}; \tag{1.7}$$

при постоянном объеме (закон **Гей-Люссака**);

$$p/T = \text{const}; \tag{1.8}$$

при постоянном давлении (**закон Шарля**)

$$V/T = \text{const}. \tag{1.9}$$

Входящая в эти соотношения абсолютная (по Кельвину) температура T связана с температурой по шкале Цельсия t:

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

Обобщение соотношений (1.7), (1.8) и (1.9) дает **уравнение состояния идеального газа** (закон Клапейрона—Менделеева)

$$pV = \nu RT. \tag{1.10}$$

Здесь количество вещества определяется **числом молей**

$$\nu = m/\mu, \tag{1.11}$$

где m — масса вещества, μ — **молекулярный вес** (иначе **моль** или грамм-моль), который имеет размерность г/моль (грамм на моль) и равен весу вещества в граммах, содержащего столько же молекул, сколько атомов в 12 граммах изотопа углерода C^{12}, называемое **числом Авогадро**:

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \tag{1.12}$$

Очевидно, что истинная масса одной молекулы

$$m_0 = \mu/N_A. \tag{1.13}$$

Входящая в (1.10) **газовая постоянная** равна

$$R = 8{,}31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм/(моль} \cdot \text{К)}. \qquad (1.14)$$

Здесь К — градус Кельвина.

Идеальным газом считаем газ, состояние которого описывается уравнением (1.10). Для идеального газа выполняется **закон Авогадро**: в одинаковых объемах идеального газа при одинаковых давлениях и температурах содержится одно и то же количество молекул. Это следует и из (1.10)

$$N = \nu N_A = N_A \frac{pV}{RT}. \qquad (1.15)$$

Вводя **число частиц в единицу объема** $n = N/V$, из (1.10) получаем

$$p = nkT. \qquad (1.16)$$

Здесь k — **постоянная Больцмана**

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

Иногда температуру указывают в энергетических единицах — электрон-вольтах (эВ). Температура, соответствующая 1 эВ, определяется из условия $kT = 1$ эВ $= 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ эрг:

$$T = 1 \text{ эВ}/k = 11\,594{,}2 \text{ К}. \qquad (1.17)$$

Если заданы масса вещества, его молекулярный вес, объем и температура, то в случае **отсутствия взаимодействия** между молекулами (№ 1.17), что соответствует идеальному газу, давление находим по формулам (1.10) и (1.11).

Нагревание газа приводит к **распаду** молекул и атомов на составляющие. Например, кислород, который при нормальных условиях представляет двухатомный газ, при нагревании вначале распадается на атомы (**диссоциация**), а затем происходит **ионизация**, пока от каждого атома кислорода не будут оторваны все восемь электронов. Таким образом, максимальное увеличение числа частиц в единице объема равно $2(8 + 1) = 18$ (№ 1.18). Из (1.16) $p/p_0 = 18T/T_0$.

В случае водорода число частиц увеличивается только в 4 раза (№ 1.82).

Оценим давление при **взрыве атомной** (урановой) **бомбы** в предположении, что в ее центре достигаются температуры $T = 10$ кэВ, а плотность урана $\rho = 20$ г/см^3 (№ 1.19). Число частиц в единице объема для одноатомного вещества с зарядом атомов z, плотностью ρ, с

Рис. 1.1

атомным весом μ получаем $n = (1 + z)\rho N_A/\mu$. Используя (1.16), для урана 238 находим $p = nkT = 7{,}5 \cdot 10^{10}$ атм (1 атм = $1{,}013 \cdot 10^5$ Па = $= 1{,}013 \cdot 10^6$ дн/см^2 = 760 мм рт. ст.).

Можно сравнить полученную величину с величиной **давления в центре Земли**, оцененной в предположении постоянной плотности, равной $\rho = 5{,}5$ г/см^3. В этом случае напряженность гравитационного поля при увеличении расстояния от центра Земли r меняется линейно $g = g_0 r/R$. (Здесь R — радиус Земли, g_0 — напряженность поля гравитации на поверхности Земли). Для изменения давления имеем $dp = -\rho g dr$. Интегрируя это уравнение, получаем давление порядка $1{,}7 \cdot 10^6$ атм.

Если количество вещества и его температура не меняются, то изменения объема и давления связаны (1.7). Простейший пример: тонкая пробирка, в которой воздух изолирован столбиком ртути длиной h, показан на рис. 1.1. При горизонтальном положении пробирки давление в закрытой части пробирки длиной l_0 равно атмосферному p_0. При расположении пробирки открытым концом вверх давление в изолированной части пробирки увеличивается на $\Delta p = \rho g h$, где ρ — плотность ртути. Длина сжатого столбика воздуха (x) определяется из (1.7): $p_0 l_0 = (p_0 + \Delta p)x$. При положении пробирки открытым концом вниз, если ртуть не выливается, $p_0 l_0 = (p_0 - \Delta p)y$. Здесь y — длина изолированной части столбика воздуха. Удобно давление измерять в миллиметрах ртутного столба. При этом атмосферное давление равно 760 мм, а изменение давления равно h (в мм).

Рассмотрим **ртутный манометр**, в котором давление воздуха, заключенного в закрытом колене высотой l, уравновешивается столбом ртути высотой h при барометрическом давлении H_0 и абсолютной температуре T_0. Найдем, каким столбом ртути h_1 будет уравновешиваться давление воздуха в закрытой части при барометрическом давлении H_1 и температуре T_1 (№ 1.10).

Сохранение массы воздуха в закрытой части с помощью (1.10) дает $(H_0 - \rho g h)l/T_0 = (H_1 - \rho g h_1)l_1/T_1$. Так как количество ртути не меняется, $h_1 - h = 2(l - l_1)$. Исключая l_1, находим h_1.

Если в объеме $V_л$ (например, внутри газонаполненной лампочки) находится известный газ (азот) при давлении p, то при погружении этого объема, например, в воду (при нормальном давлении p_0, плотности ρ) и образовании небольшого отверстия (отламывания кончика лампы под водой) происходит **заполнение объема водой**.

Для нахождения массы вошедшей воды M в объем (№ 1.8) пользуемся сохранением массы газа и постоянством температуры (1.7):

$$M = \rho V = \rho\left(V_л - pV_л/p_0\right) = \rho V_л\left(1 - p/p_0\right).$$

Количество воздуха **между рамами окна** площадью S, находящимися на расстоянии l, при линейном изменении температуры между рамами от T_1 до $T_2 > T_1$ можно найти (№ 1.21), воспользовавшись уравнением (1.10). Обозначая координату, перпендикулярную плоскости окна, x, имеем для массы $dm = \rho S dx$. Используя условие $T = T_1 + (T_2 - T_1)x/l$, находим

$$M = \frac{Sp\mu l \ln\left(T_2/T_1\right)}{R\left(T_2 - T_1\right)}.$$

Для захвата и перемещения небольших количеств жидкости используется пипетка, представляющая тонкую цилиндрическую трубочку. Если ее опустить в жидкость, а затем поднять, зажав верхний конец, то **пипетка захватит** некоторое количество **жидкости**. Найдем, какое количество ртути захватит трубочка длиной l, опущенная в ртуть на половину длины (№ 1.9). Обозначая длину захваченного столбика ртути x и атмосферное давление, которое было внутри пипетки до ее подъема, H, получаем из (1.7) уравнение для определения x: $Hl/2 = (H - x)(l - x)$.

Откачивание газа при неизменной температуре из постоянного **объема** V_0 с помощью насоса производительностью $K = dV/dt$ происходит так, как будто за время dt каждый раз объем увеличивается на dV. Из (1.7) получаем $pV_0 = (p + dp)(V_0 + dV)$. Отсюда следует

$$dp/p = -dV/V_0 = -Kdt/V_0.$$

Время откачки объема от p_1 до p_2 (№ 1.16) определяется интегралом

$$t = -\left(V_0/K\right)\int_{p_1}^{p_2} dp/p = \left(V_0/K\right)\ln\left(p_1/p_2\right).$$

Откачивать газ при постоянной температуре из объема V можно поршневым насосом, например, с емкостью хода поршня, равной v. Найдем число ходов поршня для откачивания от давления p_1 до давления p_2 (№ 1.15).

После одного хода поршня

$$p_{11} = p_1 \frac{V}{V + v}.$$

После второго

$$p_{12} = p_{11}\frac{V}{V+\nu} = p_1\left(\frac{V}{V+\nu}\right)^2.$$

После n-го хода

$$p_{1n} = p_1\left(\frac{V}{V+\nu}\right)^n.$$

Отсюда, полагая $p_{1n} = p_2$, находим

$$n = \frac{\ln p_2/p_1}{\ln\left[V/(V+\nu)\right]}.$$

При откачивании пара из сосуда, частично заполненного водой, для поддержания постоянной температуры пара необходимо подводить тепло, затрачиваемое на испарение воды (молекулярный вес μ). Найдем **количество тепла**, подводимого к сосуду за одну секунду $\delta Q/dt$, если известна производительность насоса dV/dt (например, в литрах в секунду), давление насыщенного пара p, соответствующее данной температуре T, и удельная теплота превращения λ (№ 1.25). Используя (1.10), находим

$$\frac{\delta Q}{dt} = \frac{\lambda\rho\, dV}{dt} = \frac{\lambda\rho\mu\, dV/dt}{RT}.$$

При соединении двух **сосудов** объемом V_1 и V_2, в которых содержится ν_1 и ν_2 молей одного и того же идеального газа при постоянных температурах T_1 и T_2, с помощью **капилляра** происходит перетекание газа до выравнивания давления (№ 1.11). Из (1.10) следует $\nu_1 = p_1V_1/RT_1$ и $\nu_2 = p_2V_2/RT_2$. Новые числа молей после выравнивания давления связаны условиями

$$p = \nu_{11}RT_1/V_1 = \nu_{22}RT_2/V_2$$

и

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_{11} + \nu_{22} = \nu_{11}\frac{1+\nu_{22}}{\nu_{11}} = \nu_{11}\frac{1+T_1V_2}{T_2V_1}.$$

Отсюда

$$p = \frac{p_1V_1T_2 + p_2V_2T_1}{V_1T_2 + V_2T_1}.$$

Баллоны современных **аэростатов** имеют постоянный объем. При нагревании (от абсолютной температуры T_1 до T_2) часть газа, наполняющего аэростат, выходит до тех пор, пока давление внутри не будет равно давлению окружающего воздуха. Найдем объем аэростата (V), если известна масса вышедшего газа (M), который при нормальных условиях имеет плотность ρ_0 (№ 1.12). Обозначая плотности при начальной и конечной температурах ρ_1 и ρ_2, получаем

$$M = (\rho_1 - \rho_2)V = \rho_0 V\left(\frac{\rho_1}{\rho_0} - \frac{\rho_2}{\rho_0}\right) = \rho_0 V\left(\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2}\right).$$

Здесь использовано соотношение, следующее из (1.10) и (1.11),

$$p = \rho RT/\mu, \qquad (1.18)$$

из которого в данных условиях следует $\rho_0 T_0 = \rho_1 T_1 = \rho_2 T_2$. Это позволяет найти V.

В трех сосудах объемами V_0, V_1 и V_2, соединенных тонкими трубками, находится идеальный газ при температуре T_0 и давлении p_0. Найдем давление в сосудах, если в первом температура не меняется, во втором становится T_1, а в третьем T_2 (№ 1.20). Используя (1.10) и сохранение числа молей, получаем

$$\frac{p_0(V_0 + V_1 + V_2)}{RT_0} = \frac{pV_0}{RT_0} + \frac{pV_1}{RT_1} + \frac{pV_2}{RT_2}.$$

Отсюда находим p.

Давление внутри оболочки создает **напряжение в оболочке**, которое может привести к ее разрушению. Рассмотрим тонкостенный сферический баллон радиусом r и массой M из материала плотности ρ, выдерживающего напряжение, не превышающее σ. Найдем максимальную массу газа m (молекулярный вес μ) при температуре $T = 300$ К, которую можно накачать внутрь баллона (№ 1.14).

На рис. 1.2 показано сечение баллона. Напряжение в оболочке (σ) создается давлением газа на стенку. Равенство сил дает

$$\sigma h 2\pi r = \int_0^{\pi/2} pr\,d\varphi 2\pi r \sin\varphi\cos\varphi = \pi r^2 p.$$

Отсюда определяем максимальное давление, учитывая, что $M = \rho h 4\pi r^2$. Используя уравнения состояния (1.10) и (1.11), находим массу газа.

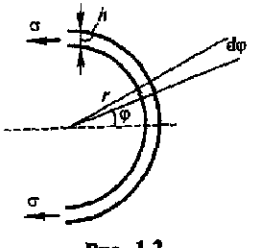

Рис. 1.2

В **поле тяжести** (напряженность поля g) давление газа меняется с высотой (z) за счет веса газа

$$dp = -\rho g\, dz = \frac{-\mu p g\, dz}{RT}. \qquad (1.19)$$

Здесь использована формула (1.18) для идеального газа.

На небольших высотах l изменение давления мало и равно

$$\Delta p = \frac{-\mu p g l}{RT}.$$

При разных температурах газа перепады давления (Δp) на одной и той же высоте тоже будут разными. Например, в **печной трубе**, когда температура (T_1) в ней выше, чем в окружающем воздухе (T_2), перепад давления Δp_1 от давления на верхнем конце, равного атмосферному, меньше, чем в окружающем воздухе (Δp_2). Поэтому получаем, что в нижней части трубы возникает разница давлений (тяга) (№ 1.13):

$$\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1 = \frac{\mu p g l}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \rho_0 g l\left(\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}\right).$$

Для смеси идеальных газов выполняется **закон Дальтона**: каждый идеальный газ в смеси ведет себя так, как будто в объеме смеси (V) других газов нет. Давление каждого газа (p_i) называют **парциальным**. Полное давление в смеси равно сумме парциальных

$$p = \sum p_i = \frac{RT}{V}\sum\frac{m_i}{\mu_i} = \frac{RT}{V}\frac{m_{см}}{\mu_{см}}. \qquad (1.20)$$

Здесь введены общие характеристики смеси: общая масса $m_{см} = \sum m_i$ и **молекулярный вес смеси**, который из (1.20) можно выразить через массовую долю каждого газа $\alpha_i = m_i/m_{см}$ (№ 1.23):

$$\frac{1}{\mu_{см}} = \sum\frac{\alpha_i}{\mu_i}. \qquad (1.21)$$

В газе давление на площадку не зависит от ее направления (**закон Паскаля**).

Нагрев газа, т. е. подведение к газу тепла δQ (используемое обозначение подчеркивает, что тепло не является полным дифференциалом), приводит к увеличению **внутренней энергии** газа (dE). Если при этом газ совершает работу ($\delta A = p\,dV$), то из сохранения энергии (**первое начало термодинамики**) следует

$$\delta Q = dE + p\,dV. \qquad (1.22)$$

Теплоемкостью называют величину

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{p dV}{dT}. \qquad (1.23)$$

Эта величина характеризует происходящий процесс и может иметь любую величину и знак. При **адиабатическом** процессе (отсутствует поток тепла $\delta Q = 0$) $C = 0$. При **изотермическом** ($dT = 0$) $C = \pm\infty$. При **политропическом** $C = \text{const}$. При постоянном объеме $C = dE/dT$. Теплоемкость при постоянном объеме, отнесенная к одному молю (молярная), обозначается большой буквой C_V, к единице массы (удельная) — малой буквой:

$$c_V = \frac{C_V}{\mu}. \qquad (1.24)$$

Для внутренней энергии одного моля идеального газа при постоянном значении C_V получаем

$$E = C_V T. \qquad (1.25)$$

Из (1.23) и (1.10) для молярных теплоемкостей идеального газа имеем соотношение **Майера**

$$C_p = C_V + R. \qquad (1.26)$$

Согласно экспериментально установленному закону Джоуля внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Так как по определению энтальпия $I = E + pV$, то, пользуясь уравнением состояния идеального газа (1.10), получаем, что **энтальпия идеального газа** зависит только от температуры (№ 1.28).

Если **воздух**, находящийся **в комнате** объемом V при неизменном атмосферном давлении p, можно считать идеальным газом (ν молей), то, используя (1.10), для внутренней энергии получаем

$$E = \nu C_V T = \frac{pVC_V}{R}.$$

Она не меняется при изменении температуры при постоянной теплоемкости (№ 1.30). Увеличение энергии каждой молекулы компенсируется выходом из комнаты части молекул.

Так как давление и объем при нагревании воздуха в комнате не меняются, то **работы** не совершается. При этом, как уже говорилось, и внутренняя энергия не меняется. Поэтому и количество тепла, которое пошло на изменение внутренней энергии, равно нулю (№ 1.31).

Для увеличения температуры одного моля идеального газа на ΔT при постоянном объеме V необходимо **тепло** $Q = C_V \Delta T$. Если заданы объем, плотность газа, удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p и отношение теплоемкостей $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ (№ 1.32), то

$$Q = \frac{c_p \rho V \Delta T}{\gamma}.$$

Измерение теплоемкости газа можно произвести, пропуская нагретый газ через спиральную металлическую трубку (змеевик), опущенную в воду калориметра. На одном конце змеевика поддерживают постоянное давление p_1 и температуру T_1. На другом конце змеевика поддерживают давление p_2 и измеряют температуру T_2. По повышению температуры воды в калориметре можно определить количество тепла, отданное газом ΔQ. Разделив полученную величину на разницу температур на концах змеевика и на число молей прошедшего газа, можно найти теплоемкость. Найдем ее (№ 1.65). Для этого, во-первых, вычислим работу газа. Вводя площади сечения (S) и плотности газа (ρ) на концах змеевика, записываем закон сохранения массы, протекающей по змеевику

$$dm = \rho_1 S_1 dx_1 = \rho_2 S_2 dx_2.$$

Работа по проталкиванию газа

$$dA^* = p_1 S_1 dx_1 - p_2 S_2 dx_2 = dm\left(\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2}{\rho_2}\right).$$

Используя уравнение состояния идеального газа (1.18), для работы газа находим

$$dA = -dA^* = (dm/\mu) R (T_2 - T_1).$$

Вводя внутреннюю энергию (E), для отданного тепла при протекании одного моля газа находим

$$\Delta Q = E_2 - E_1 + A = C_V(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) =$$
$$= (C_V + R)(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_1).$$

Отсюда видно, что таким образом измеряется теплоемкость при постоянном давлении.

В случае протекания несжимаемой жидкости (например, воды) **по теплоизолированной трубке** под действием разности давлений Δp

температура воды (как это следует из формул, аналогичных приведенным выше) будет увеличиваться за счет внешней работы по проталкиванию жидкости (№ 1.99): $T_2 - T_1 = \Delta p/(c\rho)$. Здесь c — удельная теплоемкость жидкости.

Рассмотрим **изотермический** процесс, при котором на невесомый поршень, закрывающий цилиндр объемом V_0, наполненный идеальным газом, находившимся в равновесии с атмосферой (давление p_0), начинает действовать внешняя сила, вызывающая увеличение давления, под действием которой при изотермическом процессе давление увеличивается, например, в два раза (№ 1.34). Используя первое начало термодинамики и уравнение состояния идеального газа, находим количество тепла, полученное газом в этом процессе:

$$\delta Q = pdV = -Vdp = \frac{-\nu RTdp}{p}.$$

Интегрируя, имеем

$$Q = -\nu RT\ln(p_{\text{кон}}/p_0) = -p_0V_0\ln 2.$$

Газ отдает тепло. **Работу внешней силы** получим, если из всей работы, равной δQ, вычесть работу атмосферного давления $p_0\Delta V$.

Для адиабатического процесса из первого начала термодинамики (1.22) и уравнения состояния идеального газа (1.10) находим

$$\nu C_V dT + pdV = 0, \quad pdV + Vdp = \nu RdT,$$

откуда

$$\frac{(C_p/C_V)dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

После интегрирования получаем для **адиабатического** процесса в идеальном газе (№ 1.37)

$$pV^\gamma = \text{const}. \tag{1.27}$$

Здесь введено обозначение **показателя адиабаты**

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \tag{1.28}$$

Используя уравнение состояния идеального газа, для адиабатического процесса также получаем

$$TV^{(\gamma-1)} = \text{const}; \tag{1.29}$$

$$T/p^{(\gamma-1)/\gamma} = \text{const}. \tag{1.30}$$

Для изменения **внутренней энергии** идеального газа при квазистатическом **адиабатическом расширении** от объема V_1 при давлении p_1 до V_2 (№ 1.35) получаем, используя (1.22) и (1.27),

$$dE = -pdV = -p_1V_1^{\gamma}\frac{dV}{V^{\gamma}}.$$

Интегрируя, находим

$$\Delta E = \frac{p_1V_1\left[\left(V_2/V_1\right)^{(1-\gamma)} - 1\right]}{\gamma - 1}. \qquad (1.31)$$

Рассмотрим одну практическую задачу, при решении которой можно использовать модель адиабатического расширения газа. Для хранения нефти и газа внутри земли используют **полости**, которые можно создать с **помощью взрыва**. В начальную полость объемом V_0 на глубине H закладывается взрывчатое вещество. Выделяющуюся при взрыве энергию E будем считать внутренней энергией продуктов взрыва, которые благодаря высокой температуре можно считать идеальным газом с известными теплоемкостями и показателем адиабаты (по измерениям примерно соответствует двухатомному газу). Так как расширение полости с продуктами взрыва происходит достаточно быстро, считаем процесс адиабатическим $p_0V_0^{\gamma} = p_к V_к^{\gamma}$. Начальная внутренняя энергия $E = \nu C_V T_0$, начальное давление

$$p = \frac{\nu RT_0}{V_0} = (\gamma - 1)\frac{E}{V_0}.$$

Конечное давление соответствует давлению окружающей среды (плотности ρ), которое по гидростатике можно оценить, как $p_к = \rho gH$. В таком случае для изменения объема полости получаем

$$V_к - V_0 = V_0\left[\frac{(\gamma - 1)E}{V_0\rho gH}\right]^{1/\gamma} - V_0.$$

Найдем, при каком значении V_0 это изменение будет максимальным (№ 1.62). Для этого, как обычно, приравниваем производную нулю и находим, что максимум при

$$V_0 = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)^{\gamma}\frac{(\gamma - 1)E}{\rho gH}.$$

Кроме адиабатического квазистатического сжатия идеального газа с начальными значениями p_1 и T_1 можно рассмотреть сжатие в адиабатической эластичной оболочке в результате **скачкообразного увеличения давления** до p_2. Найдем установившуюся температуру T_2 (№ 1.71). Изменение внутренней энергии равно внешней работе

$$\nu C_V\left(T_2 - T_1\right) = p_2\left(V_1 - V_2\right) = p_2\left(\frac{\nu RT_1}{p_1} - \frac{\nu RT_2}{p_2}\right).$$

Так как $R/C_V = \gamma - 1$, для температуры получаем

$$T_2 = T_1\left[1 + \frac{(\gamma-1)\left(p_2/p_1 - 1\right)}{\gamma}\right].$$

Если задан объем V_1 и $\nu = 1$ (№ 1.96), то

$$T_2 = \frac{C_V T_1 + p_2 V_1}{C_p}$$

и

$$V_2 = \frac{RT_2}{p_2}.$$

При изменении скачком давления от p_2 снова до p_1 можно опять использовать полученные формулы

$$T_3 = \frac{C_V T_2 + p_1 V_2}{C_p}$$

и

$$V_3 = \frac{RT_3}{p_1}$$

(№ 1.97). Используя уравнение состояния идеального газа и соотношение Майера (1.26), имеем

$$T_3 = T_1 + \left(\frac{C_V}{C_p}\right)^2 \frac{V_1\left(p_2 - p_1\right)^2}{p_2}.$$

Видно, что в результате двух последовательных адиабатических процессов температура, а следовательно, и объем возрастают. При бесконечно малом изменении давления изменение температуры пред-

ставляет бесконечно малую величину второго порядка малости. Можно представить, что газ находится в цилиндре с поршнем, нагруженным песком. Адиабатическое расширение производим, снимая песчинку за песчинкой. Если затем газ адиабатически сжимаем, возвращая песчинку за песчинкой, то при этом газ в обратном направлении проходит те же равновесные состояния, которые проходил при расширении (№ 1.98).

Теплоемкость при постоянном объеме — это характеристика газа, которая приводится в справочниках. Для теоретической оценки этой величины можно воспользоваться модельными представлениями о молекулах. Молекула из одного атома — это точечная масса, обладающая тремя степенями свободы (движение в трехмерном пространстве). Двухатомную молекулу можно уподобить телу типа гантели (две жестко связанные точечные массы). В результате добавляются еще две степени свободы за счет вращательного движения. Для молекулы из трех или большего числа атомов при условии, что все они не лежат на одной прямой линии, существенны уже три вращательные степени свободы движения. При изменении расстояний между атомами возникают еще и колебательные степени свободы. Однако для возбуждения колебаний необходимо большое количество соударений между молекулами, т. е. большое время. Поэтому в некоторых случаях их вкладом в теплоемкость часто можно пренебречь.

Так как при равновесии на каждую степень свободы приходится энергия, равная $kT/2$ (по определению температуры через среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул $\left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2}kT$), то для молярных теплоемкостей находим $C_V = jR/2$. Здесь j — число степеней свободы молекулы газа.

Найдем температуру и давление в теплоизолированном сосуде объемом V_0, в котором находившиеся там N двухатомных молекул при давлении p_0 и температуре T_0 **распадаются** на атомы с **выделением тепла** q при распаде одной молекулы (№ 1.84). Выделившееся тепло приводит к изменению внутренней энергии. Учитывая, что **молярная теплоемкость** двухатомного идеального газа $C_{V_0} = (5/2)R$, а одноатомного $C_V = (3/2)R$, получаем

$$qN = 2\frac{N}{N_A}C_V T - \frac{N}{N_A}C_{V_0}T_0.$$

Здесь N_A — число Авогадро, которое через постоянную Больцмана k выражается следующим образом: $N_A = R/k$. Поэтому находим

$$T = \frac{q}{3k} + \frac{5}{6}T_0.$$

Для давления получаем

$$p = \frac{2(N/N_A)RT}{V_0} = \frac{2}{3}\frac{Nq}{V_0} + \frac{5}{3}p_0.$$

Если при **изобарическом** обратимом **сжатии** идеального газа затрачена **работа** A (№ 1.33), то один моль отдает тепло, которое определяется из соотношений $Q = C_p\Delta T$, $\Delta E = C_V\Delta T$ и $Q = \Delta E - A$. Исключая ΔT, получаем $Q = -AC_V/R$. Для одноатомного газа $C_V = (3/2)R$, $C_p = (5/2)R$.

Для смеси газов были приведены формулы (1.20) и (1.21), позволяющие, в частности, рассчитывать молекулярный вес смеси. Теперь выведем формулы для теплоемкости смеси газов.

Отмечая параметры газов, входящих в смесь, индексом i, получаем для внутренней энергии

$$E_{см} = \sum_i E_i = \left(\sum_i \nu_i C_{V_i}\right)T = \left(\sum_i \nu_i\right)C_{V_{см}}T.$$

Здесь число молей $\nu_i = m_i/\mu_i$ определяется отношением массы компоненты к ее молекулярному весу. Поэтому для определения молярной теплоемкости при постоянном объеме смеси газов имеем

$$C_{V_{см}} = \frac{\sum_i \nu_i C_{V_i}}{\sum_i \nu_i}. \qquad (1.32)$$

Учитывая (1.26), находим также для **молярной теплоемкости при постоянном давлении**

$$C_{p_{см}} = \frac{\sum_i \nu_i C_{p_i}}{\sum_i \nu_i}. \qquad (1.33)$$

Для **удельных** теплоемкостей эти формулы имеют вид

$$c_{V_{см}} = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i c_{V_i}}{\sum_i \nu_i \mu_i}; \qquad (1.34)$$

$$c_{p_{см}} = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i c_{p_i}}{\sum_i \nu_i \mu_i}. \qquad (1.35)$$

При нагревании, например, одного моля кислорода ($m = 32$ г) число частиц при диссоциации увеличивается в два раза (двухатомная молекула распадается на два атома), а затем при ионизации каждый атом дает ядро и восемь электронов. Смесь состоит из ядер и электронов, у которых молярные теплоемкости при постоянном объеме одинаковые и равные $(3/2)R$. Так как число молей благодаря распадам увеличилось в 18 раз, то общая теплоемкость смеси $27R$. Для вычисления **удельной теплоемкости смеси** (№ 1.79) эту величину надо разделить на массу смеси, которая не изменилась и равна массе одного моля кислорода при нормальных условиях (32 г).

Подсчитаем удельную теплоемкость **при постоянном давлении** для смеси газов следующего молярного состава: He — 20 %, H_2 — 30 %, CH_4 — 50 % (№ 1.80). Учитывая, что первый газ одноатомный, второй — двухатомный, третий — трехатомный с молекулярными весами соответственно 4, 2 и 16, получаем

$$c_{p_{см}} = \frac{(0{,}2\cdot 5/2 + 0{,}3\cdot 7/2 + 0{,}5\cdot 4)}{(0{,}2\cdot 4 + 0{,}3\cdot 2 + 0{,}5\cdot 16)} R = \frac{71}{188} R.$$

Найдем, **какая часть** α молекул парообразного иода (I_2) с относительной атомной массой A **диссоциирует** на атомы, если удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p, измеренная при достаточно большой (600 °C) температуре, известна (№ 1.83). Используем выражение для удельной теплоемкости при постоянном давлении в виде

$$c_p = \frac{(1-\alpha)7/2R + 2\alpha 5/2R}{(1-\alpha)2A + 2\alpha A}.$$

Отсюда определяем α.

Рассмотрим расширение в обратимом **адиабатическом** процессе смеси гелия с водородом в отношении He : H_2 = 2 : 1 (1/3 водорода, 2/3 гелия по массе), находящейся под давлением p_1 при температуре T_1, до давления p_2. Найдем **температуру смеси** в конечном состоянии (№ 1.75). Для отношения числа молей в смеси, учитывая условие, получаем

$$\frac{\nu_в}{\nu_г} = \frac{m_в}{m_г}\frac{\mu_г}{\mu_в} = 1.$$

Показатель адиабаты смеси

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\nu_в\left(R + C_{V_в}\right) + \nu_г\left(R + C_{V_г}\right)}{\nu_в C_{V_в} + \nu_г C_{V_г}} = \frac{7/2 + 5/2}{5/2 + 3/2} = \frac{3}{2}.$$

Для вычисления температуры используем (1.30).

Найдем **изменение внутренней энергии** при охлаждении на ΔT **при постоянном объеме** смеси (масса водорода $m_в$ и масса кислорода $m_к$), если известны их удельные теплоемкости при постоянном давлении и показатели адиабаты одинаковы (№ 1.76).

Получаем

$$\Delta E = \frac{\left(m_в c_{p_в} + m_к c_{p_к}\right)\Delta T}{\gamma}.$$

Покажем, как **показатель адиабаты смеси** γ зависит от показателей адиабат компонент γ_i (№ 1.74). Внутренняя энергия смеси равна сумме внутренних энергий компонент:

$$\nu C_{V_{см}} T = \sum_i \nu_i C_{V_i} T.$$

Здесь $\nu = \sum_i \nu_i$. Используя уравнение состояния идеального газа (1.10), находим

$$\frac{pC_{V_{см}}}{R} = \frac{\sum_i p_i C_{V_i}}{R}.$$

Здесь p_i — парциальные давления компонент.

Так как

$$\frac{C_V}{R} = \frac{1}{\gamma - 1},$$

получаем

$$\frac{p}{\gamma - 1} = \sum_i \frac{p_i}{\gamma_i - 1}.$$

Если смесь газов с известным показателем адиабаты γ допускает нагрев только до некоторой максимальной температуры $T_м$, то для повышения давления от $p_н$ до $p_к$ путем адиабатического сжатия надо

применить несколько (n) ступеней сжатия. После каждой ступени смесь охлаждается до начальной температуры T_0. Найдем изменение давления на i ступени при изменении объема от V_i до V_{i+1}. Изменение давления на адиабате

$$\frac{p_{ia}}{p_i} = \left(\frac{V_i}{V_{i+1}}\right)^{\gamma}.$$

Охлаждение при постоянном объеме дает

$$\frac{p_{i+1}}{p_{ia}} = \frac{T_0}{T_м}.$$

Отсюда

$$\frac{p_{i+1}}{p_i} = \frac{T_0}{T_м}\left(\frac{V_i}{V_{i+1}}\right)^{\gamma}.$$

Применяя это соотношение при каждой ступени, находим

$$\frac{p_к}{p_н} = \left(\frac{T_0}{T_м}\right)^{n}\left(\frac{V_н}{V_к}\right)^{\gamma}.$$

Так как $p_к/p_н = V_н/V_к$, то

$$n = \frac{(\gamma-1)\ln(p_к/p_н)}{\ln(T_м/T_0)}$$

(№ 1.78). Можно подставить $\gamma - 1 = R/C_V$.

Для работы сжатия на каждой ступени получаем

$$A_i = \frac{p_iV_i\left[\left(V_i/V_{i+1}\right)^{\gamma-1} - 1\right]}{\gamma-1} = \frac{\nu RT_м\left(T_м/T_0 - 1\right)}{\gamma-1}. \qquad (1.36)$$

Полная работа в n раз больше. При стремлении $T_м$ к T_0 величина n стремится к бесконечности таким образом, что

$$n\ln(T_м/T_0) \to (\gamma-1)\ln(p_к/p_н).$$

Отсюда для предельной работы находим

$$A \to \nu RT_0\ln(p_к/p_н).$$

Рассмотрим **двухступенчатый компрессор**, который адиабатически и квазистатически сжимает идеальный газ вначале от объема V_0 до объема V_1, а затем после охлаждения до начальной температуры T_0 от объема V_1 до объема V_2 (№ 1.70). Используем (1.36) для вычисления работы на двух ступенях

$$A = p_0 V_0 \frac{(V_1/V_0)^{1-\gamma} + (V_1/V_0)^{\gamma-1} - 2}{\gamma - 1}.$$

Затем, приравнивая производную A по V_1 нулю, определяем, что работа минимальна при $V_1 = (V_0 V_2)^{1/2}$ и равна

$$A = 2 p_0 V_0 \frac{(V_0/V_2)^{(\gamma-1)/2} + 1}{\gamma - 1}.$$

По (1.36) можно найти также работу, чтобы произвести такое же сжатие одноступенчатым компрессором.

Найдем уравнение процесса в координатах (V, T) для идеального газа, в котором молярная **теплоемкость — линейная функция температуры** $C = C_0 + \alpha T$ (№ 1.50). Используя (1.23) и (1.25), получим $C = C_V + p dV/dT$. Подставляя сюда зависимость для теплоемкости и разделяя переменные, получаем для идеального газа

$$\frac{dV}{V} = \frac{(C_0 - C_V)dT}{RT} + \frac{\alpha dT}{R}.$$

Интегрируя, находим уравнение процесса

$$V T^{(C_V - C_0)/R} e^{-(\alpha T)/R} = \text{const}.$$

Аналогичным образом можно получить уравнение процесса в случае параболических зависимостей $C(T)$ (№ 1.51, 1.52).

К известному, например, одноатомному идеальному газу, заполняющему баллон объемом V, тепло можно подвести с помощью **разряда батареи** аккумуляторов емкостью C, заряженной до напряжения U (№ 1.36). Выделившееся тепло $Q = CU^2/2$. Используя (1.10) и (1.22), получаем $Q = C_V V \Delta p/R$. Таким образом,

$$\Delta p = CU^2 \frac{R}{2C_V V}.$$

Рассмотрим **сжатие** известного газа (ν_1 молей с молярной теплоемкостью C_1) **в теплоизолированном цилиндре** с поршнем (ν_2 молей вещества, из которого изготовлены цилиндр и поршень, с моляр-

ной теплоемкостью C_2). Начальная температура газа и цилиндра с поршнем равна T_1. Задано отношение начального и конечного объемов (за счет движения поршня) газа V_1/V_2. Учитывая, что за время движения температура цилиндра и поршня не успевает измениться, найдем установившуюся температуру T (№ 1.44). Из (1.29) находим температуру газа при быстром сжатии

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

Условие сохранения тепла при дальнейшем выравнивании температуры

$$(\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2)T = \nu_1 C_1 T_2 + \nu_2 C_2 T_1.$$

Для получения газов при сверхвысоких температурах и давлениях иногда применяется установка, состоящая из закрытого с одного конца цилиндра-ствола и **поршня-пули** (массы m), влетающей в цилиндр с открытой стороны (со скоростью u) (№ 1.64). При хорошей обработке ствола и пули удается добиться малой утечки газа через зазор. Благодаря очень высоким температурам сильно сжатые газы в этих условиях еще можно считать идеальными. Изменение температуры газа ($\Delta T = T - T_0$) можно оценить, считая, что вся кинетическая энергия пули переходит во внутреннюю энергию газа (ν молей с теплоемкостью C_V): $(mu^2)/2 = \nu C_V \Delta T$. Для оценки давления и плотности газа можно воспользоваться адиабатическими зависимостями (1.27), (1.29).

Политропическим процессом называют процесс, происходящий с постоянной теплоемкостью C. Удобно взять теплоемкость для одного моля. Кривую, изображающую политропический процесс, называют **политропой**. Найдем уравнение политропы для идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры (№ 1.38). Из уравнения состояния (1.10)

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}. \qquad (1.37)$$

Из первого начала термодинамики (1.22)

$$\delta Q = C\mathrm{d}T = C_V dT + p\mathrm{d}V. \qquad (1.38)$$

Отсюда получаем

$$\frac{(C - C_V)/R}{T} dT = \frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (1.39)$$

и

$$\frac{(C - C_p)/(C - C_V)}{V} dV = \frac{dp}{p}. \tag{1.40}$$

Вводя обозначение

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \tag{1.41}$$

имеем

$$pV^n = \text{const} \tag{1.42}$$

и

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}. \tag{1.43}$$

Из (1.41) можно найти значения n для различных значений C. При $C = 0$ получаем адиабату, при $C = \infty$ — изотерму.

Из (1.42) и уравнения состояния идеального газа (1.10) получаем

$$TV^{(n-1)} = \text{const}. \tag{1.44}$$

Логарифмируя и дифференцируя, находим

$$\frac{dT}{T} + \frac{(n-1)dV}{V} = 0. \tag{1.45}$$

Отсюда видно, чтобы газ при сжатии нагревался, должно быть $n > 1$, а для охлаждения $n < 1$ (№ 1.39, 1.45, 1.46, 1.47). С помощью (1.43) по n определяем C.

Зная начальные и конечные значения давления и объема, из (1.42) можем найти **показатель политропы**

$$n = \frac{\ln(p_к/p_н)}{\ln(V_н/V_к)}.$$

Подставляя это в (1.43), находим молярную теплоемкость процесса. Если задана также начальная температура, то по начальным данным ($p_н$, $V_н$) определяем число молей и теплоемкость всего газа (№ 1.40).

При задании **постоянной теплоемкости** процесса в известном идеальном газе для нахождения, например, зависимости **давления от температуры** (№ 1.48) пользуемся (1.41), (1.42) и уравнением состояния идеального газа.

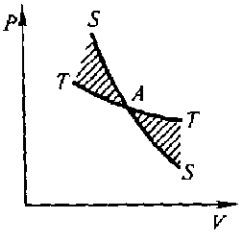

Рис. 1.3

На pV-диаграмме (рис. 1.3) через произвольную точку A проведена изотерма TT и адиабата SS для идеального газа, теплоемкость при постоянном объеме которого не зависит от температуры. Из (1.42), (1.43) и (1.44) следует, что изотерме соответствует $n = 1$, $C = \pm\infty$, а адиабате $n = \gamma$, $C = 0$. Для **показателя политроп**, проходящих через точку A в заштрихованной области, $1 < n < \gamma$. Из (1.43) получаем в заштрихованной области $C < 0$, в незаштрихованной соответственно $C > 0$ (№ 1.41).

На рис. 1.4 в pV-координатах представлен процесс, описываемый линейной зависимостью $p(V)$, в идеальном газе с известным параметром $\gamma = C_p/C_V$ и заданными значениями p_0 и V_0. Найдем в этом процессе **зависимость** молярной **теплоемкости от объема** $C(V)$ (№ 1.49). Используя уравнение состояния идеального газа, **из заданной линейной зависимости** $p = p_0 - p_0V/V_0$ получаем $RT = p_0V - p_0V^2/V_0$. Зависимость $T(V)$ изображена на рис. 1.4. Приравнивая первую производную этой зависимости нулю, находим, что максимальная температура $T_м = p_0V_0/(4R)$ достигается при $V = V_0/2$. Для теплоемкости получаем

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + \frac{pdV}{dT} =$$

$$= C_V + R\frac{p_0 - p_0V/V_0}{p_0 - 2p_0V/V_0} = R\frac{\gamma V_0 - (\gamma+1)V}{(\gamma-1)(V_0 - 2V)}.$$

Эта зависимость также изображена на рис. 1.4. Бесконечно большое значение C при $V = V_0/2$ соответствует изотерме. Так как наклон изотермы $dp/dV = -p/V$, то видно, что в точке $V = V_0/2$, в которой и $p = p_0/2$, изотерма касается линии процесса. Нулевое значение теплоемкости, соответствующее адиабате, получаем при $V = \gamma V_0/(\gamma+1)$ и $p = p_0/(\gamma+1)$. Так как наклон адиабаты $dp/dV = -\gamma p/V$, то в данной точке адиабата касается линии процесса.

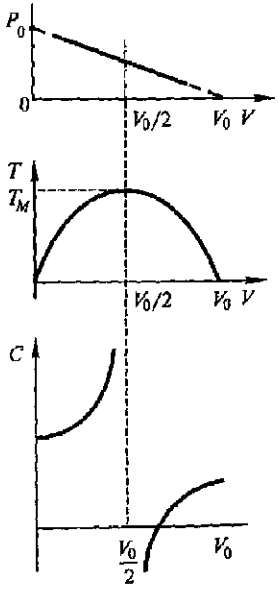

Рис. 1.4

Линейная зависимость $p(V)$ может быть задана не значениями на осях координат, а начальными и конечными значениями процесса p_1, V_1 и p_2, V_2 (№ 1.61), $p = p_1 - (p_2 - p_1)(V - V_1)/(V_1 - V_2)$. Из уравнения состояния идеального газа находим изменение температуры в этом процессе в зависимости от объема. Обычным образом (приравнивая производную нулю) находим **максимальную температуру** для массы газа m с молекулярным весом μ:

$$T = \frac{\mu\left(p_2V_1 - p_1V_2\right)^2}{4mR\left(p_2 - p_1\right)\left(V_1 - V_2\right)}.$$

Рассмотрим сжатие идеального газа в цилиндре под поршнем такое, что уходящее в окружающую среду **тепло равно** изменению **внутренней энергии** газа. Найдем работу, затраченную на сжатие одного моля при изменении объема, например, в два раза, и теплоемкость в этом процессе, если начальная температура газа равна T_0 (№ 1.59). Для идеального газа из условия процесса получаем $\delta Q = -dE = -C_V dT$. И, следовательно, для данного процесса $C = \delta Q/dT = -C_V$, т. е. процесс политропический. Используя первое начало термодинамики (1.22), имеем

$$-2C_V = \frac{pdV}{dT} = \frac{R(T/V)dV}{dT} = \frac{Rd(\ln V)}{d(\ln T)},$$

откуда следует $TV^{R/(2C_V)} = TV^{(\gamma-1)/2} = \text{const}$. Здесь $\gamma = C_p/C_V$. Из связи внешней работы A^* с работой газа A и условия процесса находим $dA^* = -dA = 2C_V dT$. Интегрируя, имеем $A^* = 2C_V(T - T_0)$. Используя полученную выше связь, находим

$$A^* = 2C_VT_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{(\gamma-1)/2} - 1\right] = 2C_VT_0\left(2^{(\gamma-1)/2} - 1\right).$$

Работа одного моля идеального газа **в политропическом процессе** при изменении объема от V_1 до V_2 (№ 1.42) и $n \neq 1$

$$A = \int_1^2 pdV = p_1V_1^n\int_1^2\frac{dV}{V^n} = p_1V_1\frac{1 - \left(V_1/V_2\right)^{n-1}}{n-1}. \qquad (1.46)$$

При адиабатическом процессе вместо n надо подставить γ.

При $n = 1$, т. е. в изотермическом процессе

$$A = \int_1^2 p dV = p_1 V_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \qquad (1.47)$$

На рис. 1.5 показан **круговой (циклический) процесс** 1—2—3—1, который совершает идеальный газ. Причем $V_2/V_1 = T_2/T_1$, так как $V \sim T$. Вопрос о положительности или отрицательности работы в этом процессе (№ 1.43) можно решить простым вычислением или построением этого процесса в координатах pV. Проведем вначале вычисления. Линия 1—2 является изобарой. Из рис. 1.5

$$V = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T.$$

Подставляя это в уравнение состояния (1.10), получаем постоянное давление

$$p_{12} = \nu R \frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1}.$$

Работа на этом участке

$$A_{12} = p_{12}(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1).$$

Работа на изохоре $A_{23} = 0$. Работа на изотерме из (1.47) и заданного условия

$$A_{31} = \nu R T_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \nu R T_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right).$$

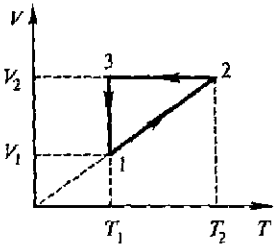

Рис. 1.5

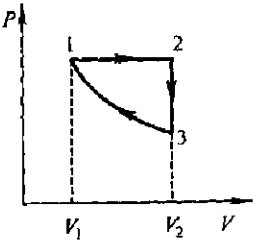

Рис. 1.6

Сумма всех работ

$$A = \nu R T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 - \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Эта величина положительна, так как линейная часть зависимости в квадратных скобках растет быстрее, чем логарифмическая часть. Используя уравнение состояния идеального газа (1.10), можно круговой процесс изобразить в pV-координатах (рис. 1.6). Видно, что полная работа оказывается положительной.

Рассмотрим различные **обратимые процессы** изменения состояния некоторой термодинамической системы, изображенные на рис. 1.7 (№ 1.26). Известно, что когда система переходит из состояния 1 в состояние 2 по пути 1—3—2, то она получает тепло Q_{132} и при этом совершается работа A_{132}. Используя (1.22), находим изменение внутренней энергии $\Delta E_{12} = Q_{132} - A_{132}$. Если известно, что при переходе по пути 1—4—2 система совершает работу A_{142}, то можно найти $Q_{142} = \Delta E_{12} + A_{142}$. Если при возвращении системы из состояния 2 в состояние 1 по пути 2—1 совершается внешняя работа A'_{21}, то система отдает в ходе этого процесса $Q'_{21} = \Delta E_{12} + A'_{21}$. Если известна разность внутренних энергий $\Delta E_{14} = E_4 - E_1$, то можно найти

$$Q_{14} = \Delta E_{14} + A_{14} = \Delta E_{14} + A_{142},$$
$$Q_{42} = \Delta E_{42} = \Delta E_{12} - \Delta E_{14}.$$

Рассмотрим еще **обратимые процессы**, происходящие с молем идеального газа с теплоемкостью $C_V = (5/2)R$, изображенные на рис. 1.8 (№ 1.53). Если в состоянии 1 задана температура T_1, то, пользуясь уравнением состояния идеального газа, находим $T_3 = 2T_1$, $T_2 = 4T_1$ и

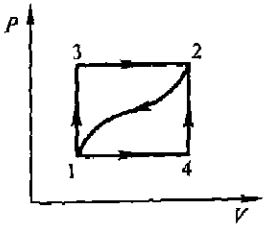

Рис. 1.7

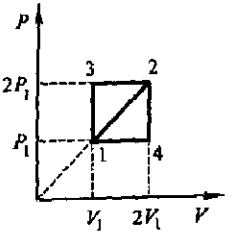

Рис. 1.8

$T_4 = 2T_1$. Для процессов 1—3—2, 1—4—2 и 1—2 из (1.23) и (1.26) получаем:

$$Q_{132} = 2p_1V_1 + C_V3T_1 = (19/2)RT_1;$$
$$Q_{142} = p_1V_1 + C_V3T_1 = (17/2)RT_1;$$
$$Q_{12} = (3/2)p_1V_1 + C_V3T_1 = 9RT_1.$$

Из рис. 1.8 следует, что $p = p_1V/V_1$ и $dp = p_1dV/V_1$. Пользуясь уравнением состояния и (1.23), находим $C_{12} = C_V + pdV/dT = 3R$.

Сжатый газ может играть роль пружины, обеспечивая, например, **колебания поршней**.

Рассмотрим длинную **вертикальную цилиндрическую трубку**, заполненную идеальным газом, с площадью сечения S, запаянную с нижнего конца, а сверху закрытую поршнем массой M, который может смещаться по трубке без трения. Сверху на поршень действует атмосферное давление p_0. В положении равновесия расстояние между поршнем и дном трубки равно l_0. Найдем период малых колебаний, которые возникнут при отклонении поршня от положения равновесия, в предположении, что они являются изотермическими (№ 1.66). В положении равновесия поршня имеем $Mg + p_0S = p_pS = \nu RT/l_0$. При смещении поршня вниз на малое расстояние x имеем $p(l_0 - x) = p_pl_0$. Из второго закона Ньютона получаем

$$Mx'' = Mg + p_0S - pS = (p_p - p)S \approx -p_pSx/l_0.$$

Отсюда находим период колебаний

$$T_0 = 2\pi\left(\frac{Ml_0}{Mg + p_0S}\right)^{1/2}.$$

Для адиабатических колебаний

$$p = \left(p_0 + \frac{Mg}{S}\right)\left(\frac{l_0}{l_0 - x}\right)^{\gamma}.$$

Подставляя это в уравнение колебаний, находим (№ 1.67)

$$T_0 = 2\pi\left(\frac{1}{\gamma}\right)^{1/2}\left(\frac{Ml_0}{Mg + p_0S}\right)^{1/2}.$$

Колебания жидкости массой m и плотностью ρ **в U-образной трубке** площадью поперечного сечения S с открытыми концами описываются уравнением

$$mx'' = -2\rho gSx.$$

Здесь x — смещение поверхности жидкости от положения равновесия, штрихами обозначены производные по времени. Период колебаний

$$T_1 = 2\pi\left(\frac{m}{S\rho g}\right)^{1/2}.$$

Если к каждой ветви трубки присоединить по одинаковому шару объемом V_0, наполненному некоторым газом, давление в котором при равновесии равно p_0, то, измеряя периоды колебаний жидкости без шаров (T_1) и с шарами (T_2), можно определить показатель адиабаты газа γ (№ 1.63). Считая процесс сжатия и разрежения газов в шарах адиабатическим, можем написать

$$p = p_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma} = p_0\left(\frac{V_0}{V_0 - Sx}\right)^{\gamma} = p_0\left(1 - \frac{Sx}{V_0}\right)^{-\gamma} \approx p_0\left(1 + \frac{\gamma Sx}{V_0}\right). \quad (1.48)$$

В таком случае в правую часть уравнения колебаний надо добавить влияние газа в шарах:

$$mx'' = -2\rho g Sx - \frac{2p_0\gamma Sx}{V_0} = -2S\rho g\left(1 + \frac{p_0\gamma S}{V_0\rho g}\right).$$

Для периода колебаний имеем

$$T_2^2 = T_1^2\left(1 + \frac{p_0\gamma S}{V_0\rho g}\right).$$

Отсюда находим γ по измеренным периодам колебаний.

Два баллона объемом V_1 и V_2, наполненные разными идеальными газами с показателями адиабат соответственно γ_1 и γ_2, могут быть соединены короткой горизонтальной трубкой сечением S с поршнем массой M внутри. Найдем период малых колебаний поршня, если при равновесии давление газов с обеих сторон поршня одинаково и равно p_0 (№ 1.68). Используя связь (1.48) для колебаний, получаем уравнение

$$mx'' = -p_0 S^2 x\left(\frac{\gamma_1}{V_1} + \frac{\gamma_2}{V_2}\right).$$

Отсюда находим период колебаний.

Ртуть массой m налита в **U-образную трубку** (рис. 1.9) сечением S, запаянную с одной стороны так, что разность уровней ртути l, а

3-3885

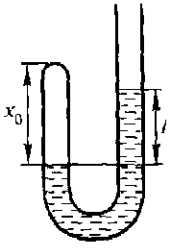

Рис. 1.9

высота воздушного промежутка x_0. Найдем период малых колебаний ртути в трубке, считая процесс адиабатическим (№ 1.72). Давление в полости при равновесии $p_0 = p_{ат} + \rho_{рт} g l$. При адиабатическом процессе при увеличении воздушного промежутка на x давление в нем

$$p = p_0 \left(\frac{x_0}{x_0 + x} \right)^{\gamma} \approx p_0 \frac{1 - \gamma x}{x_0}.$$

Уравнение колебаний

$$mx'' = -S\left[\left(p_{ат} - p\right) + \rho g\left(l + 2x\right)\right] = -S\left[\frac{\left(p_{ат} + \rho g l\right)\gamma}{x_0} + 2\rho g\right]x.$$

Отсюда находим период колебаний.

На рис. 1.10 показана система: цилиндр (стенки и поршень адиабатические, а дно проводит тепло), наполненный идеальным газом, имеющим молярную теплоемкость C_V, и **пружина**, подчиняющаяся закону Гука, удерживающая поршень в положении равновесия. Начальный объем газа V_0, при котором пружина не деформирована, подобран так, что $p_0 S^2 = kV_0$, где p_0 – наружное атмосферное давление, S – площадь поршня, k – коэффициент упругости пружины. Найдем молярную теплоемкость нагревания газа в этой системе (№ 1.54). Для пружины, обеспечивающей в каждый момент равновесие поршня, можно записать $Sdp = k\,\mathrm{d}V/S$. Интегрируя это и учитывая подобранное соотношение для начальных условий, находим $p = kV/S^2$. Так как из уравнения состояния идеального газа следует $dp/p + \mathrm{d}V/V = \mathrm{d}T/T$, то получаем $2\mathrm{d}V/V = \mathrm{d}T/T$. В результате для теплоемкости процесса находим

$$C = C_V + pdV/dT = C_V + R/2.$$

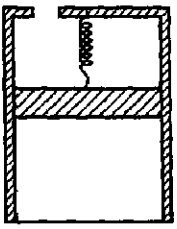

Рис. 1.10

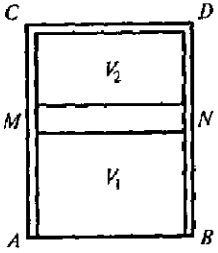

Рис. 1.11

В верхнюю часть цилиндра **вместо пружины** можно заключить, как и в нижний, один моль того же **идеального газа** (рис. 1.11). Количество тепла, получаемое в нижней части цилиндра,

$$\delta Q_1 = C_V dT_1 + p_1 dV_1 = C_V dT_1 + \frac{RT_1 dV_1}{V_1}.$$

В верхней (адиабатической) части $\delta Q_2 = 0$ и, следовательно,

$$C_V dT_2 + \frac{RT_2 dV_2}{V_2} = 0.$$

Теплоемкость процесса в верхней части цилиндра $C_2 = 0$.

Из равенства давлений в частях цилиндра, разделенных невесомым поршнем (MN),

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$\frac{dV_1}{V_1} - \frac{dV_2}{V_2} = \frac{dT_1}{T_1} - \frac{dT_2}{T_2}.$$

А так как $V_1 + V_2$ во время процесса не меняется, то $dV_1 = -dV_2$. Исключая dV_2 и dT_2, получаем

$$\left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} + \frac{R}{C_V V_2}\right] dV_1 = \frac{dT_1}{T_1}.$$

Используя $C_p - C_V = R$, находим

$$\delta Q_1 = \frac{C_V + RV_2}{V_2 + \gamma V_1} dT_1.$$

Следовательно (№ 1.55),

$$C_1 = C_V + \frac{V_2 R}{V_2 + \gamma V_1} = \frac{(V_1 + V_2)\gamma C_V}{V_2 + \gamma V_1}.$$

Считая газ одноатомным и обозначая $(V_1 + V_2) = 2V_0$, получаем (№ 1.56)

$$C_1 = \frac{C_V}{1 - V_2/(5V_0)}.$$

Видно, что в этом случае теплоемкость процесса стремится к бесконечности при V_2, стремящемся к $5V_0$.

Если верх цилиндра сделать проводящим тепло и поддерживать температуру верхней части постоянной, то $C_2 = \infty$, как для изотермического процесса. Так как $dT_2 = 0$, то из равенства давлений на поршне и неизменности суммарного объема получаем $dV_1(1/V_1 + 1/V_2) = dT_1/T_1$. Используя первое начало термодинамики, находим

$$C_1 = \frac{\delta Q}{dT_1} = C_V \frac{V_1 + \gamma V_2}{V_1 + V_2}.$$

Подсчитаем количество тепла, необходимое, чтобы в теплоизолированном цилиндре объемом $2V_0$, в котором находится 2 моля идеального газа, первоначально разделенные на две равные части невесомым теплонепроницаемым поршнем площадью S и имеющие температуру T_0, поршень сместился на расстояние h при нагреве одной части (№ 1.60). По первому началу термодинамики (1.22) тепло идет на изменение внутренней энергии и работу. Работа нагреваемой части газа равна изменению внутренней энергии адиабатически сжимаемой части газа, определяемой (1.31)

$$\Delta E_a = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_0}{V_0 - hS}\right)^{\gamma - 1} - 1\right].$$

Для изменения внутренней энергии нагреваемой части имеем

$$\Delta E = C_V \Delta T = \frac{C_V}{R}\left[p_{кон}(V_0 + hS) - p_0 V_0\right].$$

Конечное давление находим из адиабатического процесса

$$\frac{p_{кон}}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V_0 - hS}\right)^{\gamma}.$$

Складывая энергии, получаем

$$Q = \frac{2RT_0}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_0}{V_0 - hS}\right)^{\gamma} - 1\right].$$

Рассмотрим закрытый цилиндр, в котором помещен один моль идеального газа при температуре $T_0 = 273{,}15$ К и давлении $p_0 = 1$

атм. Боковые стенки цилиндра не проводят тепло, а основания являются хорошими проводниками тепла. Цилиндр и содержащийся в нем газ разделены на две равные части свободно перемещающимся поршнем, не проводящим тепло. Одна половина цилиндра погружается в тающий лед, а другая нагревается до температуры $T = 373{,}15$ К. Найдем объемы V_1 и V_2, занимаемые газом по обе стороны поршня после установления равновесия, а также давление газа p в конце процесса и массу m расплавленного льда, зная теплоту плавления льда $q = 335$ Дж/г (№ 1.57). Учитывая, что начальная температура как раз равна температуре тающего льда, можем написать $p_0V_0 = RT_0$, $pV_1 = (1/2)RT_0$, $pV_2 = (1/2)RT$. Отсюда

$$V_0 = V_1 + V_2 = \frac{1}{2}R\frac{T_0 + T}{p};$$

$$p = \frac{1}{2}R\frac{T_0 + T}{V_0} = \frac{1}{2}R\frac{T_0}{V_1};$$

$$V_1 = \frac{RT_0^2}{p_0\left(T_0 + T\right)} = 9{,}47 \text{ л};$$

$$V_2 = \frac{RT_0T}{p_0\left(T_0 + T\right)} = 12{,}9 \text{ л};$$

$$p = \frac{1}{2}p_0\frac{T_0 + T}{2T_0} = 1{,}18 \text{ атм}.$$

Для изотермического процесса

$$\delta Q = \frac{1}{2}RT_0\frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, получаем

$$Q = \frac{1}{2}RT_0\ln\frac{2V_1}{V_0} = \frac{1}{2}RT_0\ln\frac{p_0}{p_1}.$$

Отсюда масса расплавленного льда $m = Q/q = 0{,}56$ г.

Вместо одного дна цилиндра можно использовать еще один поршень, а промежуточный поршень сделать неподвижной перегородкой. Таким образом, рассматриваем теплоизолированный сосуд, который разделен тонкой, неподвижной, теплопроводящей перегородкой на две части. В одной находится моль газообразного водорода, в другой — моль газообразного гелия (рис. 1.12). В начальный

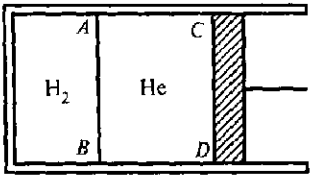

Рис. 1.12

момент в обеих частях одинаковое давление p_0 и одинаковая температура T_0. Затем поршень адиабатически и квазистатически выдвигают, в результате чего объем гелия увеличивается в два раза (№ 1.87). Найдем установившиеся температуры газов после расширения. Из условия адиабатичности и первого начала термодинамики получаем

$$C_{V_в} dT + C_{V_г} dT + p_г dV = 0.$$

Используя уравнение состояния идеального газа и разделяя переменные, имеем

$$\frac{dV}{V} = -\left(C_{V_в} + C_{V_г}\right)\frac{dT}{RT}.$$

Интегрируя и используя начальные условия, находим температуру.

В этой системе начальные температуры водорода и гелия могут различаться (№ 1.86). Начальное давление в гелии равно внешнему давлению на поршень. Затем в результате поступления тепла через перегородку гелий расширяется до тех пор, пока температуры не станут одинаковыми, и совершает работу A. Обозначая изменение объема гелия ΔV, для работы имеем $A = p\Delta V$. Изменение температуры гелия находим из уравнения состояния $pV_г = RT_{0г}$ и $p(V_г + \Delta V) = R(T_{0г} + \Delta T_г)$. Поэтому $\Delta T_г = A/R$. Тепло, переданное гелию, получено за счет уменьшения внутренней энергии водорода:

$$-\Delta E_в = -C_{V_в}\Delta T_в = Q = -\Delta E_г + A = \frac{C_{V_г} A}{R} + A = \left(C_{V_г} + R\right)\frac{A}{R}.$$

Отсюда

$$\Delta T_в = -\left(C_{V_г} + R\right)\frac{A}{C_{V_в} R} = -\frac{A}{R}.$$

Рассмотрим систему, в которой под поршнем в цилиндре находятся **два различных идеальных газа** (по одному молю), разделенных легкой, теплопроницаемой подвижной перегородкой. Найдем **работу**, которая затрачивается на медленное перемещение поршня в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой и сохранения теплового равновесия между газами (№ 1.88). Обозначим начальную температуру T_0, начальный объем обоих газов V_0, конечный V, молярные теплоемкости C_{V1} и C_{V2}. Молярная теплоемкость сум-

мы газов $C_V = (C_{V1} + C_{V2})/2$, а показатель адиабаты $\gamma - 1 = R/C_V$. Используя адиабатичность $\left(pV^\gamma = p_0V_0^\gamma\right)$ и уравнение состояния $(p_0V_0 = 2RT_0)$, находим (см. (1.36))

$$A = p_0V_0\frac{(V_0/V)^{\gamma-1} - 1}{\gamma - 1} = \left(C_{V_1} + C_{V_2}\right)T_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} - 1\right].$$

В рассмотренной выше системе поршень можно вдвигать квазистатически, но настолько быстро, что **теплообмен** к моменту остановки перегородки **не успевает произойти**. Зная начальные объемы газов V_{01} и V_{02} и конечные при остановке движения V_1 и V_2, найдем отношение показателей адиабат газов γ_2/γ_1 (№ 1.89). Используя адиабатичность сжатия газов, имеем

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_{01}}{V_1}\right)^{\gamma_1} = \left(\frac{V_{02}}{V_2}\right)^{\gamma_2},$$

откуда

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{\ln\left(V_{01}/V_1\right)}{\ln\left(V_{02}/V_2\right)}.$$

При **расширении газа в вакуум** в теплоизолированном сосуде отсутствует подвод тепла и не совершается работа, поэтому внутренняя энергия не меняется. В случае идеального газа при этом не меняется температура, т. е. $T_1 = T_0$. Для расширения в два раза имеем $V_1 = 2V_0$ и $p_1 = p_0/2$. Найдем показатель адиабаты газа, если известно, что необходимо сообщить одинаковое количество тепла, чтобы:

1) при постоянном давлении p_1 после расширения в вакуум объем увеличился в 4 раза $V_2 = 4V_1$;

2) после этого при постоянном объеме прийти к начальному давлению p_0 (№ 1.58).

В первом случае получаем $T_2 = 4T_0$. Поэтому $Q = C_p(4T_0 - T_0) = 3C_pT_0$. Во втором случае $T_3 = 2T_2 = 8T_0$. Отсюда $Q = C_V(8T_0 - 4T_0) = 4C_VT_0$. Следовательно, $C_p/C_V = 4/3$.

Идеальный газ представляет редкий случай, когда простое соотношение (1.10) хорошо описывает состояние вещества. Для сложных случаев существует способ получения **соотношений** между функциями состояния **в малой области их изменения**, так называемых дифференциальных связей (между производными). Чтобы получить

связь между функциями состояния, воспользуемся их свойством (полного дифференциала)

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT. \tag{1.49}$$

Это соотношение при постоянном давлении дает (№ 1.1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{1.50}$$

Вводим характеристики вещества вблизи некоторой точки (например, при нормальных условиях):

— коэффициент **объемного теплового расширения**

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p; \tag{1.51}$$

— коэффициент **объемной изотермической сжимаемости**

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \tag{1.52}$$

— **температурный коэффициент давления**

$$\lambda = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{1.53}$$

Для идеального газа (№ 1.5)

$$\alpha = \lambda = \frac{1}{T_0}, \quad \beta = \frac{1}{K} = \frac{1}{p_0}. \tag{1.54}$$

Введенную величину K называют объемным **модулем** изотермического сжатия.

Можно было бы отнести производные к текущим объему и давлению, но тогда коэффициенты не были бы постоянными величинами.

Из соотношения (1.50) следует связь (№ 1.2, 1.3)

$$\lambda = \frac{\alpha}{\beta p_0}. \tag{1.55}$$

В соотношении (1.52) можем объем выразить через плотность:

$$\beta = \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{\rho/\rho_0 - 1}{\Delta p}, \tag{1.56}$$

откуда

$$\rho = \rho_0(1 + \beta\Delta p). \tag{1.57}$$

Для оценки, например, изменения **плотности с глубиной** водоема (№ 1.7) воспользуемся этой формулой, учитывая, что на каждые 10 м воды давление увеличивается на одну атмосферу.

Найдем **связь адиабатической и изотермической сжимаемостей**. Так как внутренняя энергия — функция состояния (полный дифференциал), то

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV. \tag{1.58}$$

Поэтому для теплоемкости имеем

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \frac{\left[(\partial E/\partial V)_T + p\right]dV}{dT}.$$

Отсюда

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{1.59}$$

Тогда

$$\delta Q = C_V dT + \frac{\left(C_p - C_V\right)dV}{(\partial V/\partial T)_p}.$$

Для адиабатического процесса

$$dT_{ад} = -\frac{(\gamma - 1)dV_{ад}}{(\partial V/\partial T)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV_{ад} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp_{ад}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ад} = -\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \tag{1.60}$$

Так как

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV,$$

то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{1.61}$$

Сравнивая (1.61) и (1.60), находим связь между сжимаемостями (№ 1.93)

$$\beta_{ад} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ад} = \frac{1}{\gamma}\beta_T = -\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad (1.62)$$

Отсюда следует и связь между модулями объемного сжатия K, так как $K = 1/\beta$ (№ 1.92).

Получим полезные формулы, связывающие **теплоемкости и производные функций состояния**. Для внутренней энергии можно написать

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V dp. \qquad (1.63)$$

Так как внутреннюю энергию можно считать также зависящей от T и p, то

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V.$$

Вводя энтальпию $I = E + pV$, получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial I - pV}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p - p.$$

Считая, что энтальпия может зависеть от температуры, имеем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

Следовательно, подставляя полученные выражения в (1.63), получаем

$$dE = \left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\right]dV + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp. \qquad (1.64)$$

Так как это полный дифференциал

$$\frac{\partial\left[C_p(\partial T/\partial V)_p - p\right]}{\partial p} = \frac{\partial\left[C_V(\partial T/\partial p)_V\right]}{\partial V}.$$

Производя дифференцирование, находим (№ 1.94)

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1.$$

Если газ подчиняется уравнению состояния $pV = RT$, то из предыдущего уравнения получаем (№ 1.95)

$$\left(C_p - C_V\right) = R + V\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p - p\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V .$$

Нагревание твердого тела приводит только к колебаниям атомов или молекул относительно положений равновесия. Достаточно хорошей моделью твердого тела является представление о нем, как о наборе осцилляторов. Для каждого из трех независимых направлений колебаний осциллятора имеем две степени свободы. Предполагая, что на каждую степень свободы приходится энергия $kT/2$, получаем для каждого атома (молекулы) $3kT$. На моль вещества это дает $3RT$. Таким образом, молярная **теплоемкость твердого тела** равна $C = 3R$ **(закон Дюлонга и Пти)**.

Для получения самоподдерживающейся **термоядерной реакции** в чистом дейтерии (атомный вес $A = 2$) необходимо нагреть его до температуры $T \approx 10^9$ К. Предполагается, что это можно сделать с помощью всестороннего **облучения лазером** замороженного дейтериевого шарика радиусом $r = 5$ мкм и плотностью $\rho = 0{,}15$ г/см^3 в течение $\sim 10^{-11}$ с, за которое дейтерий не успевает существенно разлететься. Оценим величину энергии, поглощаемой дейтериевым шариком, необходимой для осуществления реакции (№ 1.91)

$$E = \nu CT = \frac{4}{3}\frac{\pi r^3 \rho}{A} 3RT \approx 0{,}98 \text{ Дж}.$$

Если известна выделившаяся энергия, то по той же формуле можно вычислить температуру (№ 1.90).

При **ударе свинцовой пули о стальную плиту** она может расплавиться, если скорость достаточно велика. Найдем эту скорость, предполагая, что вся кинетическая энергия пули идет на нагрев ее и испарение (№ 1.24). Если разность температуры плавления свинца и начальной температуры пули ΔT, удельная теплоемкость свинца c и удельная теплота плавления q, то для удельной кинетической энергии получаем $V^2/2 = c\Delta T + q$. Отсюда находим скорость.

2. СКОРОСТЬ ЗВУКА. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ

Напомним, что говорилось о волнах в книге по механике (Корявов В.П. Методы решения задач в общем курсе физики. Механика. — М.: Высшая школа, 2007. С. 269).

Волной называют распространение по пространству какого-то возмущения, например, изменения массовой скорости (скорости частиц), давления (напряжения), плотности или другой характеристики состояния среды, находящейся в этом пространстве. Например, повышение давления в воздухе в одном месте передается соседним областям: по воздуху распространяется звуковая либо ударная (взрывная) волна. **Скоростью волны** называют скорость, с которой распространяется возмущение. Она, как правило, значительно превосходит скорость смещения частиц среды, которые увлекаются волной (массовую скорость).

Для различных возмущений возможно общее **единое описание** процесса распространения волн. Наиболее простым оно является для так называемых слабых волн, когда величины возмущений, переносимых волной, малы по сравнению с соответствующими характеристиками состояния среды. Например, волна сжатия, распространяющаяся в воздухе или в воде, является **слабой**, если изменение давления в волне значительно меньше модуля объемного сжатия (обратной величины объемной сжимаемости). Такую волну называют **звуковой**. Получим волновое уравнение и его решение для одномерного, плоского распространения звуковой волны в воздухе. При этом величина смещения бесконечно малого элемента среды (воздуха), заключенного между координатой x и координатой $x + \Delta x$, $u(x, t)$, в волне будет зависеть от двух переменных: пространственной координаты x и времени t.

На рис. 2.1 показано смещение границ этого элемента. Вводя плотность среды ρ_0 и изменение плотности в волне $\Delta\rho$, из условия сохранения массы элемента получаем

$$\rho_0 \Delta x = (\rho_0 + \Delta\rho)[x + \Delta x + u(x + \Delta x, t) - x - u(x, t)].$$

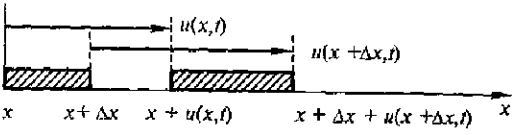

Рис. 2.1

Разлагая смещение в ряд Тейлора, имеем

$$\rho_0 \Delta x = (\rho_0 + \Delta\rho)\left[\Delta x + (\partial u/\partial x)\Delta x\right].$$

Отсюда, так как $\Delta\rho \ll \rho_0$ и, следовательно, $(\partial u/\partial x) \ll 1$,

$$\Delta\rho \approx -\rho_0 (\partial u/\partial x). \tag{2.1}$$

Второй закон Ньютона для элемента дает

$$\rho_0 \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = p(x,\ t) - p(x + \Delta x,\ t) \approx -\frac{\partial \Delta p}{\partial x}\Delta x. \tag{2.2}$$

Предполагая, что процесс изменения плотности в волне происходит быстро и теплообмен не успевает произойти, т. е. предполагая, что **процесс** распространения звука является **адиабатическим**, имеем

$$\Delta p = (\partial p/\partial \rho)_{\text{ад}}\, \Delta\rho = c_{\text{зв}}^2 \Delta\rho. \tag{2.3}$$

Здесь введено обозначение производной давления по плотности, смысл которого станет ясным из волнового уравнения, которое получим из (2.1), (2.2) и (2.3).

Дифференцируя (2.1) по x и подставляя в (2.2) с учетом (2.3), получаем

$$\partial^2 u/\partial t^2 = c_{\text{зв}}^2 \partial^2 u/\partial x^2. \tag{2.4}$$

Это уравнение является общим для описания распространения **слабых возмущений** и называется волновым. Оно связывает частные производные второго порядка, которые вычисляются дифференцированием только по одной (в данном случае из двух) переменной и для обозначения которых используется курсив (круглые буквы для дифференциалов). Легко проверить, что решением уравнения (2.4) будет любая произвольная функция, аргументом которой является $x - c_{\text{зв}}t$ или $x + c_{\text{зв}}t$. Общее решение (2.4) представляет сумму двух произвольных функций от этих аргументов

$$u(x,\ t) = f_1(x - c_{\text{зв}}t) + f_2(x + c_{\text{зв}}t). \tag{2.5}$$

Аргументы функций называют фазами. Постоянство аргумента приводит к постоянству функции. Постоянной $f_1(x - c_{зв}t)$ будет при

$$x - c_{зв}t = \text{const}. \tag{2.6}$$

Эта постоянная фаза, так же как и $f_1(x - c_{зв}t)$, распространяется по x со скоростью, которую определяем как dx/dt при условии выполнения (2.6)

$$dx/dt = c_{зв}. \tag{2.7}$$

Поэтому $f_1(x - c_{зв}t)$ называют волной, бегущей (или **бегущей волной**) в положительном направлении оси x.

Аналогичным образом $f_2(x + c_{зв}t)$ будет постоянным при

$$x + c_{зв}t = \text{const}. \tag{2.8}$$

Скорость этой фазы

$$dx/dt = -c_{зв}. \tag{2.9}$$

Поэтому $f_2(x + c_{зв}t)$ называют волной, бегущей в отрицательном направлении оси x.

Таким образом, введенная в (2.3) величина является скоростью распространения звуковых (слабых) волн и определяется как

$$c_{зв} = \left[(\partial p/\partial \rho)_{ад}\right]^{1/2}. \tag{2.10}$$

Уравнение (2.4) является уравнением **гиперболического типа**. Линии (2.6) и (2.8) называют **характеристиками**. По ним распространяются постоянные значения функции, описывающей возмущение.

Для нахождения конкретного вида функций f_1 и f_2 должны быть заданы дополнительные условия. Это могут быть **начальные** или **граничные условия**. Волна может охватывать разные по величине области пространства. Если возмущение локализовано в небольшой области по сравнению с расстоянием, на которое оно распространяется, то его называют **одиночной волной**. Несколько одиночных волн, распространяющихся вместе (группой), называют **цугом волн**. Когда волна занимает все пространство от $x = -\infty$ до $x = +\infty$, ее называют **бесконечно протяженной**. Такая волна может обладать **периодичностью**, т. е. повторяемостью следования возмущений в зависимости от x. При этом периодическим будет и изменение величины смещений в каждой точке пространства в зависимости от времени. Если эти периодические изменения описываются гармоническими функциями (синусом или косинусом), то волну называют **гармонической**. Рас-

стояние по x между ближайшими одинаковыми смещениями, происходящими в одну и ту же сторону, в один и тот же момент времени (t = const), называют **длиной волны**. С периодом волны T и скоростью распространения фазы волны $c_{зв}$ длина волны, обозначаемая обычно λ и представляющая путь, проходимый фазой за период, связана следующим образом:

$$\lambda = c_{зв} T. \tag{2.11}$$

Вводя плотность из (1.27) для адиабатического процесса имеем

$$(\partial p/\partial \rho)_{ад} = \gamma p/\rho = c_{зв}^2. \tag{2.12}$$

Для идеального газа из (1.10)

$$p = \rho RT/\mu. \tag{2.13}$$

Поэтому для идеального газа с показателем адиабаты γ и молекулярным весом μ получаем

$$c_{зв} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{ад}\right]^{1/2} = \left(\frac{\gamma p}{\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma RT}{\mu}\right)^{1/2} = \left[(\gamma - 1)c_p T\right]^{1/2}. \tag{2.14}$$

Здесь c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Отсюда при небольшом относительном изменении температуры для относительного изменения скорости звука имеем

$$\frac{\Delta c_{зв}}{c_{зв}} \approx \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}$$

(№ 2.1). Формула (2.14) позволяет провести и другие подсчеты. Например, выразить скорости звука в разных газах при одной и той же температуре через отношение молекулярных весов (№ 2.2) или вычислить показатель адиабаты по скорости звука, давлению, температуре и плотности (№ 2.3).

Для резонанса звука, например, в **органной трубе** ее длина должна равняться целому числу половин длин волн $l = n\lambda/2$. Можно рассмотреть одинаковые трубы (соответствующие одинаковому числу полуволн), продуваемые различными газами с различными температурами. Для отношения излучаемых частот ($\nu = 1/T$) из (2.11), (2.10) и (2.13) получаем

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{c_1}{c_2} = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\frac{\mu_2}{\mu_1}\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}. \tag{2.15}$$

Отсюда определяем нужную температуру для необходимого отношения частот (№ 2.7).

При вычислении скорости распространения звука в смеси газов (№ 2.4) надо воспользоваться полученными ранее формулами для характеристик смеси (1.21), (1.33) и (1.32).

Чистоту смеси газов, например молярный процент примеси (α), можно контролировать, измеряя относительное изменение скорости звука. Рассмотрим примесь аргона ($\mu_а$ = 40 г/моль) в гелии ($\mu_г$ = 4 г/моль). Для разности квадратов скоростей звука в чистом гелии и в смеси имеем

$$c_{зв\,г}^2 - c_{зв\,см}^2 = \left(c_{зв\,г} - c_{зв\,см}\right)\left(c_{зв\,г} + c_{зв\,см}\right) \approx \Delta c_{зв}\, 2c_{зв\,г},$$

откуда

$$\frac{\Delta c_{зв}}{c_{зв}} \approx \frac{1}{2}\left(1 - \frac{c_{зв\,см}^2}{c_{зв\,г}^2}\right).$$

Из (1.21), (1.33) и (1.32) получаем

$$c_{зв\,см}^2 = RT\frac{\nu_г + \nu_а}{\nu_г\mu_г + \nu_а\mu_а}\,\frac{\nu_г C_{p\,г} + \nu_а C_{p\,а}}{\nu_г C_{V\,г} + \nu_а C_{V\,а}}. \qquad (2.16)$$

Чтобы заметить 1 % молярной примеси аргона, из предыдущих формул получаем (№ 2.6)

$$\frac{\Delta c_{зв}}{c_{зв}} \approx \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1{,}01}{1{,}1}\right) \approx 0{,}045.$$

При использовании вместо воздуха некоторых смесей, например в батискафах, изменяется характерная частота голоса находящихся в них людей. Формула (2.16) позволяет найти скорость звука в смеси, а (2.15) — изменение частоты (№ 2.8).

Значительное увеличение температуры газа приводит к диссоциации молекул и ионизации атомов. При этом изменяются показатель адиабаты γ, давление p, число частиц в единице объема n, температура T. Отметим, что плотность ρ не меняется, если не меняются масса и объем. Отношение скорости звука при нагреве к скорости звука при нормальных условиях (для случая неизменности плотности)

$$\frac{c_{зв}}{c_{зв\,0}} = \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\,\frac{p}{p_0}\right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\,\frac{n}{n_0}\,\frac{T}{T_0}\right)^{1/2}. \qquad (2.17)$$

При большой температуре (например, 10^7 К) в кислороде число частиц в единице объема меняется в $2(1 + 8) = 18$ раз (см. с. 9 и 22), а показатель адиабаты от величины для двухатомного газа (7/5) до величины одноатомного (5/3) (№ 2.5).

Степень диссоциации в газе увеличивается при **уменьшении давления** при постоянной температуре. Обозначая степень диссоциации для двухатомного газа α (число молей ν_0, молекулярный вес μ_0), получаем, что в результате диссоциации остается $(1 - \alpha)\nu_0$ молей двухатомных молекул и образуется $2\alpha\nu_0$ молей одноатомных. Всего частиц после диссоциации $\nu = (1 + \alpha)\nu_0$. Молекулярный вес после диссоциации определяем из сохранения массы $\mu = \mu_0\nu_0/\nu = \mu_0/(1 + \alpha)$. Показатель адиабаты после диссоциации

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{(1-\alpha)\nu_0\,(7/2)\,R + 2\alpha\nu_0\,(5/2)\,R}{(1-\alpha)\nu_0\,(5/2)\,R + 2\alpha\nu_0\,(3/2)\,R} = \frac{7+3\alpha}{5+\alpha}.$$

Если известно, что в результате диссоциации скорость звука увеличится, например, на 12 %, то можно, используя (2.15), найти степень диссоциации (№ 2.24) из уравнения

$$\frac{c_{\text{зв}}^2}{c_{\text{зв}\,0}^2} = (1{,}12)^2 = \frac{(5/7)(1+\alpha)(7+3\alpha)}{5+\alpha}.$$

Неоднородность реальной атмосферы и гидросферы, а также течения в воздухе и воде могут привести к несимметричному распространению звуковых волн.

Рассмотрим распространение волны (луча) из точечного источника, расположенного (рис. 2.2) в начале координат (горизонтальная r и вертикальная z) в среде, скорость звука в которой меняется по вертикали:

$$c = c_0(1 + az). \tag{2.18}$$

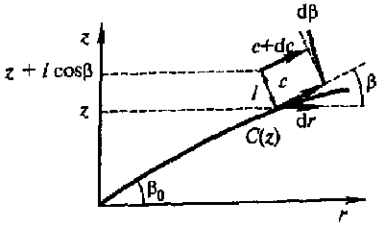

Рис. 2.2

Для получения зависимости изменения угла наклона луча по времени на рис. 2.2 проведены два бесконечно близких луча. Устремляя расстояние между лучами l к нулю, получаем

$$\frac{-d\beta}{dt} = \frac{c_0 a(z + l\cos\beta - z)}{l} = c_0 a\cos\beta. \tag{2.19}$$

Для компоненты скорости по вертикали имеем

$$dz/dt = c_z = c\sin\beta. \tag{2.20}$$

Деля (2.20) на (2.19), подставляя (2.18), разделяя переменные и интегрируя, находим

$$\frac{1 + az}{\cos\beta} = \frac{c}{c_0\cos\beta} = \text{const}. \tag{2.21}$$

Обозначая угол наклона луча в начале координат β_0, получаем закон Снеллиуса

$$c\cos\beta_0 = c_0\cos\beta. \tag{2.22}$$

Вдоль луча

$$dz/dr = \operatorname{tg}\beta. \tag{2.23}$$

Поэтому уравнение, описывающее луч,

$$r = \int_0^z \frac{dz}{\operatorname{tg}\beta} = \int_0^z \frac{(1 + az)\cos\beta\, dz}{\left[1-(1 + az)^2\cos^2\beta_0\right]^{1/2}}. \tag{2.24}$$

В результате интегрирования получаем уравнение луча (траекторию элемента волны)

$$\left[r - \frac{1}{a}\operatorname{tg}\beta_0\right]^2 + \left(z + \frac{1}{a}\right)^{1/2} = \frac{1}{a^2\cos^2\beta_0}. \tag{2.25}$$

Отсюда видно, что луч представляет дугу окружности. Максимальное отклонение луча от горизонтальной оси соответствует $\beta = 0$ и из (2.22) и (2.18)

$$z_м = \frac{1}{a\cos\beta_0} - \frac{1}{a}. \tag{2.26}$$

При этом

$$r_м = \frac{\operatorname{tg}\beta_0}{a} = \frac{1}{a}\left[(1 + az_м)^2 - 1\right]^{1/2}. \tag{2.27}$$

Приведенными выше формулами можно воспользоваться, например, для оценки расстояния, на котором еще будет слышен гром, если он образовался на высоте $H = 4$ км в атмосфере, температура которой уменьшается с высотой $T = T_0 - \alpha z$. Температура на поверхности земли $T_0 = 300$ К, $\alpha = 10^{-2}$ К/м. Атмосферу считаем идеальным газом. Рассеянием звука на атмосферных неоднородностях пренебрегаем, источник грома считаем точечным (№ 2.21). В координатах рис. 2.2 $H = z_м = 4000$ м, $a = \alpha/2T_0 = 1{,}67 \cdot 10^{-5}$ м$^{-1}$, $\cos\beta_0 = 1/(1 + aH) = 0{,}938$, $\beta = 20°$, $r_м = \operatorname{tg}\beta_0/a = 21$ км.

Из законов сохранения массы и энергии вдоль тонкой трубки при стационарном (неизменном во времени) течении жидкости или газа в механике было получено уравнение **Бернулли** (см.: Корявов В.П. Методы решения задач в общем курсе физики. Механика. — М.: Высшая школа, 2007. С. 349).

В законе сохранения энергии учитывалось изменение кинетической и потенциальной энергии жидкости за счет работы сил давления, но не учитывалось изменение тепловой (внутренней) энергии, связанное со сжимаемостью, вязкостью и теплопроводностью.

В термодинамике будем считать трубку тока теплоизолированной (адиабатической) и в законе сохранения энергии учитывать внутреннюю энергию, а потенциальную энергию в поле тяжести полагать неизменной. В таком случае для идеального газа с учетом (1.24), (1.25), (1.26) и (1.18) уравнение **Бернулли** имеет вид

$$c_V T + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} = w + \frac{v^2}{2} = c_p T + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \qquad (2.28)$$

Здесь использованы удельные теплоемкости подобно (1.24), w — удельная энтальпия. Все параметры поперек трубки считаем неизменными.

Для адиабатического течения

$$dW = d(E + pV) = dE + pdV + Vdp = Vdp.$$

Для удельной энтальпии $dw = dp/\rho$. Подставляя в (2.28), находим $vdv = -dp/\rho$. Так как здесь $dp/d\rho = c_{зв}^2$, получаем

$$\frac{d(\rho v)}{dv} = \rho\left(1 - \frac{v^2}{c_{зв}^2}\right).$$

Плотность потока ρv растет с увеличением скорости при дозвуковой скорости $v < c_{зв}$ и падает при сверхзвуковой скорости. Сужая

поток, можем дойти до звуковой скорости потока. Затем, расширяя, получаем сверхзвуковую скорость. Устройство, обеспечивающее такое течение, называют **соплом**.

При истечении из сосуда, где скорость можно считать нулевой, а температуру T_0, получаем

$$c_p T + v^2/2 = c_p T_0. \tag{2.29}$$

Вместо температур можно задавать скорости звука, пользуясь (2.15)

$$(\gamma - 1) v^2/2 + c_{зв}^2 = c_{зв\,0}^2. \tag{2.30}$$

Для температур имеем соотношение

$$T_0 = T\left[1 + \frac{(\gamma - 1) v^2}{2 c_{зв}^2}\right] = T\left[1 + \frac{(\gamma - 1) M^2}{2}\right]. \tag{2.31}$$

Здесь введено число Маха M.

При истечении идеального газа в вакуум (№ 2.18) максимальная скорость

$$v_м = c_{зв}\left(\frac{2}{\gamma - 1}\right)^{1/2}.$$

Такая скорость достигается, если используется специальное сопло, которое вначале сужается до тех пор, пока в самом узком сечении не будет скорость v^*, равная местной скорости звука, а затем расширяется. Из (2.30)

$$v^* = c_{зв}^* = c_{зв\,0}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{1/2}. \tag{2.32}$$

Если не обеспечить расширения потока, например, при течении через короткую трубку, то после достижения скорости, равной скорости звука, в потоке могут возникнуть ударные волны. Используя (2.29), (2.32) и (2.14), находим отношение температуры в начале трубки, где считаем скорость нулевой, к температуре в конце трубки:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\gamma + 1}{2}.$$

Используя условие адиабатичности течения, находим отношение давлений в начале и конце трубки:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma/(\gamma - 1)} = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\gamma/(\gamma - 1)}.$$

Таким образом, если отношение давлений превысит приведенную величину, то в трубке будут возникать ударные волны (№ 2.23).

Рассмотрим истечение идеального газа (показатель адиабаты γ, удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p) из сосуда, где он имел температуру T_1 и находился под давлением p_1, через сопло в атмосферу с давлением p_2 (№ 2.10, 2.12). При адиабатическом расширении струи для вычисления температуры в вытекающей струе T_2 имеем

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{p_2}{p_1}\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}. \qquad (2.33)$$

Для скорости на выходе из сопла с помощью (2.29), считая скорость внутри баллона равной нулю, получаем

$$v^2 = 2c_p\left(T_1 - T_2\right) = 2c_p T_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = 2c_p T_1\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right].$$

Максимальная возможная скорость (№ 2.17) будет при истечении в вакуум $p_1 \gg p_2$.

При задании скорости истечения по тем же формулам можно найти температуру вытекающего газа и давление в баллоне (№ 2.11).

Если из сосуда за время dt вытекает $d\nu$ молей газа, то изменение внутренней энергии газа в сосуде равно уносимой потоком энергии. Из уравнения Бернулли уносимая энергия на один моль равна

$$\mu v^2/2 = C_p T. \qquad (2.34)$$

Здесь C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении.

Таким образом,

$$\nu C_V T - (\nu - d\nu)\, C_V (T - dT) = C_p T d\nu.$$

Отсюда

$$\frac{\left(C_p - C_V\right)}{C_V}\frac{d\nu}{\nu} = \frac{dT}{T}.$$

Интегрируя и обозначая начальное состояние нулевым индексом, находим конечную температуру при вытекании известного количества газа (№ 2.15):

$$T = T_0\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{R/C_V} = T_0\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{\gamma-1}.$$

Вытекание может происходить из одного сосуда в другой. Найдем конечную концентрацию газа во втором сосуде, если начальное давление в первом 20 атм при температуре $T_0 = 300$ К, а во втором вначале форвакуум, а после закрытия крана и установления равновесия давление $p_2 = 320$ мм рт. ст. (№ 2.16). Для определения температуры во втором сосуде пользуемся тем, что втекшая энергия (2.34) равна внутренней после установления равновесия: $C_p T_0 = C_V T_2$. Зная показатель адиабаты γ, концентрацию n, находим из уравнения состояния $p_2 = nkT_2$.

Если в вакуум вытекает смесь газов, то в (2.34) надо подставить параметры смеси, пользуясь (1.21) и (1.33). В случае равенства масс двух газов в смеси (№ 2.14) $\nu_1\mu_1 = \nu_2\mu_2$ и $\nu_1/\nu_2 = \mu_2/\mu_1$. Для смеси

$$\mu = \frac{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

и $C_p = (\nu_1 C_{p1} + \nu_2 C_{p2})$.

Скорость ракеты $v_{кон}$ зависит от скорости истечения газа из сопла двигателя v. Если известна температура горения химического горючего для ракетных двигателей и молярная масса продуктов горения, то можно найти отношение начальной и конечной масс ракеты для достижения некоторой конечной скорости из соотношения $v_{кон} = v\ln(m_{нач}/m_{кон})$, где v определяется по (2.34) (№ 2.13).

Уравнение Бернулли (2.29) можно применить и при обтекании тел потоком газа. На теле всегда есть точка, называемая **критической**, в которой скорость потока равна нулю. Применяя уравнение Бернулли (2.29) к линии тока, приходящей в критическую точку, можем найти в ней температуру, если задана скорость потока и температура в нем на значительном расстоянии от тела (в невозмущенном потоке) (№ 2.19, 2.22). Отметим, что уравнение Бернулли можно применять и при скорости тела, большей скорости звука, когда перед ним возникает ударная волна.

Для определения давления в критической точке можно воспользоваться адиабатической связью (2.33), но только при отсутствии ударной волны (№ 2.20).

3. ЦИКЛЫ. РАСЧЕТ РАБОТЫ, ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ, ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И КПД

Никто не сомневается, что всю работу можно превратить в тепло. Но с обратным превращением существует некоторая нечеткость. Полностью все тепло превратить в работу можно только в однократном процессе, например подводя тепло к вертикально стоящему цилиндру, наполненному идеальным газом и сверху закрытым поршнем с грузом, например, в виде кучи песчинок, которые в процессе совершения работы поочередно снимаются. При изотермическом процессе получаем, что все тепло при квазиравновесии (обратимости) превращается в работу по подъему поршня с грузом. Для практических целей необходимо многократное превращение — создание **цикличности**. В таком случае невозможно все тепло превратить в работу.

Для получения работы необходимо иметь **рабочее тело**, которое, например, может представлять идеальный газ в цилиндре с поршнем или в турбине. К рабочему телу от **нагревателя**, имеющего температуру T_1, подводится тепло Q_1, часть которого хотят превратить в работу A. Чтобы вернуться к начальному состоянию рабочего тела, приходится часть тепла Q_2 передать **холодильнику**, имеющему температуру T_2. На рис. 3.1 дана схема циклического процесса. **Обратимость** процесса, т. е. возможность в каждый момент изменить его направление бесконечно малым изменением равновесия, и сохранение энергии (**первое начало**) дают

$$A = Q_1 - Q_2. \qquad (3.1)$$

Коэффициент полезного действия (КПД)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \qquad (3.2)$$

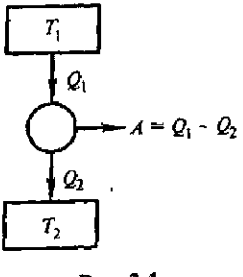

Рис. 3.1

Наибольшим КПД обладает цикл **Карно**, состоящий из двух изотерм и двух адиабат.

На рис. 3.2 приведена диаграмма цикла Карно. Стрелками указано направление, при котором извлекается работа, определяемая площадью внутри контура. При контакте рабочего тела с нагревателем тепло идет от нагревателя к рабочему телу за счет того, что рабочему телу дается возможность (путем уменьшения давления) при расширении снизить температуру на бесконечно малую величину, которая затем сразу повышается до равновесной. Повторение этого и создает обратимый (называемый квазистатическим или квазиравновесным) процесс. При контакте с холодильником давление повышается, температура увеличивается (на бесконечно малую величину) и рабочее тело отдает тепло холодильнику. Изменение температуры рабочего тела от температуры нагревателя к температуре холодильника и обратное происходит по адиабатическому закону таким образом, чтобы при контакте температура рабочего тела совпала с температурой соответственно холодильника или нагревателя.

Обратимость цикла Карно позволяет отбирать тепло (Q_2) у тела с более низкой температурой (T_2) и передавать его телу с более высокой температурой (T_1) при совершении работы (A), как это показано на рис. 3.3. Такой цикл называют **холодильным**.

Если известен КПД тепловой машины Карно η и подводимая к ней работа A, то **тепло, отбираемое** в холодильном цикле (№ 3.2), определяется из (3.2)

$$Q_2 = A\frac{1-\eta}{\eta}.$$

Используя в качестве рабочего тела идеальный газ, можно вычислить подводимое к рабочему телу **тепло** (Q) и совершаемую им **работу** (A). На **изотерме**

$$Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p\,dV = \nu RT\int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad (3.3)$$

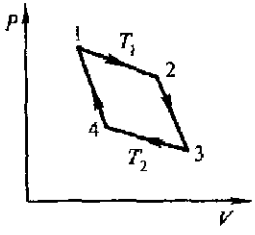

Рис. 3.2

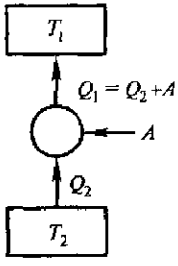

Рис. 3.3

На адиабатах (см. рис. 3.2)

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}, \quad T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}.$$

Отсюда следует

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}. \tag{3.4}$$

Подставляя эти выражения в (3.2) и используя (3.3) и (3.4), получаем для КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{3.5}$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \tag{3.6}$$

В этих формулах можно работу и тепло брать в единицу времени и таким образом переходить к мощностям (N).

Может возникнуть вопрос: что дает больший КПД в цикле Карно **увеличение температуры** нагревателя на ΔT или уменьшение температуры холодильника на такую же величину (№ 3.1)? Этот вопрос решается простым расчетом с помощью (3.5):

$$\eta_1 = \frac{T_1 + \Delta T - T_2}{T_1 + \Delta T}, \quad \eta_2 = \frac{T_1 - (T_2 - \Delta T)}{T_1}.$$

Так как числители одинаковые, а знаменатель в первом варианте больше, то, следовательно, выгоднее понижать температуру холодильника.

Если известны температуры нагревателя (T_1) и холодильника (T_2), показатель адиабаты (γ) идеального газа, используемого в качестве рабочего тела (один моль), в цикле Карно и минимальный и максимальный объемы в ходе цикла (V_1 и V_3) (см. рис. 3.2), то можно вычислить подводимое (Q_{12}) и отводимое (Q_{34}) тепло и работу $A = Q_{12} + Q_{34}$ (№ 3.3).

Из (3.3) подводимое тепло

$$Q_{12} = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1},$$

отводимое тепло

$$Q_{34} = RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}.$$

Чтобы выразить эти величины через минимальный и максимальный объемы, воспользуемся связью на адиабатах

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}.$$

Атмосферу Земли можно рассматривать как гигантскую тепловую машину, в которой роль нагревателя и холодильника играют экваториальная зона и зоны полюсов, а источником энергии является солнечная радиация, полный поток (мощность) которой равен Q (приблизительно $1{,}7 \cdot 10^{17}$ Вт). Работа машины проявляется в создании ветровых потоков мощности $A = \eta Q$. Можно предположить, что КПД (η) на порядок меньше максимального, определяемого (3.5), где разность температур равна разности между температурой на экваторе (310 К) и на полюсе (260 К). Для средней мощности ветров, отнесенной к единице площади поверхности Земли (S), (№ 3.35) получаем $N = \eta Q/S \approx 5 \cdot 10^6$ Вт/км^2.

Если известно, какое количество тепла (Q_2) отводится с помощью холодильной машины Карно, и известны температуры горячего (T_1) и холодного (T_2) резервуаров, то, используя (3.1) и (3.6), получаем необходимую для этого работу (№ 3.4)

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_2\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right).$$

Оценим стоимость изготовления 1 кг льда в домашнем холодильнике с температурой испарителя фреона $T_2 = 261$ К и радиатора $T_1 = 313$ К (№ 3.40). В приведенную выше формулу подставляем сумму тепла, отнимаемого у воды при комнатной температуре для ее охлаждения до температуры превращения в лед (0 °С), и тепла, связанного с превращением, $Q_2 = (c\Delta t + q)m$. Подставляя сюда удельную теплоемкость ($c = 1$ кал $\cdot$ г$^{-1} \cdot$ К$^{-1}$) и удельную теплоту превращения ($q = 80$ кал $\cdot$ г$^{-1}$, 1 кал = 4,18 Дж) и считая начальную температуру комнатной (20 °С), находим работу для получения 1 кг льда $A = 23$ Вт/ч. Умножая на цену электроэнергии, получаем результат.

Для характеристики **холодильной машины** вводится **эффективность** (отношение отобранного тепла к затраченной работе)

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \qquad (3.7)$$

С КПД тепловой машины (отношение полученной работы к теплу, отданному нагревателем) эта величина связана следующим образом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_2}{T_1}\frac{1}{\varepsilon}. \qquad (3.8)$$

Диапазон изменения КПД

$$0 < \eta < 1. \qquad (3.9)$$

Диапазон изменения эффективности

$$\infty > \varepsilon > 0. \qquad (3.10)$$

Можно ввести еще характеристику **теплового насоса** (отношение подводимого тепла к затрачиваемой работе)

$$\gamma = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \qquad (3.11)$$

Постоянную температуру в комнате T_1 можно поддерживать с помощью нагревателя, например, мощности N_1, а можно использовать тепловую машину, работающую по холодильному циклу (тепловой насос мощности N_2), отбирающему тепло у окружающего воздуха с температурой T_2. Так как должна быть подведена та же мощность N_1 из (3.11), заменяя Q на N, получаем

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Отсюда находим мощность теплового насоса N_2, которая оказывается меньше мощности нагревателя (N_1) (№ 3.29).

Считая холодильный агрегат идеальной машиной, работающей между комнатой (температура T_1) и камерой холодильника, находящегося в комнате (температура T_2), определим, как изменится температура в камере (T_{22}) при том же расходе электроэнергии, если температура в комнате снизится с T_1 до T_{11} (№ 3.44). Так как расходуемая электроэнергия тратится на поток тепла от комнаты к холодильной камере, который пропорционален разности температур комнаты и камеры холодильника, то $q = a(T_1 - T_2) = a(T_{11} - T_{22})$. Отсюда

$$T_{22} = T_{11} - T_1 + T_2.$$

Разность температур в помещении T_1 и на улице T_2 можно поддерживать с помощью бензиновой горелки. Но более выгодно ис-

пользовать бензин в движке с КПД $\eta = 0{,}4$ (40 %) и с помощью полученной механической энергии запустить тепловой насос, перекачивающий по холодильному циклу теплоту с улицы в помещение. Считая, что движок находится вне помещения, найдем температуру в помещении (№ 3.43). Обозначая мощность бензиновой горелки q, можем приравнять ее потоку тепла из помещения на улицу, который пропорционален разности температур $q = a(T_1 - T_2)$. При работе теплового насоса, когда в помещении установится температура T_{11}, поток на улицу равен подводимой тепловым насосом мощности $N_{11} = a(T_{11} - T_2)$, который в соответствии с (3.5) равен $N_{11} = N_2 + \eta q$, где N_2 — мощность, отбираемая с улицы, а q — мощность бензиновой горелки, передаваемая тепловому насосу. Из (3.11), заменяя Q на N, находим $N_2/T_2 = N_{11}/T_{11}$. Исключая коэффициент пропорциональности a, получаем уравнение для определения T_{11}

$$(T_{11} - T_2)^2 = \eta T_{11}(T_1 - T_2).$$

Кондиционер, охлаждающий помещение, является холодильной машиной. Температура воздуха снаружи T_1, а в помещении T_2 устанавливается при мощности потребляемой кондиционером $N_к$. Если от помещения отбирается мощность N_2, то из (3.6), заменяя Q на N, имеем

$$\frac{N_2}{T_2} = \frac{N_2 + N_к}{T_1}.$$

При увеличении мощности, отбираемой в помещении на ΔN (если в помещении начинает работать прибор, выделяющий мощность ΔN, а температура не должна меняться), мощность кондиционера надо увеличить на $\Delta N_к$. Поэтому

$$\frac{N_2 + \Delta N}{T_2} = \frac{N_2 + N_к + \Delta N_к}{T_1}.$$

Отсюда находим увеличение мощности кондиционера (№ 3.30).

Если температура снаружи T_1 увеличится на ΔT при неизменной T_2 и неизменной отбираемой мощности N_2, то придется увеличить мощность холодильной машины $N_х$ на ΔN. Поэтому

$$\frac{N_2}{T_2} = \frac{N_2 + N_х + \Delta N}{T_1 + \Delta T}.$$

При заданном отношении T_1/T_2 и ΔT можно найти $\Delta N/N_х$ (№ 3.31).

Тепловые резервуары цикла могут изменять свои параметры. Например, идеальная тепловая машина, работающая по холодиль-

ному циклу, отбирает тепло у тающего льда (0 °С) и передает кипящей воде (100 °С). Изменяются количества льда и пара, а температуры резервуаров не меняются. Поэтому затраченная работа A и количество образующегося льда (m_2) для получения, например, m_1 кг пара (№ 3.24) определяется с помощью (3.5). Обозначая удельную теплоту плавления льда q и удельную теплоту парообразования воды λ, получаем

$$m_2 = \frac{Q_2}{q}, \quad Q_2 = \frac{Q_1 T_2}{T_1}, \quad Q_1 = \lambda m_1, \quad A = Q_1 - Q_2.$$

При изменении температуры тепловых резервуаров формулы (3.5) записываются для бесконечно малых передач тепла, при которых температуру можно считать неизменной. Найдем максимальную работу, которую можно получить от периодически действующей тепловой машины, нагревателем которой служит m_1 кг воды при начальной температуре T_1, а холодильником m_2 кг льда при температуре плавления T_2 с удельной теплотой плавления q к моменту, когда растает весь лед (№ 3.25). Определим также температуру воды в этот момент. Схема цикла показана на рис. 3.4. При плавлении льда температура не меняется. Температура воды падает до $T_к$. Из (3.5) для бесконечно малых передач тепла имеем

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_2}{T_2}. \tag{3.12}$$

Тепло, полученное льдом, $Q_2 = qm_2$. Тепло, получаемое рабочим телом от воды массы m_1 с удельной теплоемкостью c, положительная величина. И так как температура воды уменьшается, то $\delta Q = -cm_1 dT$. Следовательно,

$$\frac{Q_2}{T_2} = -\int_{T_1}^{T_к} cm_1 \frac{dT}{T} = cm_1 \ln \frac{T_1}{T_к}.$$

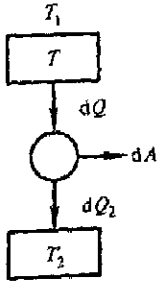

Рис. 3.4

Отсюда определяем $T_к$ и затем максимальную работу

$$A = cm_1(T_1 - T_к) - m_2 q.$$

Аналогично можно рассмотреть и получение работы за счет превращения пара в воду (№ 3.26).

Найдем максимальную работу, которую может совершить идеальная тепловая машина, если име-

ются ν молей льда при температуре 0 °C (T_0) и окружающая среда при температуре T_1 (№ 3.33). В данном случае весь лед тает, а затем образовавшаяся вода нагревается до температуры T_1. Если задана молярная теплота плавления льда q, то из (3.6)

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_0} = \frac{\nu q}{T_0}$$

и из (3.5) получаем работу на первом этапе

$$A_1 = \nu q\left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right).$$

На втором этапе вода, образовавшаяся из льда, будет нагреваться от температуры T_0 до температуры T_1. Обозначая молярную теплоемкость воды C, из (3.12) имеем

$$\delta A_2 = \delta Q_1 - \delta Q_2 = \delta Q_2\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) =$$

$$= \nu C dT_2\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) = \nu C T_1 d\frac{T_2}{T_2} - \nu C dT_2.$$

Интегрируя при изменении T_2 от T_0 до T_1, находим

$$A_2 = \nu C\left[T_1 \ln\frac{T_1}{T_0} - (T_1 - T_0)\right].$$

Полная работа равна сумме найденных работ:

$$A = \nu q\left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right) + \nu C\left[T_1 \ln\frac{T_1}{T_0} - (T_1 - T_0)\right]. \qquad (3.13)$$

В случае использования айсберга температуры льда и воды близки, поэтому для оценки максимальной возможной работы, которую может совершить идеальная тепловая машина, можно ограничиться работой A_1 (№ 3.34).

Уравнение (3.12) может быть использовано и в холодильном цикле. Например, замораживается вода в ванночке (начальная температура 0 °C), а тепло передается воде в банке массой M, которая в начальный момент имеет температуру T_1. Найдем, какое количество льда образуется в ванночке, пока вода в банке нагревается до $T_к$

(100 °C) (№ 3.27). Если удельная теплота плавления льда q, удельная теплоемкость воды c и температура плавления T_2, то для тепла, получаемого водой в банке, имеем

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{Mc\delta T}{T} = \frac{q\delta m}{T_2}.$$

Отсюда находим интегрированием массу образующегося льда.

Найдем, какую минимальную работу должен совершить двигатель идеального холодильника, чтобы работая в среде, имеющей температуру T_1, ν молей воды охладить до T_0 (0 °C) и превратить в лед (№ 3.37). Обратимость всех процессов позволяет в данном случае воспользоваться результатом (3.13).

Для **нагревания воздуха** в теплоизолированном объеме (V) при начальной температуре $T_в$ и начальном давлении p путем отъема тепла от холодильной камеры с температурой T_2 необходимо, чтобы машина мощностью N повысила температуру воздуха за некоторое время на ΔT (№ 3.32). Используя для воздуха уравнение состояния идеального газа (1.10) и (3.12), получаем для работы

$$\delta A = \delta Q - \delta Q_2 = \left(1 - \frac{T_2}{T}\right)\delta Q = \left(1 - \frac{T_2}{T}\right)\nu C_V \delta T.$$

Если ΔT — небольшая по сравнению с $T_в$ величина, то время равно

$$t = \frac{A}{N} = \frac{C_V pV}{RT_в N}\left(1 - \frac{T_2}{T_0}\right)\Delta T.$$

Рассмотрим цикл Карно из двух бесконечно близких изотерм 1—2 и 3—4 и двух бесконечно близких адиабат 2—3 и 4—1 (рис. 3.5). Тепло Q_1, полученное системой (рабочим телом) на изотерме 1—2, равно $Q_1 = A_1 + \Delta E$, где $A_1 = p\Delta V$ — работа, совершенная системой на изотерме 1—2, а

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

— изменение внутренней энергии на той же изотерме. Работа цикла определяется площадью 1—2—3—4. С точностью до величин высшего порядка она равна площади параллелограмма 1—2—5—6, т. е.

$$A = \Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V,$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$.

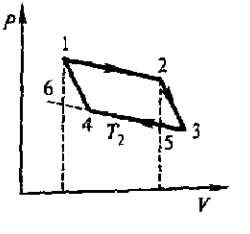

Рис. 3.5

По теореме Карно (3.5)

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T}.$$

Подставляя сюда A и Q_1, получим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{3.14}$$

Дифференцируя по T при постоянном V, находим (№ 3.41)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{3.15}$$

С помощью этих уравнений и уравнения состояния идеального газа (1.10) получаем, что внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа зависят только от температуры, но **не зависят от объема данной массы газа.**

Первое начало термодинамики (1.22) можно записать через энтальпию $I = E + pV$

$$\delta Q = dI - Vdp.$$

Тепло Q_1, полученное системой на изотерме 1—2 (см. рис. 3.5), равно

$$Q_1 = I_2 - I_1 - V(p_2 - p_1).$$

Учитывая, что это изменение энтальпии происходит вдоль изотермы, получаем

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right](p_2 - p_1).$$

Работа цикла с точностью до бесконечно малых высшего порядка равна площади параллелограмма 1—2—5—6 (см. рис. 3.5). Так как точкам 1 и 6 соответствуют одинаковые объемы, но разные температуры, длина 6—1 равна

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2).$$

Для работы цикла находим

$$A = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (T_1 - T_2)(V_2 - V_1).$$

Воспользовавшись тождеством

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

которое получаем из полного дифференциала

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV,$$

имеем

$$A = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T_1 - T_2)(p_2 - p_1).$$

Используя теорему Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

и полученные выражения, находим (№ 3.42)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (3.16)$$

Дифференцируя это соотношение по p и учитывая, что

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p,$$

находим

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \qquad (3.17)$$

Первое начало термодинамики (1.22) представляет закон сохранения энергии. Оно утверждает, что нельзя энергию получать из ничего. Это положило конец рассмотрению изобретений **вечного двигателя** (первого рода). Для прекращения рассмотрений изобретений вечных двигателей второго рода, которые позволяли бы производить циклический процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара, было сформулировано **второе начало термодинамики**: тепло не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему. По отношению к (3.2) или (3.5) это означает, что Q_2 не может быть

5-3885

равно нулю, а η равно единице. Отметим, что передачу тепла излучением пока не рассматриваем.

Используя второе начало, докажем, что никакая машина при заданных температурах нагревателя и холодильника не может совершить большую работу (A'), чем совершается в обратимом цикле (A). На рис. 3.6 показано параллельное подсоединение этих машин. Предположение, что $A' > A$, приводит к тому, что отобранное у теплового резервуара (в данном случае — холодильника) тепло полностью превращается в работу. Так как это невозможно, то и работа, и КПД при обратимом цикле максимальны. Очевидно, что использование вещества, отличного от идеального газа, не может привести к большему КПД, чем следует из (3.5). Таким образом, цикл Карно замечателен тем, что дает максимальный КПД, который определяется только температурами нагревателя и холодильника.

В (3.6) были взяты абсолютные значения тепла. Естественно, приходящее к рабочему телу тепло считать положительным, а уходящее — отрицательным. В таком случае сумма членов типа входящих в (3.6) равна нулю. Любой обратимый цикл можно аппроксимировать набором бесконечно малых (по Q) циклов Карно, как показано на рис. 3.7. Суммирование в данном случае заменяем интегрированием по контуру цикла и получаем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{3.18}$$

То, что интеграл по замкнутому контуру равен нулю, свидетельствует о том, что под интегралом стоит дифференциал функции состояния, которую назвали **энтропией** (S):

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.19}$$

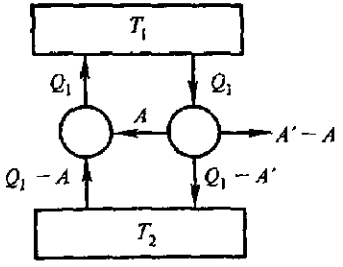

Рис. 3.6

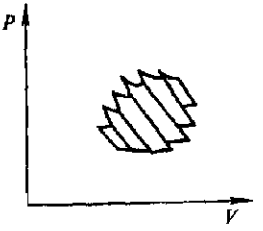

Рис. 3.7

Необратимость может быть связана с отсутствием термодинамического или механического равновесия. Это приводит к уменьшению работы и, следовательно,

$$\frac{A_{\text{необр}}}{Q_1} < \frac{A_{\text{обр}}}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{3.20}$$

Для подводимого тепла с учетом того, что в случае отвода тепла знак отрицательный, $A_{\text{необр}} = Q_2 + Q_1$, получаем

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{3.21}$$

При непрерывности подвода тепла получаем неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0. \tag{3.22}$$

Отсюда следует, что интеграл $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ по необратимому процессу меньше, чем по обратимому, который равен изменению энтропии. Таким образом, для необратимого процесса

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.23}$$

При любых процессах в замкнутой системе энтропия не может убывать. Это ограничивает возможность совершать работу при имеющейся энергии, т. е. «качество» энергии. Соотношение (3.23) можно рассматривать как аналитическое выражение второго начала термодинамики.

Если переход от одного состояния к другому является необратимым, то вычислить изменение энтропии, так как она является функцией состояния, можно по обратимому процессу. Например, **расширение идеального газа в вакуум** не является обратимым (квазиравновесным) процессом. Работа при расширении в вакуум не совершается ($\delta A = 0$). Если нет также обмена теплом ($\delta Q = 0$), то, как следует из (1.22), не меняется внутренняя энергия ($dE = 0$), а для идеального газа и температура ($dT = 0$). Энтропию вычисляем по изотерме, на которой

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{p\,dV}{T} = \nu R \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{3.24}$$

Для любого **обратимого** цикла **изменение энтропии** за цикл равно **нулю**. Этим можно воспользоваться, например, при вычислении работы, необходимой для охлаждения одного моля воды от $T_в$ до 0 °С ($T_п$ = 273 К) и превращения его в лед, в обратимом холодильном цикле, где другой моль воды нагревается от $T_в$ до температуры кипения 100 °С ($T_к$ = 373 К) и частично превращается в пар. Найдем также и число молей ν воды, превратившейся в пар (№ 3.28). Обозначая теплоту испарения одного моля воды при температуре кипения буквой λ и теплоту плавления одного моля льда при 0 °С буквой q, теплоемкость воды, по предположению не зависящую от температуры, буквой C, можем записать равенства роста энтропии ее уменьшению:

$$\frac{\nu\lambda}{T_к} + C\int_{T_в}^{T_к}\frac{dT}{T} = \frac{q}{T_п} + C\int_{T_п}^{T_в}\frac{dT}{T}.$$

Отсюда определяется число молей воды ν, превратившейся в пар. Необходимая работа

$$A = \nu\lambda + C(T_к - T_в) - q - C(T_в - T_п).$$

Рассмотрим различные циклы. Полную работу за цикл можно подсчитывать как сумму работ на каждом участке, либо как сумму подводимого и отводимого тепла, так как изменение внутренней энергии при замкнутом процессе равно нулю. При вычислении КПД эту работу относим к подводимому теплу.

Покажем, как вычислить получаемое тепло и совершаемую работу молем идеального газа при обратимом **цикле**, состоящем, например, из **изобары** (1—2), **изохоры** (2—3) и **изотермы** (3—1) при температуре T_1 (рис. 3.8). Обозначаем температуру в точке *2* как T_2. Найдем также КПД этого цикла (№ 3.7).

Тепло, получаемое на изобаре, $Q_{12} = C_p(T_2 - T_1)$, работа, как следует из первого начала, $A_{12} = (C_p - C_V)(T_2 - T_1)$. Тепло, отводимое на изохоре, $Q_{23} = -C_V(T_2 - T_1)$, работа равна нулю. Тепло, отводимое при постоянной температуре (на изотерме), находим, пользуясь (3.3) и уравнением идеального газа,

$$Q_{31} = -RT_1 \ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Так как внутренняя энергия на изотерме не меняется, то работа равна теплу. Для КПД имеем

$$\eta = \frac{(C_p - C_V)(T_2 - T_1) - RT_1 \ln(T_2/T_1)}{C_p(T_2 - T_1)}.$$

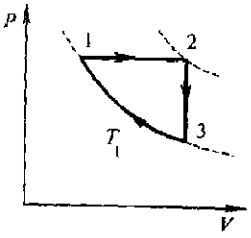

Рис. 3.8

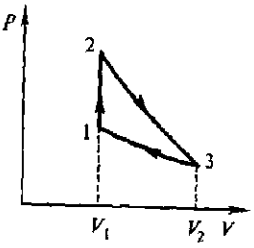

Рис. 3.9

Сделаем аналогичные вычисления для моля идеального газа в обратимом цикле (№ 3.8), состоящем из **изохоры** (1—2), **адиабаты** (2—3) и **изотермы** (3—1) при температуре T_1 (рис. 3.9). Обозначая температуру в точке 2 как T_2, находим тепло, получаемое на изохоре $Q_{12} = C_V(T_2 - T_1)$. На адиабате $Q_{23} = 0$. На изотерме, как и выше (3.3),

$$Q_{31} = -RT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -\frac{C_p - C_V}{\gamma - 1} T_1 \ln\frac{T_2}{T_1} = -C_V T_1 \ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Здесь учтено, что на адиабате с показателем $\gamma = C_p/C_V$

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

Работа в цикле равна сумме получаемого тепла (с учетом знака). Так как тепло подводится только на изохоре,

$$\eta = 1 - \frac{T_1 \ln(T_2/T_1)}{T_2 - T_1}.$$

Найдем КПД обратимого теплового цикла **Отто** (№ 3.10), состоящего из двух адиабат 1—2 и 3—4 и двух изохор 2—3 и 4—1 (рис. 3.10), если в качестве рабочего тела используется идеальный газ. На адиабатах $Q_{12} = Q_{34} = 0$. На одной изохоре тепло отводится $Q_{23} = -C_V(T_2 - T_3) < 0$, на другой – подводится $Q_{41} = C_V(T_1 - T_4) > 0$. Учитывая, что на адиабатах с показателем γ

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4},$$

получаем

$$\eta = \frac{A}{Q_{41}} = \frac{Q_{41} + Q_{23}}{Q_{41}} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = 1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}.$$

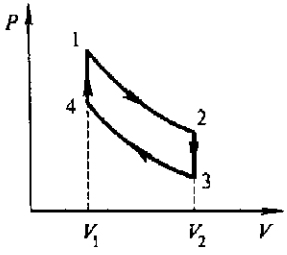

Рис. 3.10

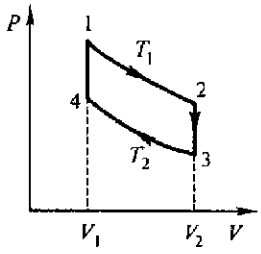

Рис. 3.11

По этой формуле можно найти зависимость КПД от степени сжатия (№ 3.16).

Для цикла из двух изотерм и двух изохор (рис. 3.11) находим, если рабочим телом является идеальный газ,

$$Q_{12} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} > 0,$$

$$Q_{23} = C_V (T_2 - T_1) < 0,$$

$$Q_{34} = -RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0,$$

$$Q_{41} = C_V (T_1 - T_2) > 0.$$

В циклическом процессе работа равна сумме тепла. КПД равен отношению этой величины к подведенному (положительному) теплу (№ 3.6):

$$\eta = \frac{R(T_1 - T_2)\ln(V_1/V_2)}{RT_1 \ln(V_1/V_2) + C_V (T_1 - T_2)}.$$

Для цикла из двух изотерм и двух изобар с рабочим телом в виде идеального газа (рис. 3.12)

$$Q_{12} = C_p (T_1 - T_2) > 0,$$

$$Q_{23} = RT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} > 0,$$

$$Q_{34} = C_p (T_2 - T_1) < 0,$$

$$Q_{41} = -RT_2 \ln \frac{p_1}{p_2} < 0.$$

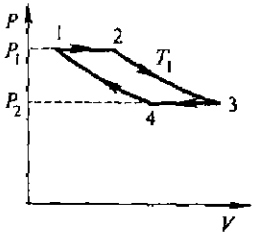

Рис. 3.12

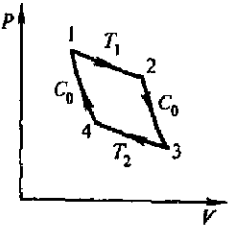

Рис. 3.13

В циклическом процессе работа равна сумме тепла. КПД равен отношению этой величины к подведенному (положительному) теплу (№ 3.5)

$$\eta = \frac{R(T_1 - T_2)\ln(p_1/p_2)}{RT_1 \ln(p_1/p_2) + C_p(T_1 - T_2)}.$$

Для цикла из двух изотерм (T_1 и T_2) и двух политроп с теплоемкостью C_0 (рис. 3.13) с идеальным газом в качестве рабочего тела получаем:

1) для изотермы 1—2 (T_1)

$$A_{12} = Q_{12} = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1};$$

2) для политропы 2—3 $Q_{23} = C_0(T_2 - T_1)$, вычитая внутреннюю энергию, находим

$$A_{23} = (C_V - C_0)(T_1 - T_2);$$

3) для изотермы 3—4 (T_2)

$$A_{34} = Q_{34} = -RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4};$$

4) для политропы 4—1 $Q_{41} = C_0(T_1 - T_2)$, вычитая внутреннюю энергию, находим

$$A_{41} = (C_V - C_0)(T_2 - T_1).$$

В циклическом процессе работа равна сумме тепла. КПД равен отношению этой величины к подведенному (положительному) теплу (№ 3.11):

$$\eta = \frac{R(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_1/V_2) + C_0(T_2 - T_1)}.$$

Рассмотрим цикл, у которого все участки **политропические** (№ 3.12), проходящие соответственно через состояния: 1) $2P$, V; 2) $2P$, $8V$; 3) P, $4V$; 4) P, $2V$ (рис. 3.14).

Показатели политроп определяем на каждом участке из условия удовлетворения зависимости $PV^n = \text{const}$ в двух точках (краях зависимостей). На первом участке (1—2) $2PV^n = 2P(8V)^n = \text{const}$ и, следовательно, $n = 0$, давление постоянно и теплоемкость C_p. На третьем участке (3—4) аналогичная ситуация. На втором участке (2—3) $2P(8V)^n = P(4V)^n = \text{const}$ и, следовательно, $n = -1$ и P линейно меняется с V. Используя (1.43), для теплоемкости получаем

$$C = \frac{C_V(n-\gamma)}{n-1} = \frac{C_p + C_V}{2}.$$

На четвертом участке (4—1) $P(2V)^n = 2PV^n = \text{const}$ и $n = 1$, т. е. это изотерма.

Таким образом, считая газ идеальным и одноатомным, получаем

$$Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) = 35PV,$$

$$Q_{23} = \frac{C_p + C_V}{2}(T_3 - T_2) = -24PV,$$

$$Q_{34} = C_p(T_4 - T_3) = -5PV,$$

на изотерме тепло равно работе

$$Q_{41} = \int_4^1 PdV = -2\ln 2PV.$$

Отсюда

$$\eta = \frac{6 - 2\ln 2}{35}.$$

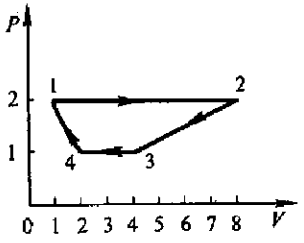

Рис. 3.14

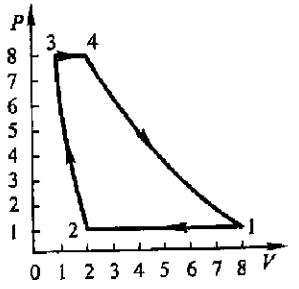

Рис. 3.15

На рис. 3.15 показан цикл, у которого два участка политропические, а два — изобары (№ 3.14). Используя обозначения и величины, показанные на рисунке, находим для одноатомного идеального газа:

1) $$Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}\left(\frac{p_1V_1}{4} - p_1V_1\right) = -\frac{15}{8}p_1V_1;$$

2) $$p_1\left(\frac{V_1}{4}\right)^n = 8p_1\left(\frac{V_1}{8}\right)^n, \quad n = 3, \quad C = \frac{C_V(n-\gamma)}{n-1} = \frac{2}{3}C_V = R,$$

$$Q_{23} = R(T_3 - T_2) = \frac{8p_1V_1}{8} - \frac{p_1V_1}{4} = \frac{3}{4}p_1V_1;$$

3) $$Q_{34} = C_p(T_4 - T_3) = \frac{5}{2}\left(\frac{8p_1V_1}{4} - \frac{8p_1V_1}{8}\right) = \frac{5}{2}p_1V_1;$$

4) $$8p_1\left(\frac{V_1}{4}\right)^m = p_1V_1^m, \quad m = \frac{3}{2}, \quad C = C_V\left(-\frac{1}{3}\right) = -\frac{R}{2},$$

$$Q_{41} = -\frac{1}{2}R(T_1 - T_4) = -\frac{1}{2}\left(p_1V_1 - \frac{8p_1V_1}{4}\right) = \frac{1}{2}p_1V_1.$$

Отсюда $\eta = 1/2$.

На рис. 3.16 показан обратимый цикл. Найдем количество тепла, получаемое рабочим веществом в виде одного моля идеального газа, и КПД цикла в зависимости от максимальной температуры T_1 и минимальной температуры T_2 (№ 3.9). По условию на участке 1—2 давление пропорционально объему $p = aV$. Поэтому

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1) + \int_1^2 aVdV = C_V(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}a\left(V_2^2 - V_1^2\right) =$$

$$= C_V(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = \left(C_V + \frac{R}{2}\right)(T_2 - T_1) =$$

$$= \frac{1}{2}(C_p + C_V)(T_2 - T_1) < 0.$$

Так как $\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1V_1}{p_1V_2} = \frac{T_1}{T_3}$, то $T_3 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}$

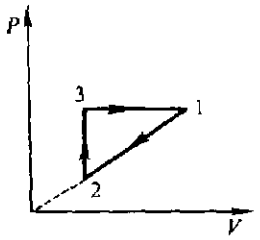

Рис. 3.16

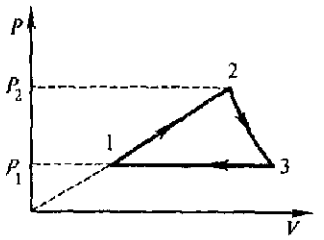

Рис. 3.17

Таким образом, $Q_{23} = C_V(T_3 - T_2) > 0$, $Q_{31} = C_p(T_1 - T_3) > 0$. КПД вычисляем, пользуясь (3.5).

Вычислим КПД цикла, изображенного на рис. 3.17, состоящего из политропы 1—2, адиабаты 2—3 и изобары 3—1, если в качестве рабочего вещества используется одноатомный идеальный газ, а отношение максимального давления в цикле к минимальному $p_2/p_1 = 2$ (№ 3.15). На политропе

$$p = aV = \frac{bT}{p},$$

где a и b — константы. Отсюда $p^2 = bT$ и

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2.$$

Из (1.44) $n = -1$. Из (1.41) теплоемкость на политропе

$$C_{12} = \frac{C_p + C_V}{2}.$$

Следовательно, $Q_{12} = \nu C_{12}(T_2 - T_1) > 0$. На адиабате $Q_{23} = 0$ и

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

На изобаре $Q_{31} = \nu C_p(T_1 - T_3) < 0$. Используя связь давления с температурой и подставляя все в (3.5), находим

$$\eta = \frac{1 - [2/(1 + 1/\gamma)]\left[(p_2/p_1)^{1+1/\gamma} - 1\right]}{(p_2/p_1)^2 - 1}.$$

На рис. 3.18 изображен цикл, который совершает идеальный двухатомный газ. Найдем величину полезной работы и вычислим

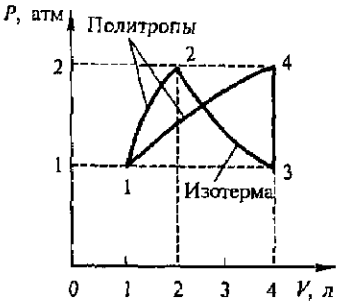

Рис. 3.18

КПД (№ 3.19). На политропе 1—2 из (1.42) и (1.43) $n_1 = -1$, $C_{12} = 3R$, $Q_{12} = R(T_2 - T_1) = (p_2V_2 - p_1V_1)$. На изотерме 2—3 из (3.3)

$$Q_{23} = RT_2 \ln\frac{V_3}{V_2} = p_2V_2 \ln\frac{V_3}{V_2}.$$

На изохоре 3—4 $Q_{34} = C_V(T_4 - T_3) = C_V(p_4V_4 - p_3V_3)$. На второй политропе 4—1 из (1.42) и (1.43)

$$n = -\frac{1}{2}, \quad C_{41} = \frac{19}{6}R,$$

$$Q_{41} = C_{41}(T_1 - T_4) = \frac{19}{6}(p_1V_1 - p_4V_4).$$

Сумма всех Q равна работе. Из (3.5) находим КПД.

4. ЭНТРОПИЯ. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

В предыдущем разделе была введена функция состояния энтропия, которая может быть вычислена для обратимых процессов по формуле (3.19). Например, вычислим приращение энтропии при превращении куска льда массой m в пар при атмосферном давлении. При нагревании льда (удельную теплоемкость $c_л$ считаем постоянной) от начальной температуры T_1 до температуры плавления T_2 приращение энтропии

$$\Delta S_{12} = mc_л \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

При плавлении (удельная теплота плавления q) температура не меняется и приращение энтропии

$$\Delta S_2 = \frac{mq}{T_2}.$$

При нагревании воды, образовавшейся из льда (удельную теплоемкость воды $c_в$ считаем постоянной), до температуры кипения T_3 приращение энтропии

$$\Delta S_{23} = mc_в \ln \frac{T_3}{T_2}.$$

При испарении этой воды (удельная теплота испарения λ)

$$\Delta S_3 = \frac{m\lambda}{T_3}.$$

Полное приращение энтропии представляет сумму полученных величин (№ 4.60).

Далее будет показано, как используется соотношение (3.18), например, в циклических процессах. В равновесном циклическом процессе энтропия не меняется. Если в цикле есть необратимый процесс, то энтропия растет (3.23), показывая наличие потерь (каче-

ство энергии), связанных, например, с конечной разностью температур при теплопередаче.

Рассмотрим, как можно организовать процесс отопления помещений с помощью обратимых процессов вместо простой передачи от нагревателя к помещению при конечной разности температур. Такую организацию называют **динамическим отоплением**. На рис. 4.1 показана схема такого отопления. Получаемое в топке (температура T_1) тепло q передается идеальной тепловой машине. Часть тепла Q' отдается помещению (температура T_2). Работа A используется в тепловой машине холодильного типа, которая отбирает тепло Q_3 от окружающей среды (температура T_3), например, у грунтовой воды и передает отапливаемому помещению Q''. Из (3.6) для первой машины

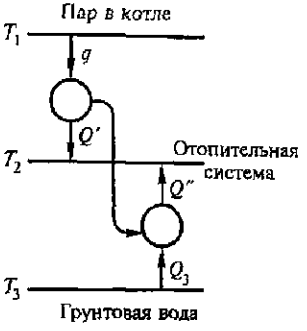

Рис. 4.1

$$\frac{Q'}{T_2} = \frac{q}{T_1},$$

для второй

$$\frac{Q''}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3}.$$

Из (3.1) для работы имеем

$$A = q - Q' = q\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q'' - Q_3 = Q''\frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

Таким образом, тепло, полученное помещением (№ 4.1),

$$Q = Q' + Q'' = \frac{qT_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)} > q.$$

Воспользуемся соотношением (3.18), чтобы получить связь между температурами T_1, T_2, T_3 и T_4 в **цикле из двух изохор и двух изобар** (рис. 4.2) для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_V и C_p (№ 4.5). Используя (3.19), имеем

$$\int_1^2 C_p \frac{dT}{T} + \int_2^3 C_V \frac{dT}{T} + \int_3^4 C_p \frac{dT}{T} + \int_4^1 C_V \frac{dT}{T} = 0.$$

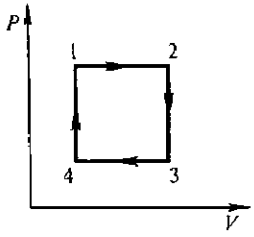

Рис. 4.2

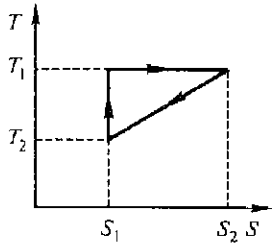

Рис. 4.3

Интегрируя, находим

$$\left(C_p - C_V\right)\ln\frac{T_2T_4}{T_1T_3} = 0,$$

откуда

$$\frac{T_2T_4}{T_1T_3} = 1.$$

Во многих случаях удобно циклы представлять в координатах (T, S). Цикл Карно изобразится в этих координатах прямоугольником. Работа равна площади прямоугольника (№ 4.4). Для **треугольного** цикла, изображенного на рис. 4.3, подведенное тепло $T_1(S_2 - S_1)$ то же, что и в цикле Карно, а работа (площадь треугольника) в два раза меньше, поэтому КПД в два раза меньше, чем у цикла Карно (№ 4.8), т. е.

$$\eta = \frac{1}{2}\frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Для треугольника, изображенного на рис. 4.4, подводимое тепло вычисляем как интеграл $dQ = TdS$, который равен площади трапеции $(1/2)(T_1 + T_2)(S_2 - S_1)$. Поэтому

$$\eta = \frac{(1/2)(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{(1/2)(T_1 + T_2)(S_2 - S_1)} = \frac{(T_1 - T_2)}{(T_1 + T_2)}.$$

Если в некотором процессе **теплоемкость пропорциональна температуре** $C = aT$, то, так как

$$C = aT = \frac{dQ}{dT} = \frac{TdS}{dT} \text{ и } \frac{dS}{dT} = a,$$

получаем $S = aT + b$, т. е. линейную зависимость энтропии от температуры. Поэтому для обратимого кругового процесса с произ-

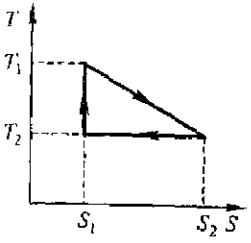

Рис. 4.4

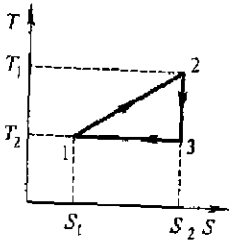

Рис. 4.5

вольным уравнением состояния, изображенного на рис. 4.5, получаем КПД такой же, как для процесса на рис. 4.4. Если заданы значения теплоемкостей в точках 1 и 2 (№ 4.21), то, подставляя в полученную выше формулу $T = C/a$, получаем

$$\eta = \frac{C_2 - C_1}{C_1 + C_2}.$$

Если на участке 1—2 (см. рис. 4.5) просто **постоянная теплоемкость** C (линия процесса изогнута) (№ 4.26), то $Q_{12} = C(T_2 - T_1) > 0$, $S_2 - S_1 = C\ln(T_2/T_1)$, $Q_{23} = 0$, $Q_{31} = -T_1(S_2 - S_1) < 0$. Поэтому

$$\eta = 1 - \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2/T_1 - 1}.$$

На рис. 4.6 показан треугольный цикл. Если заданы **температуры в вершинах треугольника**, то отдаваемая и получаемая теплота будут определяться площадями соответствующих трапеций, зависящих также от изменения энтропии. При заданной внешней работе A^* получаем (№ 4.25):

$$A^* = -A = Q_{CA} + Q_{AB},$$

$$Q_{CA} = -\frac{1}{2}(T_A + T_C)\Delta S,$$

$$Q_{AB} = \frac{1}{2}(T_A + T_B)\Delta S,$$

$$Q_{CA} = -A^* \frac{T_A + T_C}{T_B - T_C}.$$

На рис. 4.7 представлен цикл из **изотермического** расширения 1—2 и последующего сжатия по **изобаре** 2—3 и **адиабате** 3—1. Най-

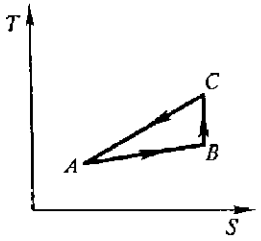

Рис. 4.6

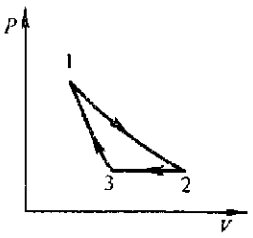

Рис. 4.7

дем работу в цикле при заданных температуре на изотерме T_1 и в точке $3T_3$, считая постоянной теплоемкость на изобаре C_p (№ 4.11). Используя для цикла (3.18), находим тепло Q_{12}, полученное на изотерме. Так как

$$\frac{Q_{12}}{T_1} + \int_2^3 C_p \frac{dT}{T} = 0,$$

то имеем

$$Q_{12} = -C_p T_1 \ln \frac{T_3}{T_1}.$$

На изобаре $Q_{23} = C_p(T_3 - T_1)$. Работа $A = Q_{12} + Q_{23}$.

Для КПД (№ 4.10) получаем

$$\eta = 1 - \frac{(T_1 - T_3)}{T_1 \ln(T_1/T_3)}.$$

Рассмотрим цикл из **изотермы, изобары и изохоры** (вместо адиабаты, как на рис. 4.7). Вычислим КПД, если отношение максимальной (T_1) и минимальной (T_3) температур равно a в цикле с рабочим веществом, уравнение состояния которого не задано, но известно, что теплоемкости C_p и C_V постоянны, причем

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{4}{3}$$

(№ 4.16). Используя (3.18), получаем

$$\frac{Q_{12}}{T_1} + \nu C_p \ln \frac{T_3}{T_1} + \nu C_V \ln \frac{T_1}{T_3} = 0.$$

Отсюда

$$Q_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{T_1}{T_3} > 0.$$

Для изобары

$$Q_{23} = \nu C_p(T_3 - T_1) < 0.$$

Для изохоры

$$Q_{31} = \nu C_V(T_1 - T_3) > 0.$$

По этим соотношениям и условию находим

$$\eta = \frac{(\gamma - 1)(a - 1)}{(\gamma - 1)(a + 1)}.$$

Если цикл состоит из **адиабаты** (вместо изотермы, как в предыдущей задаче), **изобары и изохоры**, то $Q_{12} = 0$, $Q_{23} = \nu C_p(T_3 - T_2) < 0$, $Q_{31} = \nu C_V(T_1 - T_3) > 0$. Найдем КПД цикла, если максимальное изменение энтропии рабочего вещества в цикле в единицах C_V равно

$$b = \frac{\Delta S_{\max}}{C_V} = 0,2$$

(№ 4.15). Уравнение состояния рабочего вещества не задано, но известно, что теплоемкости C_p и C_V постоянны, причем

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{4}{3}.$$

Из (3.18)

$$C_p \ln\frac{T_3}{T_2} + C_V \ln\frac{T_1}{T_3} = 0,$$

откуда

$$\frac{T_1}{T_3} = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\gamma}.$$

Из условия для изменения энтропии следует

$$\ln\frac{T_1}{T_3} = bC_V.$$

Для КПД имеем

$$\eta = \frac{A}{Q_{31}} = 1 + \frac{C_p(T_3 - T_2)}{C_V(T_1 - T_3)} = 1 - \frac{\gamma\left(e^{b/\gamma} - 1\right)}{e^b - 1}.$$

На рис. 4.8 в координатах (T, S) представлен цикл из **адиабаты** 1—2 и двух **политроп** 2—3 (теплоемкость C_1) и 3—1 (теплоемкость $C_2 = -C_1$) для термодинамической системы с произвольным веществом. Вычислим работу, которую совершает система в зависимости от температур в точках пересечения политроп с адиабатой (T_1 и T_2). Пользуясь (3.18), находим

$$C_1\int_2^3 \frac{dT}{T} + C_2\int_3^1 \frac{dT}{T} = 0 \quad \text{и} \quad C_1 \ln\frac{T_3}{T_2} + C_2 \ln\frac{T_1}{T_3} = 0.$$

Учитывая связь между теплоемкостями, находим $T_3 = (T_1T_2)^{1/2}$. Так как работа в цикле равна сумме (с учетом знаков) подводимого тепла, то (№ 4.12)

$$A = C_1(T_3 - T_2) + C_2(T_1 - T_3) =$$
$$= C_1\left[2(T_1T_2)^{1/2} - T_1 - T_2\right] = -C_1\left(T_1^{1/2} - T_2^{1/2}\right)^2 < 0.$$

Для положительной C_1 работа отрицательная. Это следует и из направления обхода. Заметим, что из $dS = CdT/T$ следует $T = Be^{S/C}$, где B — постоянная величина, определяемая по точке, через которую проходит политропа.

Полученные формулы позволяют найти КПД и в случае разных значений теплоемкостей на политропах, при заданных отношениях температур в точках пересечения политроп с адиабатой и между собой (№ 4.18).

Рассмотрим обратимый цикл тепловой машины с произвольным рабочим веществом, состоящий из **политропического нагревания**, политропического **охлаждения** (оба процесса происходят с увеличением энтропии) и замыкается **изотермой** (рис. 4.9). Найдем КПД цикла, если отношение максимальной и минимальной абсолютных температур $T_2/T_1 = a$ (№ 4.17). Так как на обеих политропах

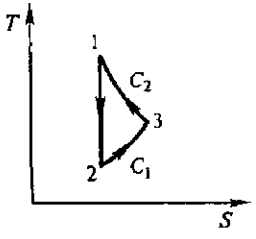

Рис. 4.8

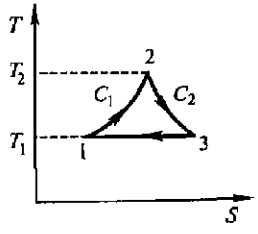

Рис. 4.9

энтропия (по условию) увеличивается, то $Q_{12} = C_1(T_2 - T_1) > 0$, $Q_{23} = C_2(T_1 - T_2) > 0$. Из второго равенства следует, что $C_2 < 0$. Используя (3.19), получаем

$$S_2 - S_1 = C_1 \ln\frac{T_2}{T_1}, \quad S_3 - S_2 = C_2 \ln\frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$S_1 - S_3 = (C_2 - C_1)\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

На изотерме $Q_{31} = T_1(S_1 - S_3) < 0$. Таким образом,

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2 - T_1}\ln\frac{T_2}{T_1} =$$

$$= 1 - \frac{\ln a}{a-1} \approx 1 - \frac{\left[a - 1 - (a-1)^2/2\right]}{a-1} = \frac{a-1}{2}.$$

На рис. 4.10 изображен обратимый круговой процесс, по которому работает холодильная машина с произвольным рабочим веществом. На участке I для **энтропии** задано $S = S_0 - BT^2$. Отсюда $dS/dT = -2BT$ и, следовательно, тепло, переданное нагревателю от рабочего тела,

$$Q_1 = \frac{2}{3}B\left(T_2^3 - T_1^3\right) < 0.$$

Если задано отношение максимальной температуры к минимальной

$$\frac{T_1}{T_2} = a,$$

то

$$Q_I = -\frac{2}{3}BT_2^3\left(a^3 - 1\right), \quad S_2 - S_1 = BT_2^2\left(a^2 - 1\right).$$

На участке II задана **политропическая** зависимость. Поэтому тепло, отобранное у холодильника, $Q_{II} = C(T_2 - T_1) > 0$, где $C < 0$,

$$S_2 - S_1 = C\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

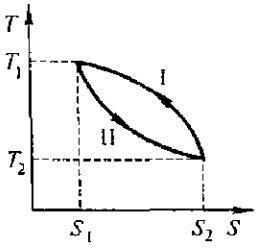

Рис. 4.10

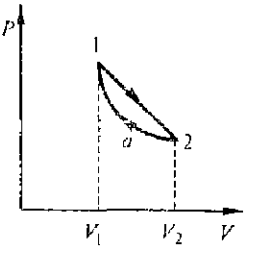

Рис. 4.11

Из равенства изменений энтропий находим отношение B и C. Для эффективности холодильного цикла (отношению отобранного тепла к затраченной работе) получаем (№ 4.19)

$$\varepsilon = \frac{Q_{II}}{A} = 3\frac{\left(a^2-1\right)(a-1)}{2\left(a^3-1\right)\ln a - 3\left(a^2-1\right)(a-1)}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть случай, если на участке 1 **энтропия** $S = S_0 - B(T)^{1/2}$ (№ 4.20) или $S = S_0 + BT$ (№ 4.22, 4.23).

На рис. 4.11 представлен цикл тепловой машины, использующий в качестве рабочего вещества один моль идеального газа, состоящий из процесса 1—2, график которого представляет собой в координатах (p, V) отрезок прямой линии, и изотермы 2—a—1 (№ 4.71). Считаем, что $V_2/V_1 = 3$ и температура на изотерме T_1. Так как точки 1 и 2 лежат на изотерме,

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{3}.$$

Прямая линия 1—2 описывается уравнением

$$p = -\frac{p_1 V}{3V_1} + \frac{4p_1}{3}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа, находим

$$T = -\frac{p_1 V^2}{3RV_1} + \frac{4p_1 V}{3R}.$$

Изменение энтропии на линии 1—2

$$S - S_1 = \frac{3}{2}R\ln\left[-\left(\frac{V}{3V_1}\right)^2 + \frac{4V}{3V_1}\right] + R\ln\frac{V}{V_1}.$$

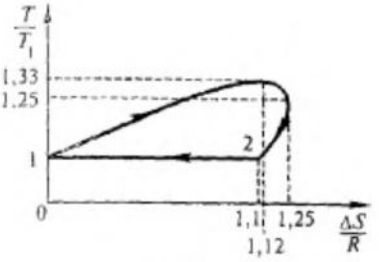

Рис. 4.12

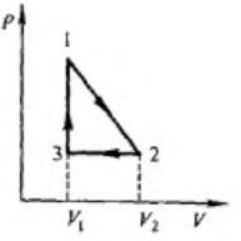

Рис. 4.13

Используя это, можно изобразить (рис. 4.12) цикл в координатах (T, S) и определить максимальные значения энтропии и температуры. Удобно вычислить максимумы по V и с помощью уравнения состояния газа найти соответствующее значение температуры. Для определения максимума энтропии

$$\frac{d\Delta S}{dV} = \frac{(3/2)R\left[-2V/\left(3V_1^2\right)+4/\left(3V_1\right)\right]}{-1/3\left(V/V_1\right)^2+4V/\left(3V_1\right)} + \frac{RV_1}{V} = 0.$$

Отсюда $V_{мэ} = 2{,}5V_1$ и $T_{мэ} = 1{,}25T_1$.

$$\Delta S_{max} = \frac{3}{2}R\ln 1{,}25 + R\ln 2{,}5 = 10{,}4\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Для температуры

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{2p_1V}{3RV_1} + \frac{4p_1}{3R} = 0.$$

Отсюда $V_{мт} = 2V_1$, $T_{мт} = 1{,}33T_1$, $\Delta S_{мт} = 1{,}12\ R$, $\Delta T_{max} = 0{,}33T_1$.

Аналогичным образом можно рассмотреть цикл, в котором изотерма заменена изобарой и изохорой (рис. 4.13) и температуры в точках 1 и 2 совпадают (№ 4.72). Отличие заключается в том, что на рис. 4.14 добавляются линии 1—3 и 2—3. Для температуры получаем

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{V_2}{V_1} = 3.$$

Отсюда выражаем минимальную температуру (T_3). Из (3.19), (1.10), (1.22) и (1.25) при постоянном объеме

$$S_3 - S_1 = C_V \ln\frac{T_3}{T_1}.$$

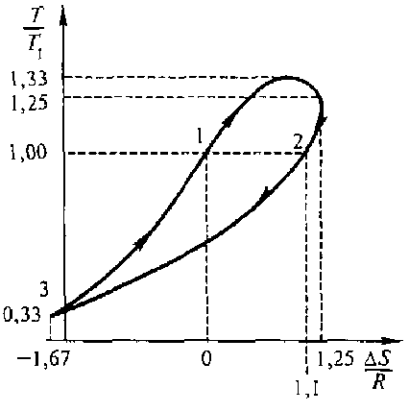

Рис. 4.14

Найдем КПД цикла, совершаемого веществом с неизвестным уравнением состояния, при котором вещество нагревается в процессе с теплоемкостью, изменяющейся пропорционально температуре ($C_1 = \alpha T$), а затем возвращается в исходное состояние, охлаждаясь в процессе с теплоемкостью $C_2 = \beta(T)^{1/2}$. Задано T_1 и связь $2\beta = 3\alpha(T_1)^{1/2}$ (№ 4.73). На рис. 4.15 показан данный цикл в переменных (S, T). Так как

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

то для первой зависимости теплоемкости получаем линейную зависимость между S и T, а для второй параболическую. Так как энтропия является функцией состояния, то ее интегралы по обеим линиям цикла одинаковы:

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha T \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \beta(T)^{1/2} \frac{dT}{T},$$

откуда $\alpha(T_2 - T_1) = 2\beta\left(T_2^{1/2} - T_1^{1/2}\right)$. Используя заданную связь, получаем $T_2 = 4T_1$.

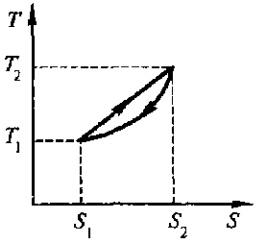

Рис. 4.15

Для теплоты имеем

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} \alpha T dT = \alpha \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} > 0,$$

$$Q_2 = \int_{T_1}^{T_2} \beta(T)^{1/2} dT = 2\beta\left(T_2^{1/2} - T_1^{1/2}\right) < 0.$$

КПД равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Рассмотрим замкнутый цикл, который совершает вещество с неизвестным уравнением состояния, состоящий из чередующихся трех изотерм и трех адиабат (рис. 4.16). Температуры на изотермах 1—2, 3—4, 5—6 относятся как 1 : 0,9 : 0,8. Пары точек (6 и 2) и (6 и 4) принадлежат политропам, теплоемкости которых относятся как 1 : 4. Найдем КПД цикла (№ 4.74).

В координатах (S, T) цикл изображен на рис. 4.17. Из политроп

$$S_2 - S_1 = C_1 \ln\frac{T_1}{T_3}, \quad S_3 - S_1 = C_2 \ln\frac{T_2}{T_3}.$$

Поэтому

$$S_3 - S_2 = C_2 \ln\frac{T_2}{T_3} + C_1 \ln\frac{T_1}{T_3}.$$

По условию $C_2 = 4C_1$, следовательно,

$$\frac{S_3 - S_2}{S_3 - S_1} = \frac{4\ln(T_2/T_3) - \ln(T_1/T_3)}{4\ln(T_2/T_3)}.$$

Из рис. 4.17

$$\eta = \frac{(T_1 - T_3)(S_3 - S_1) - (T_1 - T_2)(S_3 - S_2)}{T_1(S_3 - S_1) - (S_3 - S_2)(T_1 - T_2)} =$$
$$= \frac{1 - T_3/T_1 - (1 - T_2/T_1)(S_3 - S_2)/(S_2 - S_1)}{1 - (1 - T_2/T_1)(S_3 - S_2)/(S_3 - S_1)}.$$

Сюда подставляем полученные выше значения.

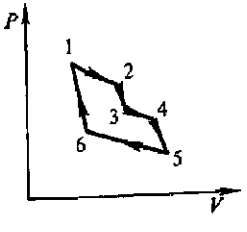

Рис. 4.16

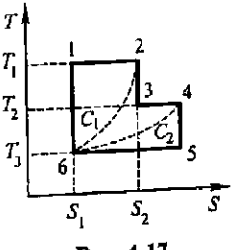

Рис. 4.17

Докажем, что если во всех точках **изотермы коэффициент теплового расширения** равен **нулю**,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0,$$

то такая изотерма совпадает с адиабатой (№ 4.27). Из полного дифференциала

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

при $dV = 0$ следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Так как на изотерме $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ не равно нулю, то из заданного выше условия следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Для полного дифференциала внутренней энергии имеем

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV.$$

Используя (3.18), получаем на изотерме

$$dE = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV = -pdV.$$

Поэтому на изотерме

$$\delta Q = dE + pdV = 0.$$

Известно, что **для воды** при 4 °С коэффициент теплового расширения

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Возникает вопрос: нельзя ли воспользоваться водой при этой температуре в качестве холодильника в тепловой машине? Так как изотерма совпадает с адиабатой, то не надо тепло передавать холодильнику, т. е. все тепло от нагревателя превращается в работу и

КПД = 1 (№ 4.28). Если изотерма совпадает с адиабатой, то нет возможности организовать цикл Карно — перейти к какой-то другой температуре. В действительности коэффициент теплового расширения воды равен нулю не на всей изотерме, а только в одной точке.

При атмосферном давлении вода имеет максимальную плотность при 4 °С. При меньшей температуре

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0,$$

а при большей

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0.$$

Предполагая, что состояние воды может быть описано функцией $T(p, V)$, имеем

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Отсюда при $dT = 0$ получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Так как для воды $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ отрицательная величина, то при увеличении давления и одновременном подводе или отводе тепла, так чтобы объем оставался постоянным, получим уменьшение температуры воды при температуре меньше 4 °С и увеличение при температуре выше 4 °С (№ 4.2).

Если для тепловой машины, работающей по холодильному циклу, задана подводимая работа A^* и температуры нагревателя T_1 и холодильника T_2 (№ 4.29), то из (3.6), (3.1) и (3.7) находим количество отбираемого тепла

$$Q_2 = \frac{A^*}{T_1/T_2 - 1}.$$

Изменения энтропии холодильной камеры

$$\Delta S_{\text{хол}} = -\frac{Q_2}{T_2} = -\Delta S_{\text{нагр}}.$$

Найдем, какую максимальную **работу** можно получить **из системы двух тел** теплоемкостью C_1 и C_2, нагретых до температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$) (№ 4.32). Максимальная работа будет для повторяющихся бесконечно малых обратимых циклов Карно. В каждом цикле первое тело отдает $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$, второе $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ (T_1 и T_2 означают переменные температуры тел), производится работа $\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2$, а для изменения энтропии получаем

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{C_1 dT_1}{T_1} + \frac{C_2 dT_2}{T_2} = 0.$$

Интегрируя с учетом начальных условий, находим

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}.$$

Процесс заканчивается, когда $T_1 = T_2 = T_{\text{кон}}$. Отсюда находим конечную температуру, а затем максимальную работу

$$A = \int \delta A = C_1 \int_{T_{10}}^{T_{\text{кон}}} dT - C_2 \int_{T_{20}}^{T_{\text{кон}}} dT = (C_1 T_{10} + C_2 T_{20}) - (C_1 + C_2) T_{\text{кон}}.$$

Работа равна убыли внутренней энергии.

Представляет интерес рассмотреть **три** одинаковых массивных несжимаемых свободных **тела с различными температурами** ($T_{10} = 600$ К, $T_{20} = 600$ К и $T_{30} = 200$ К) и найти, до какой максимальной температуры можно нагреть одно из них, считая, что теплообмен с внешней средой отсутствует и имеется возможность осуществлять теплообмен между телами любым физически реализуемым способом (№ 4.35). Изменение температур будем производить с помощью повторяющихся бесконечно малых обратимых циклов Карно. Отбирая тепло у второго тела (δQ_{23}) и передавая его третьему (δQ_3), получаем работу δA, которую используем, чтобы отобрать у второго тела тепло (δQ_{21}) и передать тепло (δQ_1) первому телу. Учитывая одинаковость тел и обратимость процессов, можем написать

$$\frac{\delta Q_{23}}{T_2} = -\frac{CdT_3}{T_3}, \quad \frac{\delta Q_{21}}{T_2} = -\frac{CdT_1}{T_1}.$$

Следовательно,

$$\frac{CdT_2}{T_2} = -\frac{CdT_3}{T_3} - \frac{CdT_1}{T_1}.$$

Это можно проинтегрировать, учитывая, что температура второго и третьего тел становится одинаковой ($T_к$), а первого максимальной ($T_м$)

$$T_м T_к^2 = T_{10} T_{20} T_{30}.$$

Второе условие получаем из равенства тепла, отданного вторым телом теплу, полученному первым и третьим:

$$C(T_м - T_{10}) + C(T_к - T_{30}) = C(T_{20} - T_к).$$

Отсюда

$$2T_к + T_м = T_{10} + T_{20} + T_{30}.$$

Из двух уравнений находим, подставляя начальные значения

$$T_к + \frac{360\,000}{T_к^2} = 700,$$

откуда угадываем $T_к = 300$ К и соответственно $T_м = 800$ К.

Если **теплоемкость холодильника C_2 бесконечно велика** (нагретое тело, погруженное в бесконечную среду, температура которой T_2 поддерживается постоянной) (№ 4.33), то конечная температура равна T_2. Для элементарной работы имеем

$$\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)\delta Q_1 = -C_1\left(1 - \frac{T_{20}}{T_1}\right)dT_1.$$

Отсюда интегрированием находим

$$A = C_1\left[T_{10} - T_{20} - T_{20}\ln\frac{T_{10}}{T_{20}}\right].$$

Работа A меньше убыли внутренней энергии нагретого тела $C_1(T_{10} - T_{20})$. Часть внутренней энергии тело передает окружающей среде в виде тепла.

Если бесконечно велика теплоемкость нагревателя C_1 (холодное тело, погруженное в более теплую бесконечную среду, температура которой T_{10} поддерживается постоянной) (№ 4.34), то, пользуясь теми же, что и выше, соотношениями, получаем

$$A = C_2\left[T_{20} - T_{10} + T_{10}\ln\frac{T_{10}}{T_{20}}\right].$$

Работа положительна, так как

$$T_{10}\left[\ln\frac{T_{10}}{T_{20}} - 1\right] > 0.$$

Докажем, что в процессе обмена теплом между телами A (более нагретое) и B (менее нагретое) с разными температурами, помещенными в **жесткую адиабатическую оболочку**, энтропия системы $A + B$ увеличивается (№ 4.63). В силу равенства действия и противодействия между телами $\delta A_A = -\delta A_B$, где δA_A — работа тела A над телом B, а δA_B — работа тела B над телом A. В адиабатической оболочке внутренние энергии тел связаны соотношением $dE_A = -dE_B$. Поэтому $(dE + \delta A)_A = -(dE + \delta A)_B$ или $\delta Q_A = -\delta Q_B$. Таким образом, количество тепла, отданное одним телом, равно количеству тепла, полученному другим телом. Так как $T_A > T_B$, то $\delta Q_A < 0$, $\delta Q_B > 0$. Применяя к каждому телу неравенство Клаузиуса (3.23), получим

$$\Delta S_A \geq \int \frac{\delta Q_A}{T_A}, \quad \Delta S_B \geq \int \frac{\delta Q_B}{T_B}.$$

Так как энтропия системы равна сумме энтропий $S = S_A + S_B$, то, складывая неравенства, находим

$$\Delta S \geq \int \left(\frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} \right) = \int \delta Q_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0.$$

Найдем приращение **энтропии**, когда в тепловой контакт приводятся одинаковые массы вещества, имеющие **разные температуры** T_1 и T_2 (№ 4.65). Такой процесс передачи тепла неравновесный (и необратимый). Считая теплоемкость вещества C_p постоянной (и заданной), находим конечную температуру тел $T_к$ из условия равенства отданного и полученного тепла: $C_p(T_к - T_1) = C_p(T_к - T_2)$. Отсюда

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Изменение энтропии вычисляем по обратимому процессу между начальными и конечными состояниями:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_к} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^{T_к} \frac{dQ}{T} = C_p \left[\ln \frac{T_к}{T_1} + \ln \frac{T_к}{T_2} \right] = C_p \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} \right].$$

Вопрос о точках **пересечения изотермы с адиабатой и политропой** для произвольного уравнения состояния решается с помощью равенства Клаузиуса (3.18). Чтобы доказать, что линии пересекаются в одной точке, предположим обратное, т. е. что они пересекаются в

двух точках, и рассмотрим замкнутый цикл через эти точки. Например, для изотермы (1—2) и адиабаты (2—1) (№ 4.30) из (3.19) $Q_{12} = 0$ и, следовательно, $A = Q_{12} + Q_{21} = 0$. Это значит, что площадь цикла равна нулю, т. е. возможно только полное совпадение линий.

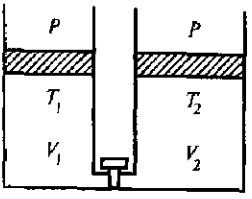

Рис. 4.18

В случае **двух политроп** (№ 4.31) из (3.18)

$$(C_{12} - C_{21}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,$$

где T_1 и T_2 — температуры в точках пересечения. Для работы имеем $A = (C_{12} - C_{21})(T_2 - T_1)$. Из предыдущего соотношения следует равенство работы нулю, т. е. совпадения линий. Приведенное доказательство теряет силу для неоднозначных линий.

На рис. 4.18 изображены два цилиндра, заполненные одинаковым идеальным газом, сообщающиеся с помощью узкой трубки, первоначально перекрытой краном, закрытые поршнями, которые поддерживают в газе постоянное давление p. Заданы начальные объемы V_1 и V_2 и начальные температуры T_1 и T_2 таким образом, что число молей газа ν в каждом цилиндре одно и то же. Найдем конечную температуру, совершаемую работу и изменение энтропии после открытия крана и **выравнивания температур**, считая процесс адиабатическим (№ 4.37). Конечную температуру $T_к$ найдем из условия адиабатичности $\nu C_p(T_к - T_1) + \nu C_p(T_к - T_2) = 0$. Получаем $T_к = (T_1 + T_2)/2$. Конечные объемы цилиндров одинаковы

$$V_к = \frac{\nu R T_к}{p} = \frac{1}{2}\nu R\left(\frac{T_1}{p} + \frac{T_2}{p}\right) = \frac{V_1 + V_2}{2}.$$

Работа (при постоянном давлении)

$$A = p(V_к - V_1) + p(V_к - V_2) = p(2V_к - V_1 - V_2).$$

Изменение энтропии определяем, используя (3.19):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{\delta A}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + p\frac{dV}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, получаем **для идеального газа**

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (4.1)$$

Используя уравнение состояния идеального газа, найдем другие выражения для изменения энтропии:

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \left[\ln \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma} \right]; \tag{4.2}$$

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \left[\ln \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \right]; \tag{4.3}$$

$$S_2 - S_1 = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{4.4}$$

Применяя (4.1) в случае рассматриваемого выше смешения, имеем

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \frac{T_к}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_к}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T_к}{T_2} + \nu R \ln \frac{V_к}{V_2} =$$

$$= \nu C_V \ln \frac{T_к^2}{T_1 T_2} + \nu R \ln \frac{V_к^2}{V_1 V_2} = \nu C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{4 T_1 T_2} + \nu R \ln \frac{V_1 + V_2}{4 V_2 V_1}.$$

Вычислим изменение внутренней энергии и энтропии одного моля идеального газа при **расширении по политропе** $pV^n = \text{const}$ от объема V_1 до объема V_2 (№ 4.58). Так как для идеального газа $dE = C_V dT$, получаем

$$E_2 - E_1 = C_V (T_2 - T_1) = \frac{C_V}{R} p_2 V_2 \left[1 - \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \right] = \frac{p_2 V_2 \left[1 - (V_1/V_2)^{1-n} \right]}{\gamma - 1}.$$

Для изотермы $n = 1$, для адиабаты $n = \gamma$.

Для политропы из (4.2)

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - n} = \nu \left(C_p - n C_V \right) \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{4.5}$$

Политропическая зависимость может быть задана двумя **точками** на **диаграмме** в (p, V)-координатах (№ 4.41). Это позволяет найти показатель политропической зависимости. Затем по (4.5) находим изменение энтропии, а по (1.44) — изменение температуры и по нему изменение внутренней энергии.

Найдем изменение молярной энтропии двухатомного идеального газа при политропическом расширении до удвоенного объема

($V_2 = 2V_1$), если в этом процессе **приращение внутренней энергии** равно **работе** газа при расширении $\left(\Delta E = E_2 - E_1 = A_{12} = \int pdV\right)$ (№ 4.67). По условию $\Delta Q = \Delta E + A_{12} = 2\Delta E$. Отсюда находим теплоемкость на политропе $C\Delta T = 2C_V\Delta T$, $C = 2C_V$. Из (1.41) находим показатель политропы $n = 2 - \gamma = 0{,}6$. Из (1.44)

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

Изменение энтропии получаем из (4.1). Отметим, что в условии не предполагалось выполнение дифференциального соотношения $dE = pdV$. Но, естественно, эта связь приведет к тому же результату, что для конечной связи.

Аналогичным образом можно рассмотреть случай, когда приращение внутренней энергии газа равно половине работы, произведенной над газом ($\Delta E = 0{,}5A^*$) (№ 4.66). Получается, что теплоемкость на политропе $C = -C_V$. Для одноатомного идеального газа показатель политропы $n = 4/3$.

Найдем максимальную работу, которую можно получить от двух, находящихся в адиабатической оболочке сосудов с одинаковыми одноатомными идеальными газами, начальные давления p_0 и число молей ν газа в сосудах одинаковы, но у сосудов разные объемы V_1 и V_2 и температуры газов в них T_1 и T_2 (№ 4.77). Максимальная работа в адиабатически изолированной системе может быть получена в изоэнтропном процессе, при котором она равна изменению внутренней энергии системы. Работа совершается, пока не выравниваются температуры (T) при одинаковых давлениях p, связанных соотношением

$$p = \frac{2\nu RT}{V_1 + V_2} = \frac{2p_0T}{T_1 + T_2},$$

так как $pV_1 = \nu RT$, $pV_2 = \nu RT$, $p_0V_1 = \nu RT_1$, $p_0V_2 = \nu RT_2$. При изоэнтропическом процессе из (4.4) находим

$$2C_p \ln T = C_p \ln\frac{T_1}{T_2} + 2R\ln\frac{2T}{T_1 + T_2}.$$

Для идеального одноатомного газа

$$C_p = \frac{5}{2}R, \quad C_V = \frac{3}{2}R.$$

Поэтому

$$T = \left[\frac{4\left(T_1 T_2\right)^{5/2}}{\left(T_1 + T_2\right)^2}\right]^{1/3}$$

и разность внутренних энергий

$$2\nu C_V T - \nu C_V (T_1 + T_2).$$

Процесс расширения идеального газа (ν молей), занимающего объем V_1, в пустоту до объема V_2 (№ 4.57) является неравновесным (и необратимым), и работа при этом не совершается $\delta A = 0$. Если система теплоизолированная ($\delta Q = 0$), то из первого начала термодинамики (1.22) получаем $dE = 0$. Для идеального газа и $dT = 0$. Таким образом, конечное установившееся состояние газа описывается точкой на изотерме, проходящей через точку, описывающую начальное состояние. Напомним, что неравновесные процессы невозможно изобразить линиями на диаграмме состояний (в отличие от равновесных). Так как энтропия является функцией состояния, ее в данном случае можно вычислить по равновесному процессу вдоль изотермы, используя (4.1) и (4.2).

Расширение газа в вакуум можно осуществить, используя цилиндр с невесомым поршнем, который первоначально разделял цилиндр на две равные части: в одной ν молей идеального газа с известными характеристиками, в другой вакуум (№ 4.56). Для теплоизолированного цилиндра в результате расширения получаем то же, что и в предыдущей задаче. Найдем изменение внутренней энергии и энтропии при медленном (равновесном) смещении поршня и доведении объема газа до первоначального. При адиабатическом характере сжатия энтропия не меняется. Температура меняется в соответствии с (1.29) $T = T_0 2^{(\gamma - 1)}$. По изменению температуры находим изменение внутренней энергии.

Вместо цилиндров с поршнями (см. рис. 4.18) можно взять два баллона объемом V_1 и V_2 (например, одинаковых), заполненных один водородом при давлении p_1 и температуре T_1, а другой гелием при давлении p_2 и температуре T_2. Найдем изменение энтропии системы ΔS после открытия крана и достижения равновесного состояния в условиях теплоизоляции системы (№ 4.42).

Каждый из газов расширяется туда, где его не было (как в вакуум). Из отсутствия работы и теплоизоляции системы следует сохранение внутренней энергии

$$E_{\text{смеси}} = E_1 + E_2 = \nu_1 C_{V_1} T_1 + \nu_2 C_{V_2} T_2 = \left(\nu_1 C_{V_1} + \nu_2 C_{V_2}\right) T_{\text{см}}.$$

Это позволяет найти температуру смеси $T_{см}$. Из (4.2) находим изменение энтропии

$$\Delta S = \nu_1 C_{V_1} \ln\left[\left(\frac{T_{см}}{T_1}\right)\left(\frac{V_к}{V_1}\right)^{\gamma_1 - 1}\right] +$$

$$+ \nu_2 C_{V_2} \ln\left[\left(\frac{T_{см}}{T_2}\right)\left(\frac{V_к}{V_2}\right)^{\gamma_2 - 1}\right].$$

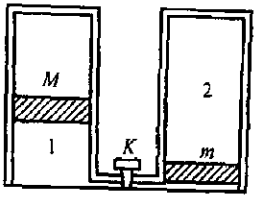

Рис. 4.19

Здесь $V = V_1 + V_2$.

Приведенное решение не годится для одинаковых газов, так как в этом случае не происходит расширение до суммарного объема. Невозможность предельного перехода от разных газов к мало различающимся (почти одинаковым) называют парадоксом Гиббса.

В одинаковые цилиндры можно поместить поршни (рис. 4.19). В одном под поршнем массой M находится при температуре T_0 идеальный одноатомный газ с молекулярной массой μ и числом молей $\nu = 0{,}1M/\mu$, а в другом газа нет и поршень массой $m = M/2$ лежит на дне сосуда. Объем между поршнем и верхней крышкой в каждом сосуде вакуумирован. При открывании крана газ из левого сосуда устремляется под поршень m и последний начинает подниматься, но не достигает верхней крышки. Пренебрегая силами трения, вычислим температуру газа T при открытии крана после установления равновесия и изменения энтропии (№ 4.39).

Обозначая высоту, на которой первоначально находился поршень массой M, через H_0, а площадь поршня S, имеем

$$\nu R T_0 = \frac{Mg}{S} S H_0 = Mg H_0.$$

После открытия крана левый поршень опускается до дна цилиндра, а высоту поднятия правого поршня обозначим H. Аналогичным образом находим $mgH = \nu RT$. Благодаря теплоизоляции потенциальная энергия поршней и газа перейдет во внутреннюю энергию газа:

$$MgH_0 - mgH + \nu\mu g \frac{H_0 - H}{2} = \nu C_V (T - T_0).$$

Подставляя в эту формулу высоты, имеем

$$T = T_0 \frac{1 + \nu\mu R/(2MC_p)}{1 + \nu\mu R/(2MC_p)} = T_0 \frac{1 + \nu\mu/(5M)}{1 + \nu\mu/(5m)} \approx T_0\left(1 - \frac{\nu\mu}{5M}\right).$$

Энтропию вычисляем по (4.1). Для

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{H}{H_0} = \frac{T}{T_0}\frac{M}{m}.$$

Найдем изменение энтропии системы из двух теплоизолированных сосудов, содержащих по одному молю разных идеальных одноатомных газов при температурах T_1 и T_2 и одинаковых давлениях, после их соединения (№ 4.69). Заметим, что при заданных условиях объемы сосудов разные ($V = \nu RT/p$). Процесс смешения необратимый, каждый газ расширяется туда, где его не было (как в вакуум), поэтому работы не совершается и сохраняется внутренняя энергия системы $E_1 + E_2 = E_к$. Отсюда находим конечную температуру

$$T_к = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Учитываем, что конечный объем для каждого газа одинаковый и равен сумме начальных объемов ($V_к = V_1 + V_2$). Из равенства давлений и молей находим

$$\frac{V_к}{V_1} = 1 + \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{V_к}{V_2} = 1 + \frac{T_1}{T_2}.$$

Изменение энтропии системы находим с помощью (4.1)

$$\Delta S = C_V\left[\ln\frac{T_к}{T_1} + \ln\frac{T_к}{T_2}\right] + R\left[\ln\frac{V_к}{V_1} + \ln\frac{V_к}{V_2}\right].$$

Для одноатомных газов получаем

$$\Delta S = \frac{5}{2}R\ln\left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right] + 2R\ln 2.$$

Это решение не годится для одинаковых газов, так как при этом нет расширения в вакуум, т. е. до суммарного объема.

Чтобы вычислить изменение энтропии в случае одинаковых газов, надо привести их в конечное состояние (те же $T_к$ и $V_к$) обратимым путем. Для этого подводим тепло к сосуду с меньшей температурой (T_2), позволяя расширяться сосуду до объема V_3 при постоянном давлении и нагреться до температуры T_1, т. е.

$$V_3 = \frac{V_2T_1}{T_2}.$$

Изменение энтропии при этом

$$S_3 - S_{20} = C_p \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Теперь параметры газов одинаковые и их соединение ничего не меняет. Энтропия как аддитивная функция равна $S_3 + S_{10}$. Объем газов в этот момент

$$V_1 + V_3 = \frac{RT_1}{p} + \frac{T_1}{T_2}\frac{RT_2}{p} = 2\frac{RT_1}{p} = 2V_1.$$

Теперь обратимо при постоянном давлении надо довести температуру до

$$T_к = \frac{T_1 + T_2}{2},$$

а объем до $V_к = V_1 + V_2$. Изменение энтропии при этом (для двух молей)

$$S_к - S_3 - S_{10} = 2C_p \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) = C_p \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right)^2.$$

Подставляя сюда S_3, получаем окончательно

$$\Delta S = \frac{5}{2} R \ln\left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right].$$

Выше была рассмотрена система двух сосудов, в которых разные газы (по одному молю) имели одинаковое давление и разные температуры. Теперь рассмотрим случай одинаковых температур, но разных давлений (p_1 и p_2) (№ 4.70). Предполагая, что при смешении система теплоизолирована, получаем сохранение внутренних энергий, что приводит к неизменной температуре. Из этого

$$RT = p_1V_1 = p_2V_2 = p\frac{V_1 + V_2}{2}.$$

Деление последнего члена на 2 связано с тем, что в этом объеме два моля. Отсюда для конечного давления получаем

$$p = \frac{2p_1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{2p_1}{1 + p_1/p_2} = \frac{2p_1p_2}{p_1 + p_2}.$$

Так как начальные и конечные состояния лежат на одной изотерме, то изменения энтропии для случая одинаковых газов можно найти по равновесному (обратимому) переходу по изотерме

$$\Delta S = R\ln\frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} = R\ln\frac{p_{\text{нач}}}{p_{\text{кон}}}.$$

Для системы с одинаковыми газами

$$\Delta S = R\ln\frac{p_1}{p} + R\ln\frac{p_2}{p} = R\ln\frac{p_1 p_2}{p^2} = R\ln\frac{(p_1+p_2)^2}{4p_1p_2}.$$

Если газы разные, то их привести к равновесию друг с другом (до равных давлений) можно, разделив подвижной перегородкой, не допускающей перемешивания. При этом энтропия изменяется в соответствии с приведенной выше формулой. Очевидно, что одинаковы давления, температуры и объемы, равные $(V_1+V_2)/2$. В дальнейшем перегородка убирается и происходит диффузия. Объем каждого газа увеличивается в два раза. Поэтому добавляется энтропия $\Delta S_{\text{диф}} = 2R\ln 2$.

Газ может расшириться адиабатически, но неравновесно из начального равновесного состояния 1 в конечное, также равновесное состояние 2, и совершить при этом некоторую работу. Если после этого его квазистатически сжать до начального состояния 1 сначала изотермически, а затем адиабатически, то потребуется работа на A большая совершенной газом при расширении. Зная температуру T_2 в состоянии 2, найдем изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 (№ 4.38).

Из первого начала термодинамики (1.22) и условия адиабатичности при расширении из 1 в 2 получаем $E_2 - E_1 + A_1 = 0$. При равновесном переходе из 2 в 1 имеем $\delta Q = TdS = dE + dA$. Интегрируя от 2 до 1, получаем

$$T_2(S_1 - S_2) = E_1 - E_2 - A_2 = A_1 - A_2 = -A.$$

Таким образом,

$$S_2 - S_1 = \frac{A}{T_2}.$$

Из полученного выше соотношения можем найти изменение энтропии, если для идеального газа заданы температуры T_1 и T_2 и A_2 (№ 4.47).

При смешении газов производится работа. Найдем максимальную работу, которая может быть совершена за счет изотермического смешения кислорода и азота, если первоначально $\nu_1 = 0{,}5$ молей кислорода находились в объеме $V_1 = 3$ л, а $\nu_2 = 0{,}5$ молей азота находились в объеме $V_2 = 2$ л и температура у них была $T = 300$ К (№ 4.43). Из неравенства Клаузиуса для элементарного процесса $TdS \geq \delta Q = dE + \delta A$. Так как для изотермического процесса в идеальном газе внутренняя энергия не меняется, имеем $\delta A \leq TdS$. Используя (4.2), получаем

$$A \leq T(S_2 - S_1) = RT\left[\nu_1 \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right].$$

При адиабатическом смешении (№ 4.44) из (4.1)

$$\nu_1 C_{V_1} \ln\frac{T}{T_1} + \nu_1 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 C_{V_2} \ln\frac{T}{T_2} + \nu_2 R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2} = 0.$$

Отсюда находим конечную температуру T. Для максимальной работы получаем

$$A = \nu_1 C_{V_1}(T_1 - T) + \nu_2 C_{V_2}(T_1 - T).$$

Если в замкнутой трубе объемом V находится смесь двух газов в равных количествах (ν молей) с начальным давлением p, то с помощью перемещения поршней, находящихся у краев трубы и прозрачных каждый только для одного из газов, в среднюю точку трубы можно полностью разделить газы. Вычислим работу, считая процесс изотермическим (№ 4.59). Каждый поршень совершает работу по изотермическому сжатию того газа, для которого он непрозрачен, от объема V до объема $V/2$. Для каждого поршня $dA = pdV = \nu RTdV/V$. Для двух поршней $A = 2\nu RT\ln 2$. Для изменения энтропии в изотермическом процессе из (4.1) $\Delta S = \nu R \ln(1/2) = -\nu R \ln 2 = -A/T$. Энтропия уменьшается.

Рассмотрим вертикально стоящий в поле тяжести теплоизолированный цилиндр, закрытый тяжелым поршнем массой m и заполненный ν молями идеального газа, давление в котором определяется массой поршня. Найдем изменение энтропии при переходе от начального равновесного состояния к новому равновесному состоянию, возникающему после внезапного увеличения массы поршня в два раза (№ 4.40).

Условие адиабатичности приводит к тому, что потенциальная энергия в поле тяжести (опускание массы $2m$ на высоту h) пере-

ходит во внутреннюю энергию газа (температура увеличивается от $T_н$ до $T_к$):

$$2mgh = \nu C_V(T_к - T_н).$$

Изменение массы поршня в два раза приводит к увеличению конечного равновесного давления в два раза $p_к = 2p_н$. Используя уравнение состояния идеального газа и сохранение количества газа под поршнем, получаем

$$\frac{T_к}{T_н} = 2\frac{V_к}{V_н}.$$

Обозначая площадь поршня S, получаем для потенциальной энергии

$$\frac{2mg}{S}Sh = 2p_н\left(V_н - V_к\right) = \frac{C_V}{R}\nu R\left(T_к - T_н\right) =$$
$$= \frac{C_V}{R}\nu RT_н\left(2\frac{V_к}{V_н} - 1\right) = \frac{C_V}{R}p_нV_н\left(2\frac{V_к}{V_н} - 1\right).$$

Отсюда

$$\frac{V_к}{V_н} = \frac{0,5C_V/R + 1}{C_V/R + 1}.$$

Энтропию подсчитываем по (4.1). Чтобы получить изменение энтропии на одну молекулу (№ 4.40), надо разделить на число молей, умноженное на число Авогадро.

Теплоизолированный вертикально стоящий в поле тяжести цилиндр сечением σ разделен на две равные части, содержащие по ν молей одного и того же идеального газа при давлении p и температуре T, закрепленным теплопроводящим поршнем массой m. Найдем приращение энтропии системы к моменту установления равновесия после удаления крепления поршня и его опускания, считая, что $\sigma p \gg mg$ (№ 4.49).

Обозначая изменения начальных объемов δ и учитывая теплопроводность поршня, т. е. одинаковую конечную температуру $T_к$, получаем $\nu RT_к = p_н(V - \delta) = p_в(V + \delta)$. Здесь $p_н$ — давление в объеме ниже поршня, $p_в$ — давление в объеме выше поршня. Условие равновесия

$$\frac{mg}{\sigma} = p_н - p_в = \nu RT_к\left(\frac{1}{V - \delta} - \frac{1}{V + \delta}\right) = \frac{\nu RT_к 2\delta}{V^2 - \delta^2} \ll p.$$

Отсюда, вводя обозначение

$$\varepsilon = \frac{mg}{p\sigma} \ll 1,$$

находим

$$\frac{T_к}{T} = mg\frac{V^2 - \delta^2}{2\delta\sigma pV} = \frac{1}{2}\varepsilon\left(1 - \frac{\delta}{V}\right)\frac{V}{\delta}.$$

Из условия теплоизоляции следует, что изменение потенциальной энергии поршня равно приращению внутренней энергии:

$$\frac{mg\delta}{\sigma} = \nu C_V\left(T_к - T\right),$$

откуда

$$\frac{T_к}{T} = 1 + \frac{mgR\delta}{2\sigma C_V pV} = 1 + \frac{R\delta\varepsilon}{2C_V V}.$$

Из двух выражений для температуры, пренебрегая малыми членами, получаем

$$\frac{\delta}{V} = \frac{\varepsilon}{2}.$$

Для изменения энтропии (4.1) имеем

$$\Delta S = 2\nu C_V \ln\frac{T_к}{T} + \nu R\ln\left[\left(1 - \frac{\delta}{V}\right)\left(1 + \frac{\delta}{V}\right)\right] =$$

$$= 2\nu C_V \ln\frac{T_к}{T} + \nu R\ln\left(1 - \frac{\delta^2}{V^2}\right) = \nu R\left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^2}{4}\right) = \frac{\nu R\varepsilon^2}{4}.$$

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

К введенным ранее функциям состояния: давлению (p), температуре (T), объему (V), внутренней энергии (E), энтропии (S) — можно добавить еще целый ряд важных (как покажет последующее изложение) функций, являющихся комбинациями упомянутых выше и, следовательно, функциями состояния. Это

— энтальпия

$$I = E + pV; \tag{5.1}$$

— свободная энергия

$$F = E - TS; \tag{5.2}$$

— термодинамический потенциал (Гиббса)

$$\Phi = F + pV. \tag{5.3}$$

Из начал термодинамики для равновесных процессов имеем для количества подводимого тепла

$$\delta Q = TdS = dE + pdV = dI - Vdp. \tag{5.4}$$

Используя это соотношение, получаем:

$$dE = TdS - pdV; \tag{5.5}$$

$$dI = dE + pdV + Vdp = TdS + Vdp; \tag{5.6}$$

$$dF = dE - TdS - SdT = -S\,dT - pdV; \tag{5.7}$$

$$d\Phi = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp. \tag{5.8}$$

Так как эти функции являются полными дифференциалами, то, например, для внутренней энергии, как полного дифференциала, имеем

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV. \tag{5.9}$$

Поэтому из вышеприведенных формул получаем:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S; \tag{5.10}$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S; \tag{5.11}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \tag{5.12}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T. \tag{5.13}$$

Вид этих зависимостей похож на встречавшиеся в механике зависимости сил от потенциалов. Поэтому часто термодинамические функции называют термодинамическими потенциалами.

Дифференцируя эти зависимости и используя равенство вторых производных (правило Коши), получаем соотношения Максвелла (взаимности):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \tag{5.14}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \tag{5.15}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \tag{5.16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5.17}$$

Используя полученные выше соотношения, докажем, что элементарная работа δA не может быть полным дифференциалом (№ 5.6). Из (5.7) следует

$$\delta A = pdV = -dF - SdT = -\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T dp - \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p + S\right]dT.$$

Если работа является полным дифференциалом, то, используя правило Коши, находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0.$$

При этом из (5.17) следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0,$$

т. е. невозможность изменения объема при постоянном давлении и изменении температуры, что в действительности наблюдается для всех веществ. Следовательно, работа не является полным дифференциалом.

При изотермическом уменьшении объема от V на ΔV, например, насыщенного водяного пара при заданной температуре T и соответствующем давлении $p_{пн}$, предполагая, что для пара используется уравнение состояния идеального газа, можем найти изменение свободной энергии по (5.7) и энтропии по (5.4) (№ 5.44). Изменение свободной энергии $\Delta F = -p_{пн}\Delta V$ положительно, так как при сжатии изменение объема отрицательно. При сжатии часть пара переходит в жидкое состояние и выделяется тепло. Изменение массы пара Δm определяем по уравнению состояния (меняется только объем, а давление и температура неизменны). Если известна удельная теплота парообразования λ, то изменение энтропии $\Delta S = -\lambda\Delta m/T$. Минус соответствует выделению тепла.

Если задана постоянная теплоемкость процесса C, производимого над молем идеального газа от начального давления p и температуры T, то по известному изменению температуры можно найти совершенную газом работу, изменение давления, объема, энтропии и энтальпии (№ 5.45). Из первого начала термодинамики (5.4) $\delta Q = CdT = C_V dT + dA$. Отсюда $dA = (C - C_V)dT$. Используя уравнение состояния идеального газа, получаем

$$(C - C_V)dT = pdV = RdT - Vdp = RdT - \frac{RTdp}{p}.$$

Отсюда для нахождения изменения давления получаем

$$\frac{dp}{p} = -(C - C_V - R)\frac{dT}{RT}.$$

Для изменения объема

$$\frac{dV}{V} = \frac{(C - C_V)}{(R - C + C_V)}\frac{dp}{p}.$$

Для изменения энтропии $dS = CdT/T$. Для изменения энтальпии $dI = C_p dT$.

Из (5.4) при постоянном объеме

$$TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT.$$

Пользуясь этим и (5.14), можем получить соотношение (№ 5.10)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Для энтропии из (5.4) имеем

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]dV.$$

Используя правило Коши для вторых частных производных полных дифференциалов, находим (№ 5.9)

$$\partial\frac{(1/T)(\partial E/\partial T)_V}{\partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial T\partial V};$$

$$\partial\frac{(1/T)\left[(\partial E/\partial V)_T + p\right]}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V\partial T}\right) + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right].$$

Приравнивая эти производные, получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{5.18}$$

В случае идеального газа $pV = \nu RT$ из (5.18) следует отсутствие зависимости внутренней энергии от объема (№ 5.1).

В теории Дебая для теплоемкостей свободная энергия твердого тела при низких температурах выражается формулой

$$F = E_0(V) - A(V)T^4$$

(№ 5.46). Отсюда, используя (5.12) для теплоемкости при постоянном объеме и давлении, имеем

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = 12A(V)T^3;$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{dE_0}{dV} + \frac{T^4 dA}{dV}.$$

Для коэффициента объемного теплового расширения, используя (1.50), которое далее используется в (5.24), получаем

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{-(1/V_0)(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \frac{(1/V_0)T^3(dA/dV)}{d^2E_0/dV^2 - T^4 d^2A/dV^2}.$$

Видно, что α/C_V при низких температурах не зависит от температуры (закон Грюнайзена).

Процессом Джоуля—Томсона называется медленное протекание газа через пористую перегородку в теплоизолированной цилиндрической трубке. Работа газа происходит за счет его внутренней энергии. Поэтому энтальпия газа не меняется. Пользуясь этим, найдем изменение температуры в таком процессе (эффект Джоуля—Томсона) (№ 5.47). Используя (5.4) и (5.21), имеем

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp + C_p dT.$$

Отсюда при $dI = 0$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}.$$

Для конечных изменений давления и температуры надо вычислять интеграл.

В случае идеального газа, используя его уравнение состояния, получаем, что числитель равен нулю, т. е. изменение температуры равно нулю — эффект Джоуля—Томсона отсутствует (№ 5.48).

Охлаждение газа в процессе Джоуля—Томсона можно сравнить с охлаждением при адиабатическом расширении (№ 5.49). Используя (5.15) и (5.4), находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{T(\partial V/\partial T)_p}{C_p}.$$

Видно, что понижение температуры здесь больше, чем в процессе Джоуля—Томсона, так как числитель больше на V.

Для изменения энтропии в процессе Джоуля—Томсона из (5.6) получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_I = -\frac{V}{T} < 0.$$

Так как давление в этом процессе понижается, то энтропия возрастает (№ 5.50).

Просачивание воды сквозь пористые горные породы под действием разности давлений можно также рассматривать как процесс Джоуля—Томсона, т. е. пренебрегать теплообменом с окружающими горными породами и считать, что сохраняется энтальпия (№ 5.51). Из (5.4) выделяющееся тепло при протекании массы m воды с удельным объемом v под действием разности давлений p равно mvp. Часть этой энергии идет на нагревание воды до температуры кипения $mc\Delta T$ (здесь c — удельная теплоемкость воды). Разность этих энергий тратится на испарение воды. Если удельная теплота превращения λ, то доля испарившейся воды

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{vp - c\Delta T}{\lambda}.$$

Из (5.4) следует

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{5.19}$$

Используя это и дифференцируя (5.18), находим

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{5.20}$$

Если C_V не зависит от объема, то

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0.$$

Отсюда можно найти общий вид уравнения состояния (связь между p, V и T) (№ 5.3)

$$\frac{\partial p}{\partial T} = f(V) \quad \text{и} \quad p = f(V)T + g(V).$$

Здесь f и g — произвольные функции объема.

Из (5.6)

$$dS = \frac{dI}{T} - \frac{Vdp}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right]dp.$$

По правилу Коши имеем (№ 5.9)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5.21}$$

Отсюда для идеального газа ($pV = \nu RT$) получаем, что энтальпия не зависит от давления (№ 5.2).

Найдем уравнение состояния вещества, для которого

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Из (5.18)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{T}{p},$$

а из (5.21)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V}.$$

Из первого соотношения при постоянном объеме

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}$$

и поэтому

$$\frac{T}{p} = f_1(V),$$

а из второго при постоянном давлении

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

и поэтому

$$\frac{T}{V} = f_2(p).$$

Отсюда следует

$$\frac{f_1(V)}{V} = \frac{f_2(p)}{p} = \text{const} = A.$$

Используя приведенное выше соотношение для $f_1(V)$ или $f_2(p)$, получаем $pV = AT$. Это уравнение состояния идеального газа.

Дифференцируя (5.21) по T при постоянном p, находим (№ 5.9)

$$\frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (5.22)$$

Если C_p не зависит от давления, то

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0,$$

и можно найти связь между параметрами (общий вид уравнения состояния) $V = f(p)T + g(p)$ (№ 5.4). Здесь f и g — произвольные функции давления.

Для теплоемкости из (5.4) и (5.18) получаем

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \frac{\left[(\partial E/\partial V)_T + p\right]dV}{dT} = C_V + \frac{T(\partial p/\partial T)_V\, dV}{dT}. \quad (5.23)$$

Используя связь между производными (1.50)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (5.24)$$

из (5.23) находим разность теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (№ 5.11)

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.25)$$

Можно получить и другие варианты этого выражения, пользуясь соотношениями Максвелла.

Из (5.25) при $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ и $C_V > 0$ следует, что $C_p > 0$ и $C_p > C_V$ (№ 5.8).

Разность теплоемкостей ($C_p - C_V$) для жидкости можно определить по результатам некоторых процессов. Например, если известно, что изобарическое нагревание одного моля жидкости от 27 до 29 °С увеличивает ее объем на 0,1 см^3, а последующее изотермическое повышение давления на 20 атм возвращает объем к исходному значению, причем объем в указанных пределах линейно меняется с давлением и температурой (рис. 5.1), то можно найти разность молярных теплоемкостей при постоянном давлении и объеме (№ 5.19). Из первого начала для этого цикла

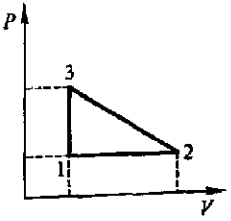

Рис. 5.1

$$\int_1^2 C_p dT + \int_2^3 \delta Q + \int_3^1 C_V dT = \oint \delta A.$$

Учитывая условие, находим

$$\left(C_p - C_V\right)\left(T_2 - T_1\right) + T_2\int_2^3 dS = -\frac{1}{2}\Delta p \Delta V.$$

Значение входящего сюда интеграла определяем по изменениям энтропии на изобаре и изохоре, пользуясь тем, что изменение энтропии в цикле равно нулю. Поэтому

$$C_p - C_V = \frac{(1/2)\Delta p \Delta V}{T_2 \ln\left(T_2/T_1\right) - T_2 + T_1}.$$

Использование термодинамических функций позволяет найти связь адиабатического и изотермического модулей

$$K_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{5.26}$$

Для функций состояния

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S dT = 0,$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS = 0$$

можно написать, используя соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Теперь можем получить

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Первых два сомножителя в правой части преобразуются

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] = \frac{T\left(\partial S/\partial T\right)_p}{T\left(\partial S/\partial T\right)_V} = \frac{\left(\delta Q/dT\right)_p}{\left(\delta Q/\partial T\right)_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

Другие сомножители дают

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Окончательно имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{5.27}$$

или

$$K_S = \gamma K_T. \tag{5.28}$$

Используя (5.26) и температурный коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{5.29}$$

из (5.25) находим (№ 5.12) $C_p - C_V = TK_T\alpha^2/\rho$. По этой формуле можно сделать вычисления для конкретного вещества, например воды и ртути (№ 5.13). Причина малой разности теплоемкостей для воды при температуре, равной 0 °С, состоит в малом значении α, которая вообще равняется нулю при 4 °С.

Для обратимого адиабатического процесса можно написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

то, воспользовавшись еще и (5.17), из предыдущего соотношения получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5.30}$$

По этому соотношению можно найти изменение температуры при малом изменении давления. При изменении давления от p_1 до p_2 следует вычислять интеграл (№ 5.14, 5.15, 5.16)

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{5.31}$$

Если задается температурный коэффициент расширения, то пользуемся (5.29).

Для вычисления изменения температуры при растяжении проволоки (№ 5.17, 5.18) можно воспользоваться (5.31), учитывая, что

напряжения, возникающие в проволоке, не являются всесторонними, как в жидкостях и газах и как предполагалось при выводе (5.31). При численных оценках обычно считают давление равным 1/3 растягивающего напряжения, как бы учитывая, что боковые напряжения равны нулю, а температурный коэффициент объемного расширения втрое больше линейного.

Температурный коэффициент объемного расширения (5.29) для воды при 4 °С меняет знак и является отрицательной величиной в диапазоне от 4 до 0 °С. Докажем, что в этом диапазоне температур вода при адиабатическом сжатии охлаждается (№ 5.21). Из первого начала термодинамики (5.4) и (5.18) получаем

$$\begin{gathered}\delta Q = dE + pdV = \\ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + pdV = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.\end{gathered} \tag{5.32}$$

На адиабате это равно нулю и, следовательно, используя (5.25), (5.29) и выражение для коэффициента изотермического сжатия

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \tag{5.33}$$

получаем уменьшение температуры

$$\begin{gathered}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V(\partial V/\partial T)_p} = \\ = \frac{T(\partial p/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p}{C_V} = -\frac{T\alpha}{\beta C_V}.\end{gathered} \tag{5.34}$$

Используя обозначение (5.29), из (5.34) по известным изменениям температуры и относительного объема при адиабатическом сжатии жидкости, можем найти отношение теплоемкостей (№ 5.23)

$$\frac{C_p}{C_V} = 1 - \alpha V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

При сжатии (уменьшении объема) эта величина больше единицы. Используя (5.25), (5.24), (5.32) и соотношение для полного дифференциала

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp, \tag{5.35}$$

а также обозначения (5.29) и (5.33), получаем изменение давления вдоль адиабаты

$$dp = \frac{\alpha}{\beta}\frac{C_p}{C_p - C_V}dT. \qquad (5.36)$$

Заметим, что величину давления надо сравнивать с модулем сжатия, который в жидкостях обычно большой (для воды порядка 20 тыс. атм).

Течение в океане может быстро (практически адиабатически) переносить большие массы воды с поверхности на большую глубину. Оценим изменение температуры ΔT, если задана начальная температура T, перепад давления Δp, величина температурного коэффициента (5.29), а также плотность воды ρ и теплоемкость при постоянном давлении C_p (№ 5.52). Из (5.30) получаем

$$\Delta T = \frac{T\alpha\Delta p}{\rho C_p}.$$

Для оценки изотермической сжимаемости β (5.33) необходимо знать

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

Из (5.32)

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{T\alpha(\partial V/\partial T)_p}{\beta}.$$

Подставляя это в (5.30), получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{C_p - CV}\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{\alpha}{\beta}.$$

Отсюда

$$\beta = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{\alpha\Delta T}{\Delta p}.$$

Можно было воспользоваться (5.36).

Если известно, что при изотермическом сжатии, например, глицерина (ρ = 1,26 г/см^3, μ = 92 г/моль, $\gamma = C_p/C_V$ = 1,1) от давления p_1 = 1 атм до давления p_2 = 11 атм при температуре T = 293 К выделяется теплота Q = 10 Дж, то по этим данным можно найти

коэффициент теплового расширения α (5.29). Из (5.32), (5.35) и (5.24) находим

$$\delta Q = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -TV_0\alpha dp$$

(№ 5.28). Отсюда определяем $\alpha = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ 1/К. Если при адиабатическом сжатии того же глицерина на те же 10 атм затрачивается работа $A = 8{,}76$ мДж, то можно найти температурный коэффициент давления β (5.33). Используя (5.27), находим

$$A = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{pdV}{\gamma(\partial p/\partial V)_T} = \left(p_2^2 - p_1^2\right)\frac{\beta}{\gamma}.$$

Отсюда находим $\beta = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$ Па$^{-1}$ и затем по (5.24)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 2{,}14 \cdot 10^{16} \text{ Па/К}.$$

При адиабатическом сжатии, например, воды, взятой при 0,1 °С с известными при этом $\alpha = -6 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$ (5.29) и $\beta = 5 \cdot 10^{-10}$ Па$^{-1}$ (5.33) и заданными относительном изменении объема (0,5 %) и теплоемкости воды (1 кал/(г · град)) можем найти из (5.32) и (5.24) изменение температуры (№ 5.27).

В некотором диапазоне давлений изотермическое сжатие воды может быть описано уравнением $V = a + bp + cp^2$, причем в этом интервале давлений

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha + \beta T$$

(№ 5.5). Используя (5.35) при изотермическом сжатии для работы, необходимой для сжатия воды от нулевого давления до p, получаем

$$A = \int pdV = \int_0^p p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \int_0^p p(b + 2cp)dp = \frac{1}{2}bp^2 + \frac{2}{3}cp^3.$$

Приращение внутренней энергии при этом

$$\Delta E = \int TdS + A.$$

В изотермическом сжатии, используя (5.16), (5.35) и (5.24), получаем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Используя это, находим ΔE.

Если известны адиабатическая и изотермическая сжимаемости (5.33), то из (5.27) можем найти C_p/C_V (№ 5.20).

Отношение теплоемкостей $\gamma = C_p/C_V$ можно вычислить, если задана скорость звука в веществе $c_{зв}$, которая связана со сжимаемостями

$$c_{зв}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -V^2\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \qquad (5.37)$$

Если заданы еще и температура, теплоемкость при постоянном давлении и температурный коэффициент объемного сжатия α (5.29), то, используя (5.25), находим

$$\gamma = 1 + \frac{T\alpha^2 c_{зв}^2}{C_p}$$

(№ 5.31).

При изотермическом сжатии, например, ртути массой m, плотности ρ с изотермическим коэффициентом объемного сжатия β (5.33) внешняя работа (№ 5.22) равна

$$A^* = -\int_0^p p dV = -\int_0^p p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \frac{\beta m p^2}{2\gamma}.$$

Для вычисления тепла, полученного при таком изотермическом сжатии, надо еще задать температуру и температурный коэффициент объемного сжатия (5.29). Из (5.32)

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Используя (5.24), (5.29) и (5.33), находим

$$\delta Q = -\frac{\alpha m T dp}{\rho}.$$

При изотермическом сжатии меди при температуре 273 К существует такое давление p_0, при котором работа, затрачиваемая на увеличение давления на малую величину $\Delta p \ll p_0$, равна количеству тепла, выделяемому при этом сжатии. Найдем это давление, если известен в этом диапазоне изменения давления коэффициент объемного расширения $\alpha = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$ (5.29) и изотермический модуль объемного сжатия (обратная величина β (5.33)) К $= 1{,}3 \cdot 10^{11}$ Па (№ 5.30). Так как задано, что $\delta Q = TdS = dA = pdV$, то получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T}.$$

Из (5.16), (5.24), (5.29) и (5.33) получаем $p_0 = \alpha T$К $= 1{,}6 \cdot 10^9$ Па.

По известным зависимостям для термодинамических функций можно определять другие характеристики веществ. Например, если для одного моля некоторого вещества известно изменение свободной энергии (5.7) одного моля в зависимости от температуры и объема $F = -(1/2)RT\ln(AT^3V^2)$, где A — некоторая постоянная величина, то можно найти теплоемкость вещества при постоянном давлении C_p (№ 5.32). Для этого воспользуемся (5.12) и вычислим соответствующие производные F

$$p = \frac{RT}{V}, \quad S = \frac{1}{2}R\ln\frac{AR^2T^5}{p^2} + \frac{3}{2}R.$$

Отсюда

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}R.$$

Для некоторых веществ (парамагнитных солей) в не очень сильных магнитных полях свободная энергия зависит от индукции магнитного поля

$$BF = F_0 - \frac{\alpha B^2}{T}.$$

На этой зависимости основан один из методов получения очень низких температур. Для определения количества теплоты, поглощаемое солью при изотермическом размагничивании от поля $B = B_0$ до $B = 0$ при температуре T (№ 5.38), воспользуемся (5.12). Имеем для энтропии

$$S = \frac{\alpha B^2}{T^2}$$

и для изменения энтропии на изотерме

$$\Delta S = -\frac{\alpha B_0^2}{T^2}.$$

Отсюда для количества тепла

$$\Delta Q = T\Delta S = -\frac{\alpha B_0^2}{T}.$$

При расширении идеального газа в вакуум, как следует из первого начала термодинамики, (5.20) и уравнения состояния иде-

ального газа, равновесная температура не изменится. Если объем газа увеличивается, например, в два раза (№ 5.37), то $\Delta S = R\ln 2$, а $\Delta F = -TR\ln 2$.

Если термодинамический потенциал (5.8) одного моля некоторого вещества

$$\Phi = -\frac{1}{2}RT\ln\frac{AT^5}{p^2},$$

где A — некоторая постоянная, то для определения теплоемкости вещества при постоянном объеме воспользуемся (5.13). Дифференцируя Φ, находим

$$V = \frac{RT}{p}, \quad S = \frac{1}{2}R\ln\frac{AT^3V^2}{R} + \frac{5}{2}R.$$

Отсюда

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

(№ 5.33).

Найдем, какому веществу соответствует термодинамический потенциал для одного моля в виде $\Phi = AT(1 - \ln T) + RT\ln p - TS_0$, где A и S_0 — константы (задача предлагалась на экзамене в 2006 г.). Отсюда и из (5.8) для полного дифференциала имеем

$$d\Phi = -SdT + Vdp = \left(-A\ln T + R\ln p - S_0\right)dT + \frac{RTdp}{p},$$

откуда

$$V = \frac{RT}{p} \quad \text{и} \quad S = A\ln T - R\ln p - S_0.$$

Следовательно, вещество — идеальный газ. Для идеального газа

$$S = C_V\ln T + R\ln V + S_{00} =$$
$$= C_V\ln T + R\ln T - R\ln p + R\ln R + S_{00}.$$

Поэтому $A = C_p$.

При задании уравнения состояния термодинамической системы в виде зависимости давления от температуры и объема $p = T^3f(V)$ найдем $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$ в точке $p = 1$ атм, $T = 300$ К (№ 5.34). Из (5.4) и (5.16)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 3p = 3\cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Для тех же условий найдем $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$. Из (5.20)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{6p}{T}$$

(№ 5.35).

Внутренняя энергия некоторых веществ (кристаллов) при низких температурах (0—10 К) имеет вид $E = aT^4 + E_0$, где a и E_0 — константы. В таком случае

$$C_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 4aT^3.$$

При постоянном V из (5.10) $\Delta S = (4/3)T^3$.

Рассматривая фотоны как частицы, можно построить термодинамику фотонного газа. Энергия фотонов и их число в единице объема определяют плотность энергии излучения ρ. Внутренняя энергия фотонного газа в объеме V равна $E = \rho V$. Для давления обычных частиц массой (n шт. в единице объема) на стенку, перпендикулярную x, получаем

$$p = 2mV_x\frac{n}{2}V_x = nmV_x^2.$$

Здесь V_x — компонента скорости вдоль оси x.
Учитывая, что

$$V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2,$$

и используя изотропность, находим для средних величин

$$\langle V_x^2\rangle = \langle V_y^2\rangle = \langle V_z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle V^2\rangle,$$

откуда

$$p = \frac{1}{3}nm\langle V^2\rangle.$$

Считая энергию фотона равной mc^2 (c — скорость света), получаем

$$p = \frac{\rho}{3}. \qquad (5.38)$$

Имея в виду, что плотность энергии связана с равновесием теплового излучения с веществом и, следовательно, может меняться в зависимости от температуры, получаем $dE = d(\rho V) = Vd\rho + \rho dV$. Поэтому для энтропии, используя (5.38), находим

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} = \frac{Vd\rho}{T} + \frac{4}{3}\frac{\rho dV}{T} = \frac{V}{T}\frac{d\rho}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{\rho}{T}dV. \qquad (5.39)$$

Так как это полный дифференциал, то, учитывая, что $\rho(T)$, получаем

$$\frac{\partial[(V/T)(d\rho/dT)]}{\partial V} = \frac{\partial[(4/3)(\rho/T)]}{\partial T}.$$

И отсюда

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{4dT}{T}.$$

Следовательно,

$$\rho = aT^4. \tag{5.40}$$

Здесь a — постоянная величина, которую можно связать с постоянной Стефана—Больцмана (σ), определяющей поток излучения с единицы поверхности в полупространство

$$\frac{\rho c}{4} = \frac{acT^4}{4} = \sigma T^4. \tag{5.41}$$

Учитывая (5.38), при задании давления, из (5.40) можем найти внутреннюю энергию в объеме (№ 5.36).

Из (5.39) для фотонного газа в постоянном объеме получаем $dS = 4aVT^2dT$ и $S = (4/3)aVT^3$, учитывая, что при нулевой температуре энтропия равна нулю. Так как $E = \rho V = aVT^4$, то для свободной энергии (5.2) получаем $F = -(1/3)aVT^4$ (№ 5.42). Связь между F и S, как следует из (5.7), определяется (5.12). Для теплоемкости при постоянном объеме получаем $C_V = T(dS/dT)_V = 4aVT^3$. Давление в объеме из (5.12) $p = (1/3)aT^4$.

Из (5.39) для адиабаты фотонного газа получаем

$$\rho V^{4/3} = \text{const}. \tag{5.42}$$

С учетом (5.38)

$$pV^{4/3} = \text{const}. \tag{5.43}$$

Таким образом, показатель адиабаты фотонного газа $\gamma = 4/3$. Отметим еще, что изобара совпадает с изотермой.

Поэтому для фотонного газа теплоемкость при постоянном давлении $C_p = \infty$ (№ 5.43).

Для изменения энтропии при расширении вдоль изотермы из (5.39) находим

$$\Delta S = (4/3)aT^3\Delta V$$

(№ 5.39).

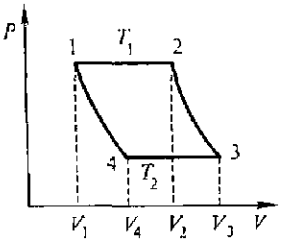

Рис. 5.2

Найдем работу, которую совершает фотонный газ в цикле Карно (рис. 5.2). Из (5.40) и (5.42) на адиабатах получаем

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^3 = \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}.$$

Из (5.39) для тепла на изотермах

$$Q_{12} = \frac{4}{3}aT_1^4\left(V_2 - V_1\right), \quad Q_{34} = \frac{4}{3}aT_2^4\left(V_4 - V_3\right).$$

Работа в цикле Карно (№ 5.40) равна сумме

$$A = Q_{12} + Q_{34} = \frac{4}{3}aT_1^3\left(T_1 - T_2\right)\left(V_2 - V_1\right).$$

При расширении Вселенной начиная с эпохи, когда температура составляла $T_0 \sim 3000$ К и образовались нейтральные атомы, излучение (фотонный газ) слабо взаимодействовало с веществом, адиабатически расширяясь вместе со Вселенной. Оценим возраст Вселенной в этот момент t_0, считая теперешний возраст $t \sim 10^{10}$ лет и температуру излучения (реликтового) $T \sim 3$ К (№ 5.41). Из (5.40) и (5.42) для адиабатического расширения объема фотонного газа получаем $TV^{1/3} = \text{const}$. Если скорость расширения Вселенной считать постоянной, то $V^{1/3} \sim t$. Поэтому $Tt = \text{const}$, откуда $t_0 = tT/T_0 = 10^7$ лет.

Покажем, как можно найти уравнение состояния вещества по некоторым заданным соотношениям. Если свободная энергия (F) и энтропия (S), нормированные определенным выбором начала отсчета, связаны соотношением $F = -TS/4$ (задача предлагалась на экзамене в 2003 г.), то из (5.2) следует $E = (3/4)TS$. Дифференцируя заданное соотношение и используя первое уравнение (5.12), находим

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 3S.$$

Интегрируя при постоянном объеме, находим $S = f(V)T^3$, где $f(V)$ — некоторая функция объема. Если известно, что внутренняя энергия пропорциональна объему, то, используя полученное выше уравнение, находим, что $f(V) = aV$, где a — постоянная величина. Следовательно, $S = aT^3V$, $F = -aT^4V/4$ и $E = (3/4)aT^4V$. Используя (5.12), получаем $p = aT^4/4$ и, вводя плотность внутренней энергии $u = E/V$, $p = u/3$. Эти соотношения выполняются для фотонного газа.

Предполагая термодинамический потенциал Гиббса (Ф) тождественно равным нулю, а энтропию (S), нормированную определен-

ным выбором начала отсчета, в виде $S = 4pV/T$ (задача экзамена 2003 г.), найдем уравнение состояния вещества. Из (5.3) и (5.2) для данных условий имеем $F = E - TS = -pV$. Из (5.12) находим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V .$$

Отсюда, используя (5.16), имеем

$$S = V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

и после интегрирования $S = Vf(T)$, где $f(T)$ — некоторая функция температуры. Из условия находим $f(T) = 4p/T$. Отсюда следует, что давление зависит только от температуры и не зависит от объема. Используя предыдущие соотношения, находим

$$f(T) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT} = \frac{4p}{T},$$

откуда имеем $p = aT^4$, где a — постоянная величина. Используя (5.2), для внутренней энергии находим

$$E = F + TS = -pV + 4pV = 3pV = 3aT^4V.$$

Учитывая получающуюся связь давления с плотностью внутренней энергии и выражение для давления, можно сделать вывод, что вещество — фотонный газ.

Для стержней в качестве функции состояния вместо объема, который мало меняется, можно использовать длину стержня L, а вместо давления — растягивающую силу f. Подразумевая под f внешнюю силу, для работы стержня получаем $dA = -fdL$. В таком случае изменение свободной энергии (5.7) имеет вид

$$dF = -SdT + fdL. \tag{5.44}$$

Соответственно вместо (5.12) получаем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L, \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T . \tag{5.45}$$

Из соотношений Коши

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T . \tag{5.46}$$

Вводя теплоемкость при постоянной длине C_L, получаем для изменения энтропии

$$dS = \frac{C_L dT}{T} - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L dL. \tag{5.47}$$

Уравнение состояния железного стержня можно задать в виде (№ 5.53)

$$f = E\sigma[(L/L_0)(1 - \alpha T) - 1], \tag{5.48}$$

где f — растягивающая сила; σ — площадь поперечного сечения стержня; E — модуль Юнга; L — длина стержня; L_0 — его начальная длина; α — коэффициент линейного температурного расширения; T — температура.

Рассмотрим циклический процесс деформации стержня, состоящий из:

1) изотермического растяжения от L_0 до L;
2) охлаждения при $L = \text{const}$;
3) адиабатического сокращения длины стержня до L_0.

Дифференцируя (5.48) по T при постоянной L и подставляя в (5.47) для изменения энтропии вдоль изотермы, получаем

$$\Delta S_{12} = \alpha\sigma E\frac{L^2 - L_0^2}{L_0}.$$

Умножая это на начальную температуру (T_1), находим количество полученного тепла. На втором этапе из (5.47) находим, что энтропия меняется по логарифмическому закону от температуры и

$$\Delta S_{23} = C_L \ln\frac{T_3}{T_1}, \quad \Delta Q_{23} = C_L(T_3 - T_1).$$

Для определения T_3 используем, что для данного цикла $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} = 0$. На рис. 5.3 показан цикл.

Для резинового стержня уравнение состояния имеет вид (№ 5.54)

$$f = aT\left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right], \tag{5.49}$$

где f — растягивающая сила; a — заданная постоянная величина; T — температура; L — длина; L_0 — начальная длина.

Состояние стержня проходит замкнутый цикл:

1) изотермическое растяжение до длины L при T_1;
2) нагревание при $L = \text{const}$;
3) адиабатическое сокращение длины стержня до L_0.

Пользуясь (5.47), находим

$$\Delta S_{12} = -a\left[\frac{L^2 - L_0^2}{2L_0} + L_0^2\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{L_0}\right)\right].$$

Умножая это на температуру T_1, получаем отданное тепло.

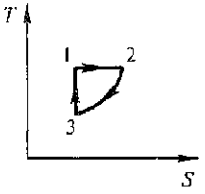

Рис. 5.3

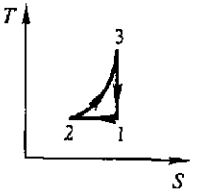

Рис. 5.4

На втором этапе

$$\Delta S_{23} = C_L \ln \frac{T_3}{T_1}, \quad \Delta Q_{23} = C_L (T_3 - T_1).$$

Для определения T_3 используем, что для данного цикла $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} = 0$. На рис. 5.4 показан цикл.

Из опытов известно, что при постоянном натяжении (f) резиновый жгут удлиняется в результате охлаждения

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f < 0. \tag{5.50}$$

Докажем, что жгут нагреется, если его адиабатически растянуть (№ 5.25).

Предполагая, что состояние жгута может быть описано тремя функциями: натяжением f, длиной L и температурой T, можем записать

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_L df + \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_f dL.$$

Приравнивая это нулю, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_L + \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_f \left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T = 0.$$

Воспользовавшись (5.46), имеем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_f \left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T. \tag{5.51}$$

Для энтропии можно написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL.$$

Приравнивая это нулю, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_T = -1.$$

Воспользовавшись (5.47) и подставляя сюда (5.51), получаем

$$\frac{C_L}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_f = -1.$$

Так как для всех тел $C_L > 0$ и $\left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T > 0$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_f < 0.$$

Учитывая (5.50), находим $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0$, т. е. жгут нагреется, если его удлинять адиабатически.

Если натяжение резинового жгута определяется выражением $f = A(L)T$, где $A > 0$ (№ 5.26), то из (5.46)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -A < 0,$$

т. е. энтропия при изотермическом увеличении длины уменьшается. Для внутренней энергии имеем

$$dE = TdS + fdL = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + f\right]dL + dT =$$

$$= \left[-T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L + f\right]dL + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L dT.$$

При заданной зависимости натяжения выражение в квадратных скобках равно нулю. Так как это выражение есть $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$, то внутренняя энергия не зависит от длины.

6. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ГАЗ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Реальные газы описываются уравнением состояния идеального газа только приближенно. Приближение лучше подходит для разреженных газов при высокой температуре. При увеличении плотности газа, что соответствует уменьшению расстояния между молекулами, необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами. Для нейтральных атомов и молекул силы взаимодействия связаны с их структурой, при которой входящие в них заряды не находятся в одной и той же точке, что приводит к появлению поляризации и дипольному взаимодействию. Силы притяжения, связанные с дипольным взаимодействием (называемые часто силами Ван-дер-Ваальса), с увеличением расстояния убывают значительно быстрее, чем кулоновские. При уменьшении расстояния между молекулами начинают преобладать силы отталкивания, связанные с отталкиванием электронных оболочек. Сжатие превращает газ в жидкость. Конденсированное состояние жидкости связано со значительным возрастанием сил притяжения (количественным эффектом), которые удерживают молекулы на близких расстояниях, определяемых равновесием сил притяжения и отталкивания.

Для описания сил взаимодействия используются приближенные формулы, удовлетворяющие экспериментальным данным. По ним находят зависимости между функциями состояния, т. е. получают уравнения состояния. Удобно также использовать потенциальную энергию взаимодействия между молекулами $U(r)$ в зависимости от расстояния между ними, которая определяет силу взаимодействия $F(r)$

$$F = -dU/dr. \tag{6.1}$$

Иногда зависимость энергии от расстояния, называемую потенциалом, описывают экспонентой, а иногда степенными функциями

$$U(r) = \frac{a_1}{r^{\alpha}} - \frac{a_2}{r^{\beta}}. \tag{6.2}$$

Постоянные a_1 и a_2 и показатели α и β подбираются по экспериментальным данным. Хорошо удовлетворяет экспериментальным данным для многих веществ потенциал Леннарда–Джонса

$$U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}. \tag{6.3}$$

Наиболее удачным и часто употребляемым из уравнений состояния реальных газов является уравнение Ван-дер-Ваальса, связывающее давление p, молярный объем $V_\nu = V/\nu$ (ν – число молей вещества) и температуру T, в котором две постоянные: a, описывающее силы притяжения, и b, описывающее силы отталкивания, подбираемые для каждого вещества по экспериментальным данным:

$$\left(p + \frac{a}{V_\nu^2}\right)(V_\nu - b) = RT. \tag{6.4}$$

Для постоянной b можно сделать оценку, рассматривая молекулы как твердые шары диаметром d и считая, что газ достаточно разрежен, чтобы можно было учитывать только парные столкновения и не учитывать одновременные столкновения большего числа молекул. В таком случае расстояние между центрами молекул не может быть меньше d, и недоступный объем для пары молекул $(4/3)\pi d^3$. Для молярного объема (V_ν) полученный для пары молекул объем надо умножить на половину числа Авогадро (чтобы не учитывать каждую молекулу дважды). Таким образом,

$$b = \frac{N_A}{2}\frac{4}{3}\pi d^3 = \frac{2}{3}\pi N_A d^3. \tag{6.5}$$

Используя (6.4), можно найти, например, изотермическую сжимаемость (№ 6.10)

$$\beta = -\frac{1}{V_\nu}\left(\frac{\partial V_\nu}{\partial p}\right)_T = \frac{V_\nu^2 (V_\nu - b)^2}{RTV_\nu^3 - 2a(V_\nu - b)^2}.$$

Для температурного коэффициента расширения при постоянном давлении (№ 6.11)

$$\alpha = \frac{1}{V_\nu}\left(\frac{\partial V_\nu}{\partial T}\right)_p = \frac{V_\nu - b}{TV_\nu\left[1 - 2a(V_\nu - b)^2 RTV_\nu^3\right]}.$$

Величину a/V_ν^2 называют внутренним или молекулярным давлением. Оно как бы уменьшает давление на стенку сосуда, в котором находится вещество. Если известна постоянная a, молекулярный вес μ и плотность вещества ρ, можно оценить это давление, например, для воды (№ 6.6). Если задано $a = 5{,}45 \cdot 10^6$ атм · см^6/моль^2, $\mu = 18$ г/моль, $\rho = 1$ г/см^3,

$$p_в = \frac{a}{V_\nu^2} = \frac{a\rho^2}{\mu^2} = 16\,800 \text{ атм}.$$

Эта величина по порядку близка к модулю объемного сжатия воды при нормальных условиях.

Рассматривая удельную теплоту испарения q как работу, затрачиваемую на преодоление внутреннего давления p_1, получим (№ 6.19)

$$q = \int_{V_ж}^{V_п} \frac{a\,dV}{V} = a\left(\frac{1}{V_ж} - \frac{1}{V_п}\right) \approx \frac{a}{V_ж} = V_ж p_1 = \frac{p_1}{\rho_ж}.$$

Работа, которую совершает газ Ван-дер-Ваальса при квазистатическом изотермическом расширении в n раз (№ 6.21), находим с помощью (6.4)

$$A = \int_V^{nV} p\,dV = \nu \int_{V_\nu}^{nV_\nu} \left(\frac{RT}{V_\nu - b} - \frac{a}{V_\nu}\right) dV_\nu = \nu\left(RT \ln\frac{nV_\nu - b}{V_\nu - b} - a\frac{n-1}{nV_\nu}\right).$$

На рис. 6.1 в координатах (p, V_ν) показаны изотермы, определяемые уравнением (6.4). Особенностью представленных зависимостей является их неоднозначность при температурах ниже $T_к$, которая определяется условием для точки перегиба

$$\frac{dp}{dV_\nu} = \frac{d^2p}{dV_\nu^2} = 0. \qquad (6.6)$$

Точку перегиба называют критической точкой. Используя (6.4) и (6.6), находим значения параметров в этой точке через постоянные, входящие в (6.4):

$$T_к = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_к = \frac{a}{27b^2}, \qquad (6.7)$$
$$V_{\nu к} = 3b.$$

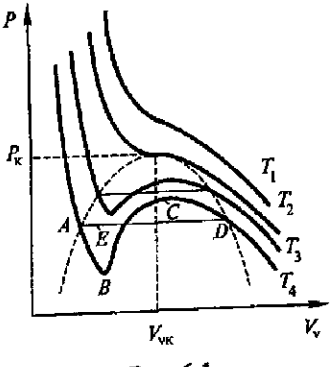

Рис. 6.1

9-3885

Отсюда следует, что между критическими параметрами существует связь (№ 6.1, 6.3)

$$\frac{p_к V_{vк}}{T_к} = \frac{3}{8} R. \tag{6.8}$$

Величину

$$K = \frac{RT_к}{p_к V_{vк}} = \frac{8}{3} = 2,67$$

называют критическим коэффициентом.

По критическому объему и молекулярному весу можно найти критическую плотность (№ 6.5)

$$\rho_к = \frac{\mu}{V_{vк}}.$$

Молекулярный вес можно найти, если заданы критические температура, давление и плотность

$$\mu = \frac{3}{8} \rho_к \frac{RT_к}{p_к}$$

(№ 6.8).

При заданных критических параметрах можно найти постоянные, входящие в (6.4) (№ 6.4):

$$a = \frac{9}{8} RT_к V_{vк} = \frac{27}{64} \frac{RT_к}{p_к} \quad \text{и} \quad b = \frac{1}{3} V_{vк} = \frac{1}{8} \frac{RT_к}{p_к}.$$

По известным критическим параметрам находим a и b, а затем по (6.4) можно определить одни параметры уравнения состояния по другим (№ 6.9).

Рассмотрим колебания поршня массой M и площадью σ, закрывающим вертикальный цилиндр, наполненный одним молем газа Ван-дер-Ваальса с известными константами a и b. Найдем период малых колебаний поршня, считая процесс сжатия и растяжения изотермическим при температуре в два раза больше критической, а равновесный объем газа равным критическому (№ 6.59). Для равновесия поршня имеем

$$\frac{Mg}{\sigma} = \frac{RT_0}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2}.$$

Используя условия, получаем

$$\frac{Mg}{\sigma} = \frac{5}{27}\frac{a}{b^2}.$$

Обозначая смещение поршня (положительное в направлении поля тяжести) x и производные по времени штрихами, имеем уравнение колебаний

$$Mx'' = Mg - p\sigma.$$

Здесь

$$p = \frac{RT_0}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad V = V_0 - \sigma x.$$

После подстановки и преобразований получаем

$$Mx'' + \sigma^2\left[\frac{RT_0}{(V_0-b)^2} - \frac{2a}{V_0^3}\right]x = 0.$$

Отсюда период колебаний

$$T = \frac{6\pi b}{\sigma}\left(\frac{3Mb}{2a}\right)^{1/2}.$$

Уравнение (6.4) можно записать в безразмерных переменных

$$\pi = \frac{p}{p_к}, \quad \tau = \frac{T}{T_к}, \quad \omega = \frac{V_v}{V_{vк}}. \tag{6.9}$$

В таком случае получаем приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса (№ 6.2)

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \tag{6.10}$$

Это уравнение является общим для различных веществ. Замечательным является то, что уравнения типа (6.4), описывающие различные вещества с помощью трех констант a, b и R, можно обобщить (привести к безразмерному виду) для описания всех веществ. Этот вывод называют законом соответственных состояний. Из него следует, что совпадение двух безразмерных параметров для разных веществ обязательно приводит и к совпадению третьих безразмерных параметров.

При экспериментальном исследовании газов часто следят за изменением pV_v от

$$\rho_v = \frac{1}{V_v}.$$

Из (6.4)

$$pV_v = \frac{RT}{1 - b\rho_v} - a\rho_v.$$

Для производной имеем

$$\frac{d(pV_v)}{d\rho_v} = \frac{RTb}{(1 - b\rho_v)^2} - a.$$

Из условия экстремума (равенства нулю производной) находим значение ρ_v, при котором будет экстремум (минимум):

$$\rho_v = \frac{1}{b}\left[1 - \left(\frac{RTb}{a}\right)^{1/2}\right].$$

Температуру, при которой минимум достигается при $\rho_v = 0$, называют температурой Бойля

$$T_Б = \frac{a}{bR}.$$

При температурах ниже температуры Бойля имеем при изотермическом сжатии минимум pV_v, а при температурах выше температуры Бойля монотонное увеличение. Из (6.7) следует $T_Б = (27/8)T_к$ (№ 6.7).

Из (6.6) следует большая сжимаемость вещества в критической точке. Это приводит к тому, что, например, в поле тяжести сильно меняется плотность вещества. Найдем распределение плотности (№ 6.14). Изменение давления представляем в виде ряда Тейлора, с учетом равенства нулю двух производных по объему:

$$p - p_к = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_v^3}\right)_к (V_v - V_{vк})^3 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_к (T - T_к).$$

Пользуясь (6.4) и (6.7), получаем

$$p - p_к = -\frac{9}{16}\frac{RT_к}{V_{vк}^4}(V_v - V_{vк})^3 + \frac{3}{2}\frac{R}{V_{vк}}(T - T_к). \qquad (6.11)$$

Переходя к плотности и используя уравнение гидростатики, в котором высота h отсчитывается от точки, где $\rho = \rho_к$ (положительное направление вверх), $p - p_к = -\rho_к gh$, получаем

$$\frac{\rho - \rho_к}{\rho_к} = -\frac{2}{3}\left\{\frac{6[\mu gh + (3/2)R(T - T_к)]}{RT_к}\right\}^{1/3}. \qquad (6.12)$$

При $T = T_к$ находим

$$\frac{\rho - \rho_к}{\rho_к} = -\frac{2}{3}\left(\frac{6\mu gh}{RT_к}\right)^{1/3}. \qquad (6.13)$$

Вдали от критической точки, где газ можно считать идеальным, используя гидростатику и уравнение состояния идеального газа, получаем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\mu gh}{RT}. \qquad (6.14)$$

Двухфазная система, заключенная в сосуд постоянного объема V_c, при нагревании может изменяться различным образом, зависящим от количества вещества m в этом объеме. Так как $V_{vк} = V_c\mu/m_к$, то вещество в критическую точку придет при нагревании только в случае, если $m = m_к$. При меньшей массе вещество полностью превращается в пар, при большей — в жидкость. Для определения нужного количества вещества, чтобы попасть в критическую точку при заданных $p_к$ и $T_к$ (№ 6.15), имеем

$$m_к = \frac{\mu V_c}{V_{vк}} = \frac{8}{3}\frac{\mu V_c p_к}{RT_к}. \qquad (6.15)$$

Объем жидкости $V_в = m_к/\rho_в$. Отметим, что в этом случае граница между фазами (жидкостью и паром) неподвижна и исчезает в момент достижения $T_к$.

Вычислим, какую часть ампулы надо заполнить жидкостью, чтобы при нагревании до критической температуры $T_к$ вещество оказалось в критическом состоянии. Предполагая известным критическое давление $p_к$, находим из (6.8) молярный критический объем V_v. Зная температуру, при которой происходит заполнение откачанной ампулы, и соответственно плотность жидкости $\rho_ж$ и давление насыщенного пара при температуре заполнения, а также, что при малом давлении насыщенного пара вся масса вещества m заключается в

жидкости, можем связать эту массу с объемом капсулы V и долей заполнения объема x жидкостью

$$m = \rho_ж x V = \rho_ж x V_v \frac{m}{\mu}.$$

Отсюда находим x (№ 6.18).

Если при охлаждении ампулы из критического состояния до некоторой температуры T оказывается, что жидкость, плотность которой $\rho_ж = 1{,}9\rho_к$, занимает ровно половину объема ампулы, то из условия сохранения массы в ампуле получаем $\rho_к = (1/2)\rho_ж + (1/2)\rho_п$. Отсюда и из заданного соотношения $\rho_ж/\rho_к = 1{,}9$ находим $\rho_п/\rho_к = 0{,}1$. И жидкость и пар должны удовлетворять уравнению Ван-дер-Ваальса. Воспользуемся (6.10), в котором одинаковые давления и температура, а объемы $\omega_п = \rho_к/\rho_п = 10$ и $\omega_ж = \rho_к/\rho_ж = 1/1{,}9 = 0{,}526$. Отметим, что это объемы, с которыми жидкость и пар входят в область сосуществования двух фаз. Таким образом, получаем систему уравнений

$$(\pi + 3/10^2)(10 - 1/3) = (8/3)\tau,$$
$$(\pi + 3/0{,}526^2)(0{,}526 - 1/3) = (8/3)\tau.$$

Решение дает $\pi = 0{,}19$, $\tau = 0{,}8$. Если задана критическая температура (№ 6.17), то находим температуру T.

Сильное изменение плотности с высотой позволяет получать исчезновение границы между жидкостью и паром при нагревании даже в том случае, если масса вещества в сосуде отличается от $m_к$.

Напомним общую связь внутренней энергии с давлением, объемом и температурой

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \qquad (6.16)$$

Из (6.4)

$$p = \frac{RT}{V/\nu - b} - \frac{a\nu^2}{V^2}. \qquad (6.17)$$

Этим соотношением можно воспользоваться, чтобы получить выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = \nu\left(C_V dT + a\nu\frac{dV}{V^2}\right). \qquad (6.18)$$

Здесь C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Интегрируя (6.18), в случае независимости теплоемкости от температуры получаем (№ 6.20)

$$E = \nu\left(C_V T - \frac{a\nu}{V}\right) = \nu\left(C_V T - \frac{a}{V_\nu}\right). \qquad (6.19)$$

В отличие от идеального газа, для которого внутренняя энергия зависит только от температуры, здесь внутренняя энергия зависит от молярного объема, т. е. от расстояния между молекулами. В выражение (6.19) не входит постоянная b, но из (6.17) видно, что полученное выражение для внутренней энергии справедливо только при $V_\nu > b$.

Рассмотрим смешение газа при отсутствии теплообмена и внешней работы. В таком случае сохраняется внутренняя энергия. Например, два сосуда объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном. В каждом первоначально содержится по одному молю газа Ван-дер-Ваальса при одинаковой температуре T_0. Считая C_V не зависящей от температуры, найдем температуру газа T после открытия крана и смешения (№ 6.23). Пользуясь (6.19) и сохранением внутренней энергии, получаем

$$2C_V T - \frac{4a}{V_1 + V_2} = C_V T_0 - \frac{a}{V_1} + C_V T_0 - \frac{a}{V_2},$$

откуда

$$T = T_0 - \frac{a\left(V_1 - V_2\right)^2}{2C_V V_1 V_2 \left(V_1 + V_2\right)}.$$

По этой температуре, пользуясь (6.4), можно найти конечное давление во всем объеме.

Похожий на смешение процесс будет происходить, если газ Ван-дер-Ваальса с известной константой a находится в двух половинках теплоизолированного жесткого сосуда (в одной 5 молей, а в другой 1 моль), разделенных теплопроницаемой перегородкой, которая затем имеет возможность свободно перемещаться. Найдем, какое количество тепла надо подвести к газу, чтобы его температура оказалась равной первоначальной (№ 6.65). Из сохранения внутренней энергии (6.19) и известном объеме сосуда V получаем $Q = 6C_V\Delta T = 16a/V$.

Аналогичным способом можно рассмотреть процесс смешения, если первоначально теплоизолированный сосуд разделен теплоизолирующей перегородкой на две равные части (объемом V), содержащие по одному молю газа Ван-дер-Ваальса с давлениями p_1 и p_2,

а затем перегородка убирается. Для нахождения конечного давления воспользуемся сохранением внутренней энергии

$$2C_V T - 2a/V = C_V T_1 - a/V + C_V T_2 - a/V.$$

Отсюда

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Зная температуру, получаем с помощью (6.4) давление

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2} \tag{6.20}$$

(№ 6.43).

Напомним соотношение для внутренней энергии, следующее из (5.18)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{6.21}$$

Отсюда для молярной теплоемкости при постоянном объеме имеем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V_v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса теплоемкость при постоянном объеме, как следует из (6.21) и из уравнений состояния, не зависит от объема (№ 6.20).

Для некоторых приближенных уравнений состояния C_V зависит от объема. Например, вычислим изменение теплоемкости ΔC_V одного моля газа, подчиняющегося уравнению Бертло:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT,$$

в котором известно a/R, при изотермическом (температура T) расширении от объема V_1 до объема V_2. Дифференцируя уравнение Бертло, находим

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{2a}{V^2 T^3}.$$

Используя (6.21) при интегрировании вдоль изотермы, получаем (№ 6.79)

$$\Delta C_V = 2\frac{a}{T^2}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

Используя определение теплоемкости (1.23), получаем

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{pdV}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} + \frac{pdV}{dT}.$$

Для газа Ван-дер-Ваальса находим

$$C = \nu C_V + \frac{\nu RTdV_\nu}{(V_\nu - b)dT}. \qquad (6.22)$$

В случае процесса, при котором постоянна внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса (6.19), имеем

$$\frac{dV_\nu}{dT} = -\frac{C_V V_\nu^2}{a}.$$

Из (6.22) для теплоемкости этого процесса получаем

$$C = \nu C_V \left[1 - \frac{RTV_\nu}{a(V_\nu - b)}\right]$$

(№ 6.35).

Для изотермического сжатия газа Ван-дер-Ваальса от объема V_1 до объема V_2 из первого начала термодинамики, уравнения состояния (6.4) и изменения внутренней энергии (6.18) имеем

$$\delta Q = dE + pdV = \frac{\nu RTdV_\nu}{V_\nu - b}.$$

Отсюда получаем количество выделившегося тепла (№ 6.36)

$$Q = \nu RT \ln\left(\frac{V_{\nu 2} - b}{V_{\nu 1} - b}\right).$$

Найдем изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса с известными a и b при изотермическом процессе, в результате которого внутренняя энергия его увеличилась на ΔE. Начальный объем газа V_0. Из (6.19) для конечного объема находим

$$V_1 = \frac{aV_0}{a - \Delta E V_0}.$$

Выше приводилась формула для Q, из которой следует

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{V_1 - b}{V_0 - b}\right)$$

(№ 6.38).

Если теплоемкость одного моля газа Ван-дер-Ваальса $C = kT^2$, то, подставляя это в (6.22) и интегрируя, находим уравнение процесса (№ 6.33)

$$T^{C_V/R}(V-b)\exp\frac{kT^2}{2R} = \text{const}.$$

Для $C = \alpha\sqrt{T}$, где α — постоянная величина, аналогичным образом получаем

$$T^{C_V/R}(V-b)\exp\left(-\frac{\alpha\sqrt{T}}{R}\right) = \text{const}.$$

Если использовать энтропию, то

$$C = \alpha\sqrt{T} = \frac{TdS}{dT}$$

и уравнение процесса

$$S - \alpha\sqrt{T} = \text{const}$$

(№ 6.34).

Используя (6.17), из (6.22) получаем

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{6.23}$$

Воспользовавшись (1.50) из (6.23), находим

$$C_p = C_V - T\frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}. \tag{6.24}$$

Так как в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

получаем бесконечную теплоемкость при постоянном давлении (№ 6.31).

Дифференцируя (6.4), для одного моля из (6.23) получаем (№ 6.28)

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - 2a\dfrac{(V-b)^2}{V^3RT}}.$$

Этой формулой можно воспользоваться для вычисления a, если известно, что измерение $\left(C_p/C_V - 1\right)_{ВдВ}$ для моля гелия в объеме $V = 0{,}1$ л при температуре $t = 0$ °С показало отличие от значения для разреженного (идеального) газа на $\Delta = 3$ % (№ 6.60), где

$$\Delta = 1 - \frac{\left(C_p/C_V - 1\right)_{ид}}{\left(C_p/C_V - 1\right)_{ВдВ}} = 1 - \frac{R}{\left(C_p - C_V\right)_{ВдВ}}.$$

Пренебрегая малыми членами (при заданных условиях это возможно), получаем

$$a = \Delta RTV/2.$$

Найдем теплоемкость C (на моль) газа Ван-дер-Ваальса в процессе, в котором тепло, сообщаемое газу, равно уменьшению его внутренней энергии (№ 6.50). Если известны a и C_V, то из (6.18) получаем

$$\delta Q = CdT = -dE = -C_V dT - adV/V^2.$$

Из первого начала термодинамики находим

$$pdV = -2dE = -2C_V dT - adV/V^2.$$

Отсюда получаем dV/dT и подставляем в предыдущее уравнение

$$C = -\frac{C_V}{1 + \dfrac{2a}{pV^2}}.$$

При адиабатическом расширении газа Ван-дер-Ваальса в вакуум из первого начала термодинамики следует сохранение внутренней энергии. При заданных значениях постоянной a и не зависящей от температуры C_V из (6.19) можно найти изменение температуры по заданному изменению объема (№ 6.22, 6.24):

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_{v1}} - \frac{1}{V_{v2}}\right). \qquad (6.25)$$

Газ Ван-дер-Ваальса всегда охлаждается при расширении в вакуум из-за работы против сил притяжения.

Вместо постоянной a могут быть заданы критическая температура и критический объем (№ 6.25), по которым из (6.7) $a = (9/8)RT_к V_{vк}$.

Охлаждение при расширении в вакуум можно компенсировать подведением тепла

$$Q = \nu C_V (T_1 - T_2) = a\left(\frac{1}{V_{\nu_1}} - \frac{1}{V_{\nu_2}}\right)$$

(№ 6.26). Это тепло восстановит ту температуру, которая была до расширения в вакуум.

Можно восстановить давление, которое было до расширения в вакуум от объема V_1 до объема V_2. Найдем количество тепла, необходимое для восстановления давления p для одного моля газа Ван-дер-Ваальса (№ 6.27). При неизменном объеме (V_2) подводимое тепло приводит только к изменению внутренней энергии

$$Q = E_3 - E_2 = C_V T_3 - C_V T_2.$$

Добавим и вычтем $C_V T_1$ и воспользуемся (6.25)

$$Q = C_V (T_3 - T_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Температуры подставляем из (6.4), откуда имеем

$$\left(p + \frac{a}{V_2^2}\right)(V_2 - b) = RT_3 \quad \text{и} \quad \left(p + \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) = RT_1.$$

Используя (6.18), для энтропии газа Ван-дер-Ваальса получаем (№ 6.29)

$$dS = \nu\left(\frac{C_V dT}{T} + \frac{R dV_\nu}{V_\nu - b}\right). \tag{6.26}$$

Соответственно

$$S = \nu\left[\int C_V (T)\frac{dT}{T} + R\ln(V_\nu - b) + \text{const}\right].$$

При отсутствии зависимости теплоемкости от температуры находим

$$S = \nu\left[C_V \ln T + R\ln(V_\nu - b) + \text{const}\right]. \tag{6.27}$$

Отсюда для адиабаты газа Ван-дер-Ваальса, т. е. постоянства энтропии, получаем

$$T(V_\nu - b)^{R/C_V} = \text{const}. \tag{6.28}$$

Напомним, что для идеального газа

$$TV^{R/C_V} = const.$$

Если начальные температуры T_0 и объемы V_0 одинаковые и оба объема, в одном из которых находится идеальный газ, а во втором газ Ван-дер-Ваальса, адиабатически увеличиваются в α раз, то для отношения температур газов получаем

$$\frac{T_{\text{ид}}}{T_{\text{ВдВ}}} = \left(\frac{\alpha V_0 - b}{\alpha V_0 - \alpha b}\right)^{R/C_V} > 1,$$

т. е. сильнее охлаждается газ Ван-дер-Ваальса (№ 6.48).

Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, у которого $a = 0$, а $b \neq 0$, при адиабатическом и квазистатическом расширении от начального давления p_0 и T_0 до давления p из (6.4) и (6.28) получаем

$$T = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{R/(C_V + R)}$$

(№ 6.49). Эта температура такая же, как для идеального газа.

Найдем изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в критическом состоянии, при расширении в теплоизолированный вакуумированный сосуд, так что его объем увеличивается в 17 раз, а теплоемкость $C_V = 3R$ не зависит от температуры (№ 6.52). Из сохранения внутренней энергии (6.19) и параметров критического состояния (6.7) получаем $T/T_к = 11/17$. Из (6.27) имеем

$$\Delta S = R\ln\left[\left(\frac{11}{17}\right)^3 25\right].$$

Если один моль азота имеет температуру T_1 и объем V_1, при которых его надо описывать уравнением Ван-дер-Ваальса, а затем расширяется без подвода тепла и совершения работы до атмосферного давления, при котором его можно считать идеальным газом, то из сохранения внутренней энергии имеем $C_V T_1 - a/V_1 = C_V T_2$. При заданных критических объеме и температуре из (6.7) $a = (9/8)RT_к V_к$. Это позволяет найти T_2 и, так как известно, что расширение происходит до атмосферного давления, по уравнению идеального газа вычислить V_2. Теперь можно найти по (6.27) изменение энтропии (№ 6.45).

При адиабатическом расширении газа в вакуум сохраняется внутренняя энергия. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, находяще-

гося в половине теплоизолированного сосуда объемом V_0, в котором за перегородкой вакуум, в результате расширения в вакуум при быстром удалении перегородки получаем из (6.19) изменение температуры в случае $a \neq 0$, $b = 0$ (№ 6.46)

$$T = T_0 - \frac{a}{C_V V_0},$$

а в случае $a = 0$, $b \neq 0$ (№ 6.47) $T = T_0$. Из (6.27) для изменения энтропии при расширении в первом случае получаем

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{2V_0}{V_0}.$$

Во втором случае

$$\Delta S_1 = R \ln \left(\frac{V_0 - b}{V_0/2 - b} \right).$$

Если затем производят сжатие теплонепроницаемым поршнем до первоначального объема газа, то энтропия при этом не меняется $\Delta S_2 = 0$. Из (6.28) в первом случае

$$T V_0^{R/C_V} = T_{00} \left(\frac{V_0}{2} \right)^{R/C_V}$$

и во втором случае

$$T (V_0 - b)^{R/C_V} = T_{00} \left(\frac{V_0}{2} - b \right)^{R/C_V}.$$

Изменение внутренней энергии находим с помощью (6.19).

Рассмотрим неполное расширение газа Ван-дер-Ваальса в вакууме. Теплонепроницаемый сосуд разделен теплопроницаемой перегородкой на две части с объемами V_1 и V_2 ($V_2 \gg V_1$). В объеме V_1 находится один моль газа Ван-дер-Ваальса под давлением p_{10}, а в объеме V_2 газа нет. Перегородку убирают, а когда половина массы газа переходит из V_1 в V_2, ее снова устанавливают на то же место. Найдем установившееся в объеме V_2 давление p_2, полагая газ в объеме V_2 идеальным. Считаем известными постоянные a, b и C_V, а теплоемкостью перегородки пренебрегаем (№ 6.44). Здесь происходит расширение газа в конечный объем. Формулами, описывающими расширение в вакуум, можно воспользоваться потому, что этот объем

значительно больше начального. В момент восстановления перегородки равновесие в газе отсутствует. Устанавливается оно позднее, причем благодаря теплопроводности перегородки температура везде одна и та же. При теплоизоляции и отсутствии работы сохраняется внутренняя энергия. Используя (6.19), получаем

$$\nu\left(C_V T_{10} - a\frac{\nu}{V_1}\right) = \frac{\nu}{2}\left(C_V T - a\frac{\nu/2}{V}\right) + \frac{\nu}{2}C_V T.$$

Начальную температуру определяем из уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса (6.4). Давление p_2 из уравнения состояния идеального газа

$$p_2 = \left(p_{10} + \frac{a}{V_1^2}\right)\frac{V_1 - b}{2V_2} - \frac{3}{8}\frac{aR}{V_1 V_2 C_V}.$$

Определим приращение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса при расширении по политропе $(V - b)T = \text{const}$ (№ 6.37). Используя (6.27) для постоянной C_v, получаем

$$S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = (C_V - R)\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Найдем изменение энтропии одного моля двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, расширяющегося по политропе $(p + a/V^2)(V - b)^3 = \text{const}$ (№ 6.39). Используя уравнение состояния (6.4), для политропы имеем $(V - b)^2 T = \text{const}$. Из (6.27)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{2}\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = \left(C_V - \frac{R}{2}\right)\ln\frac{T_2}{T_1} = 2R\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Вычислим изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса, который вначале расширяется адиабатически в пустоту от объема V_0 до $2V_0$, а затем изотермически сжимается до $V_0/2$ (№ 6.40). При расширении в вакуум из первого начала термодинамики следует неизменность внутренней энергии, так как не совершается работа и не подводится тепло. Поэтому

$$C_V T_0 - \frac{a}{V_0} = C_V T_1 - \frac{a}{2V_0}.$$

Температура меняется от T_0 до

$$T_1 = T_0 - \frac{a}{2C_V V_0}.$$

Из (6.26) при расширении в вакуум

$$S_1 - S_0 = C_V \ln\frac{T_1}{T_0} + R\ln\frac{2V_0 - b}{V_0 - b}.$$

На изотерме

$$S_2 - S_1 = R\ln\frac{V_0/2 - b}{V_0 - b}.$$

Полное изменение равно $S_2 - S_0$.

Можно вначале сжать газ изотермически при T_0 от V_0 до $V_0/2$, а затем провести расширение в вакуум от $V_0/2$ до $2V_0$ (№ 6.41). При сжатии по изотерме

$$S_1 - S_0 = R\ln\frac{V_0/2 - b}{V_0 - b}.$$

Изменение температуры при расширении в вакуум находим из сохранения внутренней энергии

$$C_V T_0 - \frac{2a}{V_0} = C_V T_1 - \frac{a}{2V_0}.$$

Для изменения энтропии имеем

$$S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_1}{T_0} + R\ln\frac{2V_0 - b}{V_0/2 - b}.$$

Затем находим $S_2 - S_0$.

Если известно, что при изотермическом сжатии одного моля газа Ван-дер-Ваальса от начального объема, равного утроенному критическому ($V_1 = 9b$), затрачена работа A и энтропия изменилась по абсолютной величине на $R/8$, то можно найти температуру на этой изотерме (№ 6.42). Пользуясь (6.27), находим

$$S_2 - S_1 = R\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = R\ln\frac{V_2 - b}{8b} = -\frac{R}{8} \approx R\ln\left(1 - \frac{1}{8}\right),$$

откуда $V_2 \approx 8b$. Для работы вдоль изотермы имеем

$$-A = \int_1^2 p\,dV = \int_1^2\left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right)dV = RT\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) =$$

$$= RT\ln\frac{7}{8} + \frac{a}{72b} \approx -\frac{RT}{8} + \frac{a}{72b}.$$

Отсюда

$$T = \frac{8A + a/(9b)}{R}.$$

Для политропы (C = const) газа Ван-дер-Ваальса из (6.22) находим (№ 6.30)

$$\frac{(C - \nu C_V)dT}{T} = \frac{\nu R dV_\nu}{V_\nu - b}.$$

Интегрируя при постоянных теплоемкостях, имеем

$$T(V_\nu - b)^{(n-1)} = \text{const},$$

где

$$n - 1 = \frac{R}{\nu C_V - C}.$$

Если при политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса ($C_V = 3R$) теплоемкость процесса $C = 4R$, то из предыдущей формулы

$$\frac{V_\nu - b}{T} = \text{const}.$$

При известном изменении энтропии $\Delta S = R$ и известном начальном объеме, равном утроенному критическому, с помощью соотношения $CdT = TdS$ находим (№ 6.53)

$$\frac{V_{\nu_2} - b}{V_{\nu_1} - b} = \frac{T_2}{T_1} = e^{\Delta S/C} = e^{1/4}.$$

Аналогичным образом можно определить теплоемкость политропического процесса, если заданы V_{ν_1}, V_{ν_2}, C_V и ΔS (№ 6.54).

При изотермическом расширении работа определяется изменением свободной энергии $F = E - TS$, которое равно $dF = -SdT - pdV$. Для изменения свободной энергии ν молей газа Ван-дер-Ваальса при заданных a, b и T, а также изменении объема от V_1 до V_2 из (6.4) получаем (№ 6.55)

$$\Delta F = -\int_1^2 pdV = \int_1^2 \left(\frac{RT}{V_\nu - b} - \frac{a}{V_\nu^2}\right)dV = \nu RT \ln\frac{V_{\nu_2} - b}{V_{\nu_1} - b} + \nu a\left(\frac{1}{V_{\nu_2}} - \frac{1}{V_{\nu_1}}\right).$$

При адиабатическом и квазистатическом расширении работа равна изменению внутренней энергии. Для газа Ван-дер-Ваальса внутренняя энергия определяется (6.19). Если расширение ν молей происходит от температуры T_1 и объема V_1 до объема V_2, то конечную температуру находим по (6.28):

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_{\nu_1} - b}{V_{\nu_2} - b}\right)^{R/C_V}.$$

Используя (6.19), получаем для работы

$$A = E_1 - E_2 = \nu\left(C_V T_1 - \frac{a}{V_{\nu_1}}\right) - \nu\left(C_V T_2 - \frac{a}{V_{\nu_2}}\right).$$

Для нахождения окончательного результата (№ 6.32) подставляем сюда полученное выше выражение температуры.

Найдем скорость звука в газе Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки (№ 6.57). Адиабатическая (лапласовская) скорость звука определяется формулой

$$c_{\text{зв}}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S.$$

Продифференцируем (6.4)

$$\left(dp - 2a\frac{dV_\nu}{V_\nu^3}\right)(V_\nu - b) + \left(p + \frac{a}{V_\nu^2}\right)dV_\nu = RdT.$$

Подставляя сюда критические значения параметров, получаем

$$dp = R\frac{dT}{2b}.$$

Заметим, что на изотерме $dp = 0$. Следовательно, изотермическая (ньютоновская) скорость звука равна нулю. На адиабате из (6.26), подставляя критические параметры, получаем

$$C_V dT + 4a\frac{dV_\nu}{27b^2} = 0.$$

Отсюда и из предыдущего

$$dp = -2aR\frac{dV_\nu}{27C_V b^3}.$$

Так как $V_\nu = \mu/\rho$, окончательно имеем

$$c_{зв}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{V_\nu^2}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\nu}\right)_S = -\frac{9b^2}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\nu}\right)_S = \frac{2aR}{3bC_V\mu}.$$

Для скорости звука в газе Ван-дер-Ваальса при нормальных условиях получаем

$$c_{зв}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{V_\nu^2}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\nu}\right)_S = -\frac{\gamma V_\nu^2}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial V_\nu}\right)_T = -\frac{\gamma V_\nu^2}{\mu}\left[\frac{a}{V_\nu} - \frac{RT}{(V_\nu - b)^2}\right].$$

Для гелия $T_к = 5$ К. Поэтому при нормальных условиях силы притяжения, определяемые a, малы и

$$c_{зв}^2 = \frac{V_\nu^2}{(V_\nu - b)^2}\frac{\gamma RT}{\mu} = \frac{V_\nu^2}{(V_\nu - b)^2}c_{зв\ ид}^2.$$

Если в металлической трубе, закрытой с обоих концов, находится гелий при нормальных условиях, для которого известно, что он описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, а диаметр его атома d, то можно оценить, с какой точностью надо измерять частоту акустического резонанса f, чтобы заметить, что газ не идеальный (№ 6.56). Для установления резонанса на длине трубы (l) должно укладываться целое число (n) половин длины волны (λ) звука

$$l = \frac{n\lambda}{2} = \frac{nc_{зв}}{2f}.$$

Обозначая $\Delta c = c_{зв} - c_{зв\ ид}$, получаем

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta c}{c_{зв}} = \frac{V_\nu}{V_\nu - b} - 1 \approx \frac{b}{V_\nu}.$$

Подставляя сюда (6.5) и объем моля, находим точность измерения частоты.

Используя общую зависимость (1.62) или (5.27) между изотермической и адиабатической сжимаемостями

$$\frac{\beta_T}{\beta_S} = \frac{(-1/V)(\partial V/\partial p)_T}{(-1/V)(\partial V/\partial p)_S} = \frac{(\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial V)_T} = \frac{C_p}{C_V},$$

можем определить, во сколько раз они отличаются, например, для 1 моля одноатомного газа Ван-дер-Ваальса при температуре $T = 50$ К,

давлении 20 атм, считая, что C_V данного газа такая же, как у идеального, и $a = 0{,}0035$ Па · м^6/моль^2 (№ 6.58). Из (6.23), (6.4) и связи между теплоемкостями для идеального газа $C_{p\,ид} - C_{V\,ид} = R$ находим

$$C_p = C_{p\,ид} - R\left[1 - \frac{1}{1 - \dfrac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}\right] = C_{p\,ид} + \frac{2ap}{RT^2} = 1{,}666\ldots + 0{,}0027.$$

На рис. 6.1 видно, что изотермы газа Ван-дер-Ваальса, соответствующие температурам ниже критической, имеют участки (на одной из изотерм обозначенный буквами BC) с неустойчивой зависимостью давления от объема (объем уменьшается при уменьшении давления). Эти участки разделяют более плотные и менее плотные части вещества. Таким образом, имеется возможность одним уравнением описать жидкость и ее пар. Так как превращение жидкости в пар происходит при постоянной температуре и давлении (подробнее об этом в разд. 11), то участки изотерм типа $ABCD$ надо заменять линиями AD. Делается это по правилу Максвелла: равенства площадей, ограниченных частями изотермы выше и ниже прямой линии. Точки на участке AD соответствуют одновременному существованию двух фаз. При перемещении по AD происходит превращение одной фазы в другую при постоянных давлении и температуре ($dp = dT = 0$). Поэтому теплоемкость вещества в двухфазном состоянии при постоянном давлении (C_p) равна бесконечности (№ 6.13).

На рис. 6.1 в координатах (p, V_v) проведены изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Области, где давление не меняется, соответствуют сосуществованию фаз. Каждой точке зависимости $p(T)$ соответствует множество двухфазных состояний, отличающихся молярным объемом. При изменении молярного объема происходит изменение масс фаз. При полном переходе имеем **скачок молярного объема** $V_{vп} - V_{vж}$. Скачком меняются также внутренняя энергия и энтропия. Для определения соотношения масс фаз в процессе изменения удельного объема существует **«правило рычага»**.

Вместо молярного объема можно использовать удельный объем $v = V_v/\mu$.

Для примера найдем для некоторой произвольной точки на AD с удельным объемом v_1 **отношение массы жидкости** ($m_ж$) **к массе пара** ($m_п$). Суммарная масса $m = m_ж + m_п$. Суммарный объем $v_1 m = v_ж m_ж + v_п m_п$. Из этих соотношений получаем (№ 6.12)

$$\frac{m_ж}{m_п} = \frac{v_п - v_1}{v_1 - v_ж} = \frac{ED}{AE}. \qquad (6.29)$$

Предполагая, что уравнением состояния жидкости и ее насыщенного пара является уравнение Ван-дер-Ваальса, и считая, что известна температура перехода T и молярные объемы жидкости $V_{\text{ж}}$ и ее насыщенного пара $V_{\text{п}}$ при этой температуре, найдем теплоту испарения Λ моля жидкости при этой постоянной температуре под давлением насыщенного пара (№ 6.51). Из первого начала термодинамики следует

$$\Lambda = E_{\text{п}} - E_{\text{ж}} + A.$$

Здесь $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{ж}}$ — молярные внутренние энергии пара и жидкости, а $A = p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$ — работа против постоянного внешнего давления. Разность молярных внутренних энергий найдем из уравнения (6.19)

$$E_{\text{п}} - E_{\text{ж}} = a\left(\frac{1}{V_{\text{ж}}} - \frac{1}{V_{\text{п}}}\right).$$

Для молярной теплоты испарения, используя (6.4), получаем

$$\Lambda = V_{\text{п}}\left(p - \frac{a}{V_{\text{п}}^2}\right) - V_{\text{ж}}\left(p - \frac{a}{V_{\text{ж}}^2}\right) =$$

$$= V_{\text{п}}\left(\frac{RT}{V_{\text{п}} - b} - \frac{2a}{V_{\text{п}}^2}\right) - V_{\text{ж}}\frac{RT}{V_{\text{ж}} - b} - \frac{2a}{V_{\text{ж}}^2}.$$

Рассмотрим переход гелия из газообразного состояния в жидкое. Гелий, который можно считать идеальным газом, находится в теплоизолированном сосуде при температуре $T_0 = 10$ К (выше критической точки). Газ медленно вытекает через капиллярную трубку до тех пор, пока давление в сосуде не станет равным $p = 1$ атм, а температура $T_1 = 4{,}2$ К (точка кипения гелия при атмосферном давлении). Найдем начальное давление в сосуде p_0, если в конце процесса сосуд оказался полностью заполненным жидким гелием. Теплота испарения гелия при 4,2 К равна $q = 20$ кал/моль (№ 6.74).

В данном случае удобно следить за некоторой выделенной массой газа и пользоваться удельными характеристиками (отнесенными к единице массы), а также считать, что трубка расположена в верхней точке сосуда и образующаяся жидкость не мешает выходу газа. При теплоизоляции и медленном вытекании газа процесс можно считать адиабатическим и обратимым. Поэтому удельная (а следовательно, и молярная, которой удобно воспользоваться) энтропия

меняться не будет. Расширяясь, газ совершает работу. Для изменения молярной энтропии можно написать

$$\Delta S = \int C_V \frac{dT}{T} + \int p \frac{dV}{T} - \frac{q}{T_1}.$$

Используем для гелия уравнение состояния идеального газа

$$pdV = RdT - Vdp = RdT - RT\frac{dp}{p}.$$

Отсюда для изменения энтропии находим

$$\Delta S = C_p \ln\frac{T_1}{T_0} - R\ln\frac{p_1}{p_0} - \frac{q}{T_1} = R\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\ln\frac{T_1}{T_0} - \ln\frac{p_1}{p_0} - \frac{q}{RT_1}\right).$$

Приравнивая изменение энтропии к нулю, имеем

$$p_0 = p_1\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \exp\frac{q}{RT_1}.$$

Используемый в тепловых машинах в качестве рабочего вещества газ иногда необходимо рассматривать как газ Ван-дер-Ваальса. Найдем КПД для некоторых циклов.

Рассмотрим цикл, состоящий из двух изохор с объемами V_1 и V_2 и двух адиабат (рис. 6.2) (№ 6.64). Из (6.28) следует, что на адиабатах

$$\left(\frac{V_{v_1} - b}{V_{v_2} - b}\right)^{R/C_V} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}.$$

На изохорах, так как работа не совершается, тепло определяется только изменением внутренней энергии (6.19). Учитывая неизменность объема, получаем

$$Q_{23} = \nu C_V(T_3 - T_2) < 0,$$
$$Q_{41} = \nu C_V(T_1 - T_4) > 0, \quad Q_{12} = Q_{34} = 0.$$

Соответственно для КПД получаем, используя также соотношение на адиабатах

$$\eta = \frac{A}{Q_{41}} = \frac{T_3 - T_2 + T_1 - T_4}{T_1 - T_4} = 1 - \left(\frac{V_{v_1} - b}{V_{v_2} - b}\right)^{R/C_V}$$

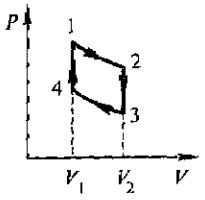

Рис. 6.2

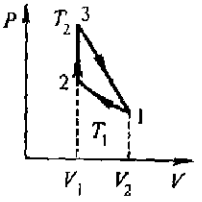

Рис. 6.3

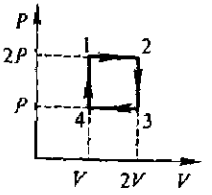

Рис. 6.4

Для цикла, состоящего из изотермы (T_1, объем уменьшается от V_2 до V_1), изохоры (объем V_1, температура увеличивается от T_1 до T_2) и адиабаты (рис. 6.3), в котором рабочим веществом является 1 моль газа Ван-дер-Ваальса с известными a и b и C_V, не зависящем от температуры, найдем КПД (№ 6.62). Из первого начала термодинамики для газа Ван-дер-Ваальса получаем

$$dQ = dE + pdV = C_V dT + \frac{RTdV}{V-b} = C_V dT + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)dV. \quad (6.30)$$

Отсюда на изотерме

$$Q_{12} = RT_1 \ln\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right) < 0.$$

На изохоре из (6.30) $Q_{23} = C_V(T_2 - T_1) > 0$. На адиабате $Q_{31} = 0$. Для КПД получаем

$$\eta = \frac{Q_{12} + Q_{23}}{Q_{23}}.$$

Найдем КПД тепловой машины, работающей по циклу, состоящему из двух изохор V и $2V$ и двух изобар p и $2p$ (рис. 6.4). Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса, для которого известны a и b, а C_V постоянна (№ 6.63). Для работы в таком цикле имеем $A = pV$. Используя уравнение состояния и (6.30), находим

$$Q_{12} = \frac{C_V}{R}\left(2pV - \frac{a}{2V} + \frac{3}{4}\frac{ab}{V^2}\right) + 2pV + \frac{a}{2V} > 0;$$

$$Q_{23} = \frac{C_V}{R}(-2pV + pb) < 0;$$

$$Q_{34} = \frac{C_V}{R}\left(-2pV + \frac{a}{2V} - \frac{3}{4}\frac{ab}{V^2}\right) - pV - \frac{a}{2V} < 0;$$

$$Q_{41} = \frac{C_V}{R}(pV - pb) > 0.$$

Отсюда КПД

$$\eta = \frac{pV}{Q_{12} + Q_{41}}.$$

Для цикла, состоящего из двух изохор ($V_1 = 5b$ и $V_2 = 6b$) и двух изотерм (T_1 и T_2) (рис. 6.5), найдем работу одного моля газа Ван-дер-Ваальса с известной постоянной b, используемого в качестве рабочего тела (№ 6.61). Используя (6.30), получаем

$$A_{12} = Q_{12} - E_{12} = RT_2 \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) - \frac{a}{V_1} + \frac{a}{V_2}.$$

Работа на другой изотерме отличается температурой. Поэтому

$$A = R(T_2 - T_1)\ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right).$$

Адиабатическое расширение газа (от более высокого давления p_1 к более низкому p_2) может быть произведено с помощью дросселирования, например, через пористую перегородку. Разгона газа не происходит. Кинетической энергией газа можно пренебрегать по сравнению с внутренней энергией и работой. Дросселирование не является равновесным и обратимым процессом. Для стационарного течения газа через дроссель (процесс Джоуля—Томсона) (рис. 6.6) можно написать закон сохранения массы (входящей в дроссель и выходящей)

$$dm = \rho_1 S_1 dx_1 = \rho_2 S_2 dx_2.$$

Так как тепло не подводится и кинетической энергией газа пренебрегаем, то из первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) получаем равенство внешней работы изменению внутренней энергии газа

$$p_1 S_1 dx_1 - p_2 S_2 dx_2 = E_2 - E_1.$$

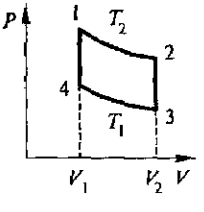

Рис. 6.5

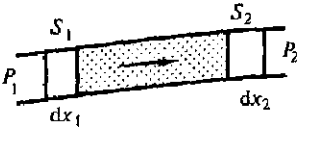

Рис. 6.6

Подставляя сюда закон сохранения массы, получаем сохранение в процессе Джоуля—Томсона энтальпии ($I = E + PV$).

Используя общие соотношения

$$TdS = dE + pdV = dI + Vdp; \tag{6.31}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \tag{6.32}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = C_p; \tag{6.33}$$

$$dS = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \tag{6.34}$$

можем получить коэффициент Джоуля—Томсона, который определяет эффект Джоуля—Томсона, заключающийся в изменении температуры газа при дросселировании:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}. \tag{6.35}$$

Этой формулой пользуемся при малых изменениях давления и температуры, когда эффект называется дифференциальным (положительным при понижении температуры газа и отрицательным при повышении). При больших изменениях давления эффект называется интегральным, а изменение температуры определяется интегрированием

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I dp. \tag{6.36}$$

Получим формулу для дифференциального эффекта в газе Ван-дер-Ваальса. Пользуясь связью между производными (1.50), имеем (№ 6.66)

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \tag{6.37}$$

Видно, что вдоль некоторой зависимости $T(V)$, определяемой равенством нулю числителя в (6.35), изменение температуры равно

нулю. Линию, соответствующую этой зависимости, называют кривой инверсии. Из (6.35) находим (№ 6.71)

$$T = \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 \frac{2a}{Rb}.$$

Здесь предполагаются малые изменения параметров, в том числе и объема газа.

В случае конечных изменений параметров надо воспользоваться условием сохранения энтальпии и равенства температур (на кривой инверсии). Тогда получаем

$$T = \frac{(V_1 - b)(V_2 - b)}{V_1 V_2} \frac{2a}{Rb}.$$

Отсюда для малых изменений, когда $V_2 - V_1 \ll V_1$, имеем

$$T = \left(1 - \frac{b}{V_1}\right)^2 \frac{2a}{Rb}$$

(как выше), а для $V_2 \gg V_1$ находим

$$T = 1 - \frac{b}{V_1} \frac{2a}{Rb}$$

(№ 6.72).

Сравним изменение температуры при эффекте Джоуля—Томсона и при обратимом адиабатическом расширении газа Ван-дер-Ваальса (№ 6.73) для одинакового небольшого перепада давлений и заданных отношениях $T_к/T$ и $V_к/V$. В случае обратимого адиабатического расширения

$$TdS = dI - Vdp = C_p dT - Vdp = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{C_p}.$$

Отсюда, из (6.35) и уравнения Ван-дер-Ваальса находим

$$\frac{\Delta T_{Дж}}{\Delta T_S} = \frac{(\partial T/\partial p)_I}{(\partial T/\partial p)_S} = \frac{b}{V} \frac{\left[2a(V-b)^2/(RTV^2 b) - 1\right]}{\left[\left(1 - 2a(V-b)^2\right)/(RTV^3)\right]}.$$

Подставляя заданные соотношения, получаем

$$\frac{\Delta T_{Дж}}{\Delta T_S} = \frac{1}{3}\frac{V_к}{V}\frac{(27/4)(T_к/T)-1}{(1-27/12)(T_к/T)(V_к/V)}.$$

Если газ настолько разрежен, что квадратами и высшими степенями поправок a и b можно пренебречь, то из (6.37) получаем (№ 6.67)

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a/(RT)-b}{C_p}. \qquad (6.38)$$

Отсюда находим температуру инверсии, при которой $\Delta T = 0$:

$$T_{инв} = \frac{2a}{bR}. \qquad (6.39)$$

Используя (6.7), выразим ее через критическую

$$T_{инв} = (27/4)\,T_к. \qquad (6.40)$$

Из (6.38) видно, что при температурах выше температуры инверсии газ будет нагреваться, а при температурах ниже температуры инверсии — охлаждаться (№ 6.70).

Если известно $\Delta T/\Delta p$ и $T_к$, то из (6.38) и (6.7) можно найти a и b и с помощью (6.7) $p_к$ и $V_к$ (№ 6.75).

Для газа Ван-дер-Ваальса, у которого $a = 0$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2}.$$

Поэтому из (6.38) $\Delta T/\Delta p = -b/C_p$. При расширении $\Delta p < 0$. Следовательно, газ всегда нагревается на величину, определяемую приведенной формулой (№ 6.68).

Для газа Ван-дер-Ваальса, у которого $b = 0$,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{V^2}.$$

Поэтому из (6.38)

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a}{RT}.$$

Из этой зависимости следует, что такой газ при расширении ($\Delta p < 0$) всегда охлаждается (№ 6.69).

Получим некоторые результаты в случае описания реальных газов уравнениями, включающими экспоненциальные зависимости.

Определим приращение энтропии при изотермическом расширении (T_0) одного моля реального газа от объема V_0 до $V_0 + dV$, если его уравнение состояния имеет вид

$$p = \left(\frac{RT}{V-b}\right)\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right),$$

в котором постоянные a и b известны (№ 6.78).

Используя (6.16), получаем для изотермического расширения

$$TdS = dE + pdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = T_0\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Дифференцируя уравнение состояния, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{R}{V-b}\right)\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)\left(1+\frac{a}{RTV}\right).$$

Следовательно,

$$dS = \left(\frac{R}{V_0-b}\right)\exp\left(-\frac{a}{RT_0V_0}\right)\left(1+\frac{a}{RT_0V_0}\right)dV.$$

Определим изменение внутренней энергии одного моля реального газа, подчиняющегося уравнению

$$p = \left(\frac{RT(V+b)}{V^2}\right)\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right),$$

в котором известны постоянные a и b, при изотермическом расширении с температурой T от объема V_1 до объема V_2 (№ 6.77).

Используя (6.16), получаем для изотермического расширения

$$dE = \frac{apdV}{RTV} = a\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)\frac{dV}{V^2} + ab\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)\frac{dV}{V^3}.$$

При интегрировании воспользуемся тем, что

$$\frac{dV}{V^2} = d\left(-\frac{1}{V}\right).$$

Подставляя затем давления, находим

$$\Delta E = p_2V_2 - p_1V_1 + \frac{RTb}{a}\left(\frac{p_2V_2^2}{V_2+b} - \frac{p_1V_1^2}{V_1+b}\right).$$

7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Хорошей моделью идеального газа является представление о нем, как о совокупности частиц (молекул), находящихся друг от друга на больших по сравнению с их размерами расстояниях и участвующих в хаотическом движении, при котором на большом промежутке движения между частицами отсутствует взаимодействие. Однако даже редкие соударения (взаимодействия) приводят к установлению равновесия (в замкнутой системе). При этом скорости частиц не будут одинаковыми, а возникает некоторое распределение частиц по скоростям. Предполагая изотропность, т. е. распределения по каждой из компонент скоростей (вдоль осей x, y, z) одинаковы, найдем функцию распределения f, которая позволит определить число частиц dn, обладающих скоростью в некотором диапазоне (от v_x до $v_x + dv_x$).

Функция распределения нужна, чтобы найти вероятность dW_x того, что компонента скорости принадлежит элементу dv_x, т. е. имеет величину между v_x и $v_x + dv_x$:

$$dW_x = f(v_x)\,dv_x. \tag{7.1}$$

Отсюда видно, что функция распределения является отношением вероятности к интервалу dv_x и поэтому называется также **плотностью вероятности**. Подчеркнем важность интервала. Если спрашивается, какова вероятность, что скорость молекулы равна некоторой точно указанной величине, то ответ — равна нулю. А при заданном интервале вероятность может быть определена.

Аналогичные (7.1) соотношения можно написать для других компонент. Предполагая независимость вероятностей по разным осям, получаем для вероятности того, что абсолютное значение скорости (модуль) v с компонентами v_x, v_y и v_z принадлежит элементу $dv_x\,dv_y\,dv_z$ имеем

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \tag{7.2}$$

В силу независимости от направления (изотропности) полученное выражение зависит только от абсолютного значения скорости

$$v = \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)^{1/2}, \tag{7.3}$$

а не от компонент. Таким образом, произведение функций от компонент является функцией модуля скорости

$$G(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z). \tag{7.4}$$

Возьмем логарифм этого выражения и затем продифференцируем по v_x, учитывая (7.3) и обозначая производную штрихом:

$$\frac{(v_x/v)G'(v)}{G(v)} = \frac{f'(v_x)}{f(v_x)}. \tag{7.5}$$

Отсюда

$$\frac{(1/v)G'(v)}{G(v)} = \frac{1}{v_x}\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = -2\gamma. \tag{7.6}$$

Равенство функций от независимых аргументов возможно только, если они равны постоянной, в данном случае обозначенной (-2γ).

Интегрируя (7.6), получаем

$$f(v_x) = a\exp\left(-\gamma v_x^2\right). \tag{7.7}$$

Две постоянные (a и γ) определяются из условий:

1) интеграл по всем значениям скоростей (вероятность, что какая-нибудь скорость у частицы есть) равен единице

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} a\exp\left(-\gamma v_x^2\right)dv_x = a\left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} = 1; \tag{7.8}$$

2) среднее значение кинетической энергии для компоненты равно $kT/2$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} a\exp\left(-\gamma v_x^2\right)dv_x = \frac{m}{4\gamma} = kT/2. \tag{7.9}$$

Далее будет приведен способ вычисления таких интегралов.

Определенную из (7.7), (7.8) и (7.9) функцию **распределения Максвелла по компонентам скорости** подставляем в (7.1), где вероятность того, что частица имеет скорость между v_x и $v_x + dv_x$, т. е. в интервале dv_x, определяется долей числа частиц, имеющих компоненту скорости между v_x и $v_x + dv_x$, по отношению к общему числу частиц n_0:

$$\frac{dn}{n_0} = f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x. \tag{7.10}$$

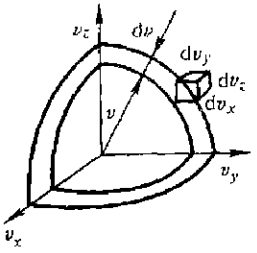

Рис. 7.1

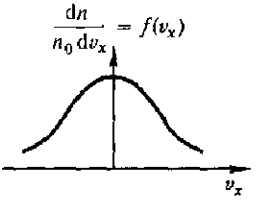

Рис. 7.2

Заметим, что функции распределения всегда являются производными числа частиц по той переменной, по которой ищется распределение. В данном случае

$$f(v_x) = \frac{1}{n_0}\frac{dn}{dv_x}.$$

Чтобы получить распределение по абсолютной величине (модулю) скорости, проведем интегрирование в пространстве скоростей (рис. 7.1). Пользуясь (7.3), (7.4) и (7.10), имеем **распределение Максвелла по модулю скорости**, т. е. долю числа частиц, имеющих модуль скорости между v и $v + dv$, выраженную через функцию распределения $F(v)$:

$$\frac{dn}{n_0} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z = \\ = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)4\pi v^2 dv = F(v)dv. \tag{7.11}$$

Здесь использован трехмерный фазовый объем в пространстве скоростей $4\pi v^2 dv$.

Функция распределения по компонентам $f(v_x)$, показанная на рис. 7.2, симметрична относительно оси ординат и наиболее вероятной является нулевая скорость, так как максимальное значение $f(v_x)$ получаем при $v_x = 0$. Интеграл (7.10) по всем частицам равен 1. В таком случае входящую в (7.10) функцию распределения называют нормированной.

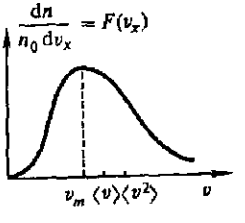

Рис. 7.3

Функция распределения по модулю скорости $F(v)$, показанная на рис. 7.3, при малых

скоростях близка к параболической зависимости от v. При больших значениях модуля скорости уменьшение функции распределения определяется экспонентой.

Наиболее вероятную скорость $v_м$ определяем, как обычно из экстремума функции распределения, т. е. из условия $dF/dv = 0$. Получаем (№ 7.3)

$$v_м = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{\mu}\right)^{1/2}. \qquad (7.12)$$

Функция распределения позволяет вычислять, например, число частиц, скорости которых лежат в некотором конечном интервале значений (№ 7.1), а также средние значения различных величин.

Если скорости частиц относить к максимальной ($v_м$), то функция распределения по безразмерной скорости ($W = v/v_м$) становится универсальной — не зависит от температуры и молекулярного веса (сорта газа) (№ 7.5):

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} W^2 \exp\left(-W^2\right) dW.$$

Для получения распределения частиц по скоростям в безразмерном виде скорость можно относить к любой скорости $\sim(kT/m)^{1/2}$. Отличие функций распределения будет в коэффициенте.

Для вычисления средних значений воспользуемся интегралом Пуассона

$$I = \int_0^\infty \exp\left(-x^2\right) dx. \qquad (7.13)$$

Вычислим этот интеграл по площади квадранта x, y (рис. 7.4), которую можно найти, пользуясь декартовыми и полярными координатами:

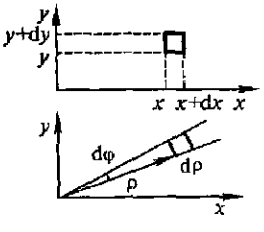

Рис. 7.4

$$I^2 = \int_0^\infty \exp\left(-x^2\right) dx \int_0^\infty \exp\left(-y^2\right) dy =$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left[-\left(x^2 + y^2\right)\right] dx dy =$$

$$= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\rho^2\right) \rho d\varphi d\rho = \frac{\pi}{2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \exp\left(-\rho^2\right) d\rho^2 = \frac{\pi}{4}.$$

Отсюда

$$I = \int_0^\infty \exp\left(-x^2\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{7.14}$$

Отметим, что этот интеграл связан с интегралом вероятности (или ошибок) Гаусса, для которого имеются таблицы значений

$$erf x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp\left(-x^2\right) dx = \Phi(x). \tag{7.15}$$

С помощью (7.14) и интегрирования по частям получим ряд полезных для решения задач формул:

$$\int_0^\infty x \exp\left(-x^2\right) dx = \frac{1}{2}; \tag{7.16}$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp\left(-x^2\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}; \tag{7.17}$$

$$\int_0^\infty x^3 \exp\left(-x^2\right) dx = \frac{1}{2}; \tag{7.18}$$

$$\int_0^\infty x^4 \exp\left(-x^2\right) dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}; \tag{7.19}$$

$$\int_0^\infty x^5 \exp\left(-x^2\right) dx = 1. \tag{7.20}$$

Приведем также общие формулы

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp\left(-ax^2\right) dx = \frac{1}{2}(2n-1)!!(2a)^{-n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad n = 1,\ 2,\ \ldots$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp\left(-ax^2\right) dx = \frac{1}{2} n!(a)^{-(n+1)}, \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Используя (7.10) и (7.16), получаем средний квадрат x — компоненты скорости молекул газа (№ 7.2)

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle = \frac{kT}{m},$$

а из (7.10) и (7.17) — среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на одну степень свободы поступательного движения:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Формулы (7.11) и (7.16) позволяют найти среднюю скорость (№ 7.3)

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty vF(v)\,dv =$$
$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}. \qquad (7.21)$$

Для идеального газа, используя уравнение состояния, имеем

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8p}{\pi\rho}\right)^{1/2}.$$

На адиабате с показателем γ давление $p \sim \rho^\gamma$, поэтому (№ 7.6)

$$\langle v \rangle \sim p^{(\gamma-1)/2\gamma}.$$

Найдем, используя (7.11), во сколько раз изменится число молекул идеального двухатомного газа в малом интервале скоростей Δv с центром в наиболее вероятной скорости $v_м = (2kT/m)^{1/2}$ ($v_м \gg \Delta v$) при адиабатическом увеличении объема, например, в два раза (№ 7.13). Для связи температуры до расширения T_1 и после расширения в два раза T_2 имеем $T_1 = T_2 2^{\gamma-1}$. Для числа молекул из (7.11) получаем

$$\frac{dn_1}{n_0} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT_1}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_м^2}{2kT_1}\right) v_м^2\,dv,$$

$$\frac{dn_2}{n_0} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT_2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_м^2}{2kT_2}\right) v_м^2\,dv.$$

Отсюда, используя связь между температурами, находим

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Аналогично (7.21) с использованием (7.11) и (7.17) находим среднеквадратичную скорость (№ 7.3)

$$\left[\langle v^2\rangle\right]^{1/2} = \left[\int_0^\infty v^2 F(v)dv\right]^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{\mu}\right)^{1/2}. \qquad (7.22)$$

Этот же результат следует и из связи средней кинетической энергии с температурой

$$\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle = \frac{3kT}{2}. \qquad (7.23)$$

В опыте Штерна измерялась скорость атомов серебра, которые вылетали из сильно разогретой нити, проходили через узкую щель, близкую к нити и параллельную ей. Затем атомы оседали на поверхности цилиндра радиуса r, ось которого совпадала с нитью. Внутри цилиндра создавался вакуум. Горизонтальное сечение прибора изображено на рис. 7.5. Цилиндр может вращаться с угловой скоростью ω. При отсутствии вращения на боковой поверхности цилиндра появляется резкая линия из осевших на ней атомов серебра (точка A). При вращении цилиндра линия размыта и находится в точке B на расстоянии l от A. Время поворота $t \approx l/(\omega r)$ совпадает с временем движения атомов. Поэтому скорость атомов (№ 7.15)

$$v = \frac{r}{t} = \frac{\omega r^2}{l}.$$

Эта скорость близка к среднеквадратичной скорости (7.22). Размытость линии при вращении свидетельствует о том, что атомы имеют разные скорости.

Для нахождения среднего значения обратной величины скорости молекул в газе аналогично (7.21) имеем (№ 7.11)

$$\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} F(v)dv =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{1}{v}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv =$$

$$= \left(\frac{2m}{2\pi kT}\right)^{1/2} = \frac{4}{\pi\langle v\rangle} = \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{1/2}. \qquad (7.24)$$

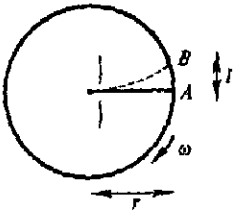

Рис. 7.5

Из (7.22) можно найти связь между температурами различных газов при одинаковой среднеквадратичной скорости (№ 7.4)

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

Найдем, при каком значении температуры число молекул, находящихся в пространстве скоростей в фиксированном интервале $(v, v + dv)$, максимально (№ 7.9). Для температурной зависимости из (7.11) имеем

$$\theta(T) = T^{3/2} \exp\frac{mv^2}{2kT}.$$

Экстремум определяем обычным образом, приравнивая производную нулю. Получаем, что экстремум будет при

$$T = \frac{mv^2}{3k}.$$

Для кинетической энергии молекулы имеем

$$E = \frac{mv^2}{2}, \quad v = \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}, \quad dE = mvdv. \tag{7.25}$$

Используя это, можем перейти от распределения по модулю скорости к распределению по кинетической энергии (№ 7.7):

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n_0} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{2E}{m} \frac{dE}{(2Em)^{1/2}} = \\ &= 2\pi(\pi kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE = J(E)\,dE. \end{aligned} \tag{7.26}$$

Эта функция распределения показана на рис. 7.6. При малых E она пропорциональна корню из E, а при больших E уменьшается благодаря экспоненте.

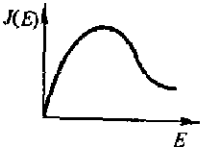

Рис. 7.6

Наивероятнейшее значение энергии находим из экстремума функции распределения (7.26) $dJ/dE = 0$. Получаем $E_m = kT/2$ (№ 7.8).

Распределение Максвелла для модуля скорости (7.11) получено в предположении трехмерного движения молекул. В случае возможности только двумерного движения молекул вид рас-

пределения получим, используя те же идеи, что и в (7.2), (7.3), (7.4), (7.5). Фазовый объем в двумерном фазовом пространстве скоростей $2\pi v dv$. Таким образом, для двумерного (цилиндрического) движения частиц (молекул) получаем функцию распределения

$$\psi(v) = \frac{m}{kT}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v. \tag{7.27}$$

Для подсчета числа частиц имеем

$$\frac{dn}{n_0} = \psi(v)\,dv. \tag{7.28}$$

Примером двумерного движения является движение электронов, эмиттируемых накаленным катодом, представляющим металлическую нить вдоль оси симметрии в диоде с цилиндрическим анодом. Разность потенциалов между анодом и катодом φ создает задерживающее поле, против которого работает тепловое движение, подчиняющееся распределению Максвелла. Найдем долю электронов $\alpha = n/n_0$, преодолевающих задерживающий потенциал и доходящих до анода (№ 7.14). Уравнение (7.28) интегрируем до ∞ от $v_1 = u$, которое определяется из условия

$$\frac{mv_1^2}{2} = \frac{mu^2}{2} = e\varphi.$$

Из (7.27) и (7.28) получаем

$$\alpha = \frac{1}{n_0}\int_{n_1}^{\infty} dn = \int_{u}^{\infty}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)d\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = e^{-e\varphi/kT}.$$

Для нахождения наивероятнейшей скорости для двумерного движения электронов вычисляем экстремум (7.27)

$$\frac{d\psi(v)}{dv} = 0,$$

откуда следует

$$v_{\text{м}} = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}. \tag{7.29}$$

Среднеквадратичную скорость можно найти интегрированием или подобно (7.23) из условия, что на каждую из двух поступательных степеней свободы (двумерное движение) приходится по $kT/2$, т. е.

$$\frac{m\langle v^2\rangle}{2} = \frac{2kT}{2}.$$

Отсюда определяем среднеквадратичную скорость

$$\left(\langle v^2\rangle\right)^{1/2} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}. \tag{7.30}$$

Из (7.29) и (7.30) можно найти отношение наивероятнейшей и среднеквадратичной скоростей (№ 7.16).

Рассмотрим разлет частиц массой m из стационарного источника, находящегося в вакууме, который испускает ν частиц в секунду непрерывно и изотропно (в трехмерном пространстве) с максвелловским распределением скоростей, соответствующим температуре источника. При разлете частицы не взаимодействуют между собой. Число частиц, имеющих скорости между v и $v + dv$, испущенных за время dt, определяется распределением Максвелла (7.11)

$$d^2N = vF(\nu)\,dv\,dt. \tag{7.31}$$

Все эти частицы находятся в сферическом слое $dr = vdt$ на расстоянии от r до $r + dr$. Объем слоя $d\omega = 4\pi r^2 dr$. Концентрация этих частиц

$$dn = \frac{d^2N}{d\omega} = vF(\nu)\frac{dv}{4\pi r^2 v}. \tag{7.32}$$

Для нахождения концентрации частиц на расстоянии r (№ 7.17) надо проинтегрировать (7.32) по скоростям

$$n = \frac{\nu}{4\pi r^2}\int_u^\infty \frac{1}{v}F(\nu)\,dv = \frac{\nu}{4\pi r^2}\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle.$$

Для получения окончательного результата используем (7.24).

Источник частиц может быть не стационарным, а, например, однократным, в котором в начальный момент выделяется (создается) N_0 молекул газа. Скорости молекул имеют максвелловское распределение с температурой T, разлетаются без столкновений и оседают на стенках сферы радиусом r, в центре которой находится источник частиц. Найдем плотность потока молекул $j(t)$ на сферу как функцию времени. Используя распределение Максвелла (7.11) и выражая скорость частиц через время движения до сферы $v = r/t$, $dv = -rdt/t^2$, получаем для плотности потока (№ 7.18)

$$\begin{aligned} j(t) = \frac{dn}{Sdt} &= \frac{1}{4\pi r^2}N_0 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\frac{dv}{dt} = \\ &= N_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mr^2}{2kTt^2}\right)\frac{r}{t^4}. \end{aligned} \tag{7.33}$$

Для определения момента времени $t_м$, когда плотность потока максимальна, находим экстремум (7.33), откуда

$$t_м = \frac{r}{2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{1/2}.$$

Скорость частиц, подлетающих в этот момент к сфере,

$$v = \frac{r}{t_м} = 2\left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Разлет молекул может происходить из области насыщенного пара с давлением $p_{пн}$, который, например, образуется у поверхности нагреваемого твердого тела. Если задан поток массы в вакуум с единицы поверхности за единицу времени

$$q = \frac{mn\langle v\rangle}{4},$$

то, предполагая выполнение для пара уравнения состояния идеального газа, находим давление насыщенного пара (№ 7.51)

$$P_{пн} = nkT = \frac{nm\langle v^2\rangle}{3} = \frac{4}{3}\frac{q\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle} = q\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Разлетающиеся молекулы могут проходить через малое отверстие и попадать в щель вращающегося с угловой скоростью ω диска (рис. 7.7). Из (7.33) следует, что число молекул, проходящих через единицу площади на расстоянии r от источника за единицу времени, определяется функцией

$$f(t) = \frac{\exp\left(-mr^2/2kTt^2\right)}{t^4}.$$

Если молекулы излучаются в момент прохождения щели перед отверстием, а подсчитываются при следующем прохождении щели,

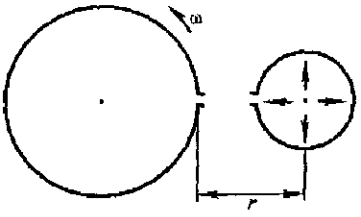

Рис. 7.7

то время полета $t = r/v = 2\pi/\omega$. Учитывая, что время пролета молекул Δt через щель угловой ширины $\Delta\varphi$ зависит от угловой скорости вращения диска $\Delta t = \Delta\varphi/\omega$ и подставляя это в предыдущее соотношение, получаем, что число молекул

$$f(t)\Delta t = \exp\left(-\frac{mr^2\omega^2}{2kT4\pi^2}\right)\omega^3\Delta\varphi.$$

Теперь находим максимум этой функции при изменении ω. Приравниваем производную нулю:

$$3\omega^2 - \frac{\omega^4 mr^2}{4\pi^2 kT} = 0.$$

Отсюда

$$\omega_{max} = \frac{2\pi}{r}\left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2},$$

соответствующая скорость

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\langle v^2\rangle\right)^{1/2}$$

(№ 7.37).

Молекулы, находящиеся внутри сосуда, сталкиваются с его стенками. Найдем число молекул, ударяющихся в единицу поверхности сосуда в одну секунду (№ 7.19). Для этого вначале рассмотрим частный случай изотропного движения молекул с одинаковой скоростью v. Молекулы падают под разными углами θ к нормали к площадке поверхности сосуда dS. На рис. 7.8 показана площадка и элемент объема газа, из которого молекулы попадают на площадку под углом θ. Благодаря симметрии относительно нормали к площадке объем этот можно записать

$$d\omega = rd\theta\, dr 2\pi r\sin\theta = 2\pi r^2 dr\sin\theta\, d\theta. \quad (7.34)$$

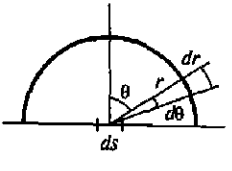

Рис. 7.8

Обозначая число молекул в единице объема n, получаем, что в объеме $d\omega$ их будет $nd\omega$. Используя изотропность, находим, что в направлении площадки dS летит их доля $dS\dfrac{\cos\theta}{4\pi r^2}$.

Таким образом, для числа ударяющих молекул имеем

$$d^2 z_{r0} = \frac{n 2\pi r^2 dr \sin\theta d\theta dS \cos\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} n dS \sin\theta \cos\theta d\theta dr. \qquad (7.35)$$

Учитывая, что $dr = vdt$, для числа молекул, ударяющих в единицу поверхности за единицу времени, имеем

$$\frac{d^2 z}{dSdt} = \frac{1}{2} nv \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{nv}{4}. \qquad (7.36)$$

В случае заданного распределения скоростей в (7.36) вместо n надо взять dn и проинтегрировать по всем частицам. Так, например, для максвелловского распределения, для которого $dn/n_0 = F(v)dv$, получаем

$$\frac{d^2 z}{dSdt} = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}. \qquad (7.37)$$

Здесь значение средней скорости определяется выражением (7.21).

Вычислим, какая доля частиц, ударяющихся в единицу поверхности сосуда за единицу времени, в случае максвелловского распределения по скоростям имеет кинетическую энергию, превосходящую

$$\varepsilon = \frac{mv_1^2}{2}$$

(№ 7.50). Используя (7.11) и (7.36) и вводя обозначение

$$x = \frac{mv^2}{2kT},$$

получаем долю

$$\frac{\int_{v_1}^{\infty} v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int_0^{\infty} v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} = \frac{\int_{x_1}^{\infty} xe^{-x} dx}{\int_0^{\infty} xe^{-x} dx} = (1 + x_1)\exp(-x_1).$$

Здесь

$$x_1 = \frac{mv_1^2}{2kT}.$$

Найдем, как изменится число ударов молекул идеального газа в единицу площади за единицу времени (7.37) при адиабатическом изменении объема сосуда. Обозначая объем, давление, температуру и показатель адиабаты соответственно ω, p, T и γ, имеем для адиабаты

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{\gamma},$$

для уравнения состояния идеального газа

$$\frac{p_2\omega_2}{T_2} = \frac{p_2\omega_2}{T_2}.$$

Используя (7.37), (7.21) и неизменность числа частиц $n_2\omega_2 = n_1\omega_1$, получаем (№ 7.55)

$$\frac{n_2\langle v_2\rangle}{n_1\langle v_1\rangle} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{(\gamma+1)/2}. \qquad (7.38)$$

Напомним, что для связи показателя адиабаты с числом степеней свободы молекул i существует теоретическая формула

$$\gamma = \frac{i+2}{i}.$$

Для двухатомной молекулы $i = 5$.

В случае расширения объема по политропе (№ 7.56, 7.57) получаем аналогичным образом

$$\frac{n_2\langle v_2\rangle}{n_1\langle v_1\rangle} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{(n+1)/2}.$$

Показатель политропы связан с теплоемкостью газа C (1.41)

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}.$$

Для среднего числа молекул идеального газа dN, ударяющихся ежесекундно о квадратный сантиметр стенки сосуда, скорости которых по абсолютной величине заключены между v и $v + dv$, из (7.36) и (7.11) для максвелловского распределения находим (№ 7.22)

$$dN = v\,dn = 4\pi n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3dv.$$

Отсюда можем найти значение скорости v_0, при котором величина dN максимальна, если ширина интервала dv постоянна. Приравнивая производную выражения, стоящего перед dv, по скорости нулю, получаем

$$v_0 = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Это среднеквадратичная скорость частиц.

При упругом ударе каждая молекула, подлетающая к площадке S под углом θ к нормали со скоростью v, передает стенке импульс $2mv\cos\theta$. Используя (7.35), для общего импульса на площадку получаем

$$dI = \int_0^{\pi/2} 2mv\cos\theta\,\frac{1}{2}dnS\sin\theta\cos\theta d\,\theta dr.$$

Здесь dn — число молекул, обладающих скоростью от v до $v + dv$. Подставляя $dr = vdt$, для давления имеем

$$d\frac{F}{S} = \frac{dI}{Sdt} = mdnv^2\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta d\left(-\cos\theta\right) = \frac{1}{3}mdnv^2. \qquad (7.39)$$

Используя (7.11) для распределения Максвелла, находим (№ 7.21)

$$d\frac{F}{S} = \frac{4\pi}{3}n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^4dv. \qquad (7.40)$$

Для определения максимального давления при заданном интервале dv производную функции, стоящей перед dv в (7.40), по v приравниваем нулю, откуда следует, что максимум давления при

$$v = 2\left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Найдем полную кинетическую энергию

$$\varepsilon = \frac{d^2E}{dtdS}$$

молекул одноатомного газа, ударяющих о единицу площади в единицу времени (№ 7.23). Из (7.36) следует

$$\varepsilon = \int_0^{\infty}\frac{mv^2}{2}\frac{dnv}{4}.$$

Для изотропной функции распределения $\xi(v)$

$$\frac{dn}{n_0} = \xi(v)\,dv.$$

Поэтому

$$\varepsilon = \frac{d^2E}{dtdS} = \frac{1}{8}mn_0\int_0^\infty v^3\xi(v)\,dv = \frac{1}{8}mn_0\left\langle v^3\right\rangle. \qquad (7.41)$$

В случае максвелловского распределения (7.11)

$$\varepsilon = \frac{d^2E}{dtdS} = n_0kT\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} = n_0kT\left(\frac{2RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = n_0m\pi\frac{\langle v\rangle^3}{16}. \qquad (7.42)$$

Число частиц из (7.37) и (7.21) равно

$$\frac{d^2z}{dSdt} = \frac{1}{4}n_0\left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}. \qquad (7.43)$$

В таком случае средняя энергия на частицу

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{d^2E}{d^2z} = 2kT. \qquad (7.44)$$

Для изменения полной кинетической энергии молекул, ударяющихся в единицу площади стенки сосуда за единицу времени, воспользуемся (7.38), умноженным на отношение температур, так как на каждую молекулу приходится энергия, определяемая (7.44). Поэтому отношение полных кинетических энергий при адиабатическом изменении объема (№ 7.58) равно

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{(3\gamma-1)/2}. \qquad (7.45)$$

Процесс в газе можно задать различными условиями. Изменение энтропии идеального газа можно находить, пользуясь выражением

$$dS = \nu C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V},$$

уравнением состояния и условиями процесса.

Найдем изменение энтропии моля идеального газа, если происходит увеличение давления в два раза и во столько же кинетической

энергии молекул, ударяющих в единицу поверхности сосуда за единицу времени (№ 7.60). Через начальные и конечные параметры газа изменение энтропии выражается

$$\Delta S = \nu C_v \ln \frac{T_к}{T_н} + R \ln \frac{V_к}{V_н}. \qquad (7.46)$$

Из уравнения состояния, условия для давления и (7.42) следует неизменность температуры и уменьшение объема в два раза. Эти данные подставляем в (7.46).

Аналогичным образом можно найти изменение энтропии при увеличении объема и постоянстве числа молекул, ударяющих в единицу площади поверхности за единицу времени (7.37) (№ 7.59), либо заданном изменении числа ударяющих молекул и их полной кинетической энергии (№ 7.54).

Если в стенке тонкостенного сосуда имеется очень маленькое отверстие, через которое молекулы вылетают в вакуум, то, в предположении, что за время измерения число молекул в сосуде и их температура изменяются незначительно, число их будет равно определенному ранее числу ударяющихся в площадку (7.37). Средняя кинетическая энергия на одну вылетающую одноатомную молекулу в этом случае определяется (7.44) $2kT$ (№ 7.24).

Отметим, что при длительном истечении в сосуде уменьшается число молекул в единице объема, а также снижается температура, если сосуд теплоизолированный, так как уносимая каждой молекулой энергия (7.44) превышает ее среднее значение в сосуде $(3/2)kT$.

Формулой (7.37) пытаются воспользоваться, например, при разлете с поверхности в вакуум. Если над жидкостью создается вакуум, то находящийся непосредственно над жидкостью насыщенный пар разлетается в вакуум. Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа для насыщенного пара и распределением Максвелла, получаем поток массы с единицы площади поверхности (№ 7.52):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{mn\langle v\rangle}{4} = p\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}.$$

Такая оценка скорости испарения, например, воды при нормальных условиях дает сильно завышенную величину. Причина расхождения в том, что не все молекулы покидают слой насыщенного пара беспрепятственно. Этому мешают окружающие молекулы пара, а также в реальных условиях и молекулы воздуха.

Вычислим изменение температуры в теплоизолированном сосуде объемом ω, когда при истечении через малое отверстие площади

S из него выйдет, например, половина молекул (№ 7.40). Газ будем считать одноатомным, а теплоемкостью сосуда пренебрегать. Из (7.37) следует

$$\frac{\omega\, dn}{dt} = -\frac{Sn\langle v\rangle}{4}. \tag{7.47}$$

Энергия молекул, находящихся внутри сосуда, $E = (3/2)kTn\omega$. Ее изменение со временем

$$\frac{dE}{dt} = \frac{3}{2}k\omega\left(\frac{Tdn}{dt} + \frac{ndT}{dt}\right) = \frac{3}{2}\frac{k\omega dn}{dt}\left(T + \frac{ndT}{dn}\right).$$

Подставляя сюда изменение числа частиц, записанное выше, и пользуясь (7.41) с учетом, что эта энергия уходит (знак минус), получаем

$$T + \frac{ndT}{dn} = \frac{m\langle v^3\rangle}{3k\langle v\rangle}.$$

Из (7.11), (7.21), (7.20) и (7.18) имеем

$$\frac{\langle v^3\rangle}{\langle v\rangle} = \frac{4kT}{m}.$$

Температура с числом молекул в единице объема связана соотношением

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{3}\frac{dn}{n}. \tag{7.48}$$

Интегрируя от начальных значений, находим

$$T = T_0\left(\frac{n}{n_0}\right)^{1/3}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа, из последнего соотношения получаем изменение температуры при изменении давления в одноатомном газе

$$T = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/4}.$$

В случае двухатомного идеального газа каждая вылетающая молекула выносит энергию поступательного движения ($2kT$) и энер-

гию двух вращательных степеней свободы (kT), т. е. всего $3kT$. Для энергии внутри сосуда $E = (5/2)kTn\omega$. Поэтому

$$\frac{dE}{dt} = \frac{5}{2}\frac{k\omega dn}{dt}\left(T + \frac{ndT}{dn}\right) = \frac{5}{2}\frac{kSn\langle v\rangle}{4}\left(T + \frac{ndT}{dn}\right) = \frac{3kTSn\langle v\rangle}{4},$$

откуда

$$T = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/6}$$

(№ 7.41).

Чтобы получить изменение температуры одноатомного идеального газа в сосуде в результате вылета молекул через малое отверстие в вакуум, воспользуемся (7.48), (7.47) и (7.21):

$$12(T)^{-3/2}\,dT = -\frac{S}{\omega}\left(\frac{8k}{\pi m}\right)^{1/2} dt.$$

Интегрируя с учетом, что в начальный момент температура равна T_0 и что успевает устанавливаться равновесие, получаем (№ 7.44)

$$T(t) = T\left[1 + \frac{1}{6}\frac{S}{\omega}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} t\right]^{-2}.$$

Рассмотрим систему из двух сосудов, в которых поддерживается одно и то же давление p и температуры T_1 и T_2 и между которыми находится теплоизолированная полость, сообщающаяся с сосудами посредством небольших отверстий (рис. 7.9). Найдем величину давления и температуру, которые устанавливаются в полости (№ 7.42). Используя (7.37) и (7.44), для баланса (стационарности) потока частиц и потока энергии через отверстия получаем

$$2n_n\langle v_n\rangle = n_1\langle v_1\rangle + n_2\langle v_2\rangle;$$

$$2n_n\langle v_n\rangle T_n = n_1\langle v_1\rangle T_1 + n_2\langle v_2\rangle T_2.$$

По условию постоянства давления в сосудах $n_1T_1 = n_2T_2$. Пользуясь приведенными соотношениями и (7.21), находим

$$T_n = \frac{\langle v_1\rangle + \langle v_1\rangle}{\langle v_1\rangle/T_1 + \langle v_1\rangle/T_2} = (T_1T_2)^{1/2}.$$

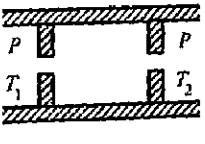

Рис. 7.9

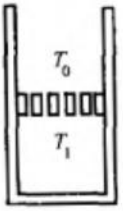

Рис. 7.10

Для давления в полости получаем

$$p_п = \frac{(p/2)\left(\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}\right)}{\sqrt{T_п}} = \frac{p}{2}\left[\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/4} + \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/4}\right].$$

Вытекание воздуха из стоящего вертикально цилиндрического сосуда может происходить через поры в поршне массой M и площадью S, в котором поры занимают общую площадь, равную σ (рис. 7.10). Найдем изменение высоты расположения поршня во времени, если температура воздуха (идеального газа) внутри сосуда T_1 поддерживается выше температуры окружающего воздуха T_0 (№ 7.43). Давление p в сосуде при квазистатическом изменении определяется весом поршня и остается постоянным. Используя уравнение состояния идеального газа, для изменения числа частиц в объеме dN в зависимости от изменения высоты расположения поршня $dh(t)$ имеем $kT_1 dN = pSdh$. Из (7.43) для изменения числа частиц получаем

$$dN = \sigma\left[\left(\frac{p_0}{2\pi mkT_0}\right)^{1/2} - \left(\frac{p_1}{2\pi mkT_1}\right)^{1/2}\right]dt.$$

Из этих соотношений находим

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\sigma}{S}\frac{kT_1}{p_1}\left[\left(\frac{1}{2\pi mk}\right)^{1/2}\right]\left[p_0\left(T_0\right)^{-1/2} - p_1\left(T_1\right)^{-1/2}\right] =$$

$$= \frac{\sigma}{S}\left(\frac{RT_1}{2\pi\mu}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{p_0}{p_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{1/2} - 1\right].$$

Найдем, при каком значении скорости v_0 число молекул, вылетающих через отверстие в единицу времени в узком интервале скоростей $(v, v + dv)$, максимально, если ширина интервала dv постоянна (№ 7.33). Число вылетающих частиц $dz = vdn/4$. В случае распределения Максвелла

$$dz \sim v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)dv.$$

Максимум функции, стоящей перед dv, находим, приравнивая ее производную по v нулю. Получаем

$$v_0 = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\langle v^2\rangle\right)^{1/2}.$$

При этом предполагается, что за время измерения изменения числа молекул и температуры газа в сосуде пренебрежимо малы.

Найденная выше скорость v_0 называется наивероятнейшей скоростью молекул, покидающих сосуд (№ 7.67). Для определения средней по модулю скорости молекул в пучке, выходящем из сосуда, надо вычислить среднюю скорость по распределению dz:

$$v_c = \frac{\int\limits_0^\infty v dz}{\int\limits_0^\infty dz} = \frac{\int\limits_0^\infty v^4 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int\limits_0^\infty v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} = \frac{3}{2}\left(\frac{\pi kT}{2m}\right)^{1/2}.$$

Аналогичным образом можно найти, при какой скорости v_* полная кинетическая энергия молекул, вылетающих через отверстие в единицу времени в узком интервале скоростей $(v, v + dv)$, максимальна, если ширина интервала dv постоянна (№ 7.34). В этом случае надо найти максимум функции $v^5 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)$, откуда

$$v_* = \left(\frac{5kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} \left(\langle v^2 \rangle\right)^{1/2}.$$

Для определения доли частиц, вылетающих через отверстие, скорость которых превышает некоторое значение v_1 (№ 7.36), надо вычислить

$$\frac{\int\limits_{v_1}^\infty v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int\limits_0^\infty v^3 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} = \frac{\int\limits_{x_1}^\infty x e^{-x} dx}{\int\limits_{x_1}^\infty x e^{-x} dx} = (1 + x_1)\exp(-x_1).$$

Здесь

$$x_1 = \frac{mv_1^2}{2kT}.$$

Молекулы, находящиеся в сферическом сосуде радиусом r и имеющие максвелловское распределение, попадая на стенку могут вступать с вероятностью w в химическую реакцию с материалом стенки, только если их кинетическая энергия

$$E = \frac{mv^2}{2} > E_1 = \frac{mv_1^2}{2}.$$

Изменение массы газа в сосуде за единицу времени равно

$$\frac{dM}{dt} = wm\pi nS\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int\limits_{v_1}^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv =$$

$$= 4wp_0r^2\left(\frac{m\pi}{2kT}\right)^{1/2}\left(\frac{E_1}{kT}+1\right)\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right).$$

С такой скоростью надо подводить массу газа в сосуд, чтобы поддерживать в нем постоянное давление p_0 (№ 7.53).

Можно также рассмотреть прилипание молекул к стенкам сосуда с вероятностью w, когда их кинетическая энергия меньше

$$E_1 = \frac{mv_1^2}{2}$$

(№ 7.61). Если в сосуде объемом ω, с площадью поверхности S находится N молекул при температуре T, то, используя полученную выше формулу, имеем для количества молекул, осаждающихся на поверхности сосуда в единицу времени, пока можно пренебречь изменением N

$$n = \frac{1}{4}wS\frac{N}{\omega}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}\left[1-\left(1+\frac{E_1}{kT}\right)\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right].$$

Подсчитаем, какое количество тепла $Q(t)$ надо подводить к сосуду в единицу времени для поддержания в нем постоянной температуры (№ 7.31) при вылете молекул в вакуум через отверстие площади $dS = \sigma$. Из (7.41) получаем для баланса энергии внутри сосуда

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{8}mn\sigma\langle v^3\rangle + Q.$$

Для изменения числа молекул в сосуде объемом ω из (7.37) имеем

$$\omega\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{4}n\langle v\rangle\sigma.$$

Из постоянства температуры следует, что постоянна энергия, приходящаяся на одну молекулу,

$$\frac{E}{\omega n} = \frac{m\langle v^2\rangle}{2} = \text{const}.$$

Отсюда $dE/E = dn/n$ или $dE/dn = E/n$, откуда

$$\frac{E}{\omega n} = \frac{m\langle v^2\rangle}{2} = \frac{1}{2}\frac{m\langle v^3\rangle}{\langle v\rangle} - \frac{4Q}{n\langle v\rangle\sigma}.$$

Следовательно,

$$Q = \frac{m}{8}\left(\frac{\langle v^3\rangle}{\langle v\rangle} - \langle v^2\rangle\right) n\langle v\rangle\sigma.$$

В случае максвелловского распределения

$$Q = \frac{1}{8}kTn\langle v\rangle\sigma = \frac{1}{8}kT\exp\left(-\frac{\langle v\rangle\sigma t}{4\omega}\right).$$

Для давления на площадку стенки сосуда были получены формулы (7.39) и (7.40). Такое давление действовало бы и на бесконечную пластинку, расположенную за отверстием, через которое вылетают молекулы параллельно его оси. Если пластинка, площадь которой ограничена радиусом $R \gg r$, находится на расстоянии L от отверстия и ось ее совпадает с осью отверстия радиусом r, то в (7.39) надо интегрировать до некоторого угла θ_0, определяемого соотношением

$$\cos\theta_0 = \frac{L}{(L^2 + R^2)^{1/2}}.$$

Учитывая, что $p = nkT$ и средняя кинетическая энергия равна

$$\frac{m\langle v^2\rangle}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

находим силу, действующую на пластинку (№ 7.35):

$$F = \frac{1}{2}\pi r^2 p\left(1 - \cos^3\theta_0\right).$$

В случае бесконечно большого радиуса пластинки сила, действующая на нее,

$$F = \frac{1}{2}\pi r^2 p.$$

Такая же сила действует на сосуд. Это реактивная сила, которая толкает сосуд (№ 7.45).

Вычислим, как будет меняться концентрация молекул идеального газа в тонкостенном сосуде объемом ω, температура которого поддерживается постоянной, при вылете молекул из него в вакуум через малое отверстие площади s (№ 7.25). Используя (7.37), для изменения числа молекул в сосуде можем написать (7.47)

$$\frac{dn\omega}{dt} = -\frac{n\langle v\rangle s}{4}.$$

Разделяем переменные и вводим обозначение

$$\tau = \frac{4\omega}{\langle v \rangle s}. \tag{7.49}$$

Интегрируя, находим $dn/n = -dt/\tau$ и $n = n_0 e^{-t/\tau}$. Здесь n_0 – число молекул в единице объема сосуда в начальный момент. Из этих выражений и (7.21) следует, что время, в течение которого из сосуда вытекает определенный объем газа, пропорционально квадратному корню из молярной массы газа (№ 7.48).

Если такой же тонкостенный сосуд откачать и поместить в атмосферу идеального газа, поддерживаемого при постоянной температуре, с постоянной концентрацией молекул n_0, то его наполнение будет описываться (7.47) с положительной правой частью (№ 7.26). При интегрировании с учетом отсутствия молекул в сосуде в начальный момент получаем

$$n = n_0(1 - e^{-t/\tau}). \tag{7.50}$$

Такое решение правильно, только пока можно пренебрегать потоком молекул из сосуда.

При замене одного газа, окружающего сосуд, на другой пользуемся (7.49), (7.50) и (7.21). Например, известно, что в кислороде при сохранении давления и температуры за час давление в сосуде достигает половины окружающего. Найдем, какое давление в сосуде окажется за то же время при тех же давлении и температуре, если вокруг сосуда будет водород (№ 7.30). Для кислорода из (7.50) получаем $t_к = \tau_к \ln 2$. При замене кислорода на водород имеем

$$\frac{p_в}{p_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t_к}{\tau_в}\right) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\ln 2^4\right)} = \frac{15}{16},$$

так как отношение молекулярного веса кислорода к молекулярному весу водорода равно 16.

Используя уравнение состояния газа, можно найти изменение давления в сосуде, а также время, за которое происходит заданное изменение давления (№ 7.27).

В случае помещения откачанного сосуда в смесь двух газов, молекулярные веса которых относятся, например, как 1 : 4, а концентраций как α, для отношения концентраций внутри сосуда из (7.49) находим

$$\beta = \alpha\left(\frac{1 - \exp(-t/\tau_1)}{1 - \exp(-t/\tau_2)}\right).$$

С учетом (7.49) находим отношение $\tau_2/\tau_1 = 2$. Для определения максимальных концентраций вычисляем производные. Получаем, что производная $d\beta/dt$ обращается в ноль при $\beta = \alpha\sqrt{2}$. По второй производной находим, что это перегиб функции $\beta(t)$. Максимальные и минимальные значения этой функции получаются на границах интервала ее изменения (№ 7.29).

При наполнении откачанного тонкостенного сосуда, погруженного в атмосферу, состоящую из смеси одноатомного и двухатомного газов, вносимая в сосуд энергия зависит от числа степеней свободы молекул. Для температуры смеси T_0, одинаковых парциальных давлений газов ($p_0 = n_0kT_0$) и максвелловского распределения молекул по абсолютным значениям скоростей из (7.37) и (7.21) имеем число входящих через отверстие в сосуд одноатомных молекул

$$z_1 = \frac{1}{2}n_0\left(\frac{2RT_0}{\pi\mu_1}\right)^{1/2}$$

и каждая вносит в среднем энергию $2kT_0$, число входящих через отверстие в сосуд двухатомных молекул

$$z_2 = \frac{1}{2}n_0\left(\frac{2RT_0}{\pi\mu_2}\right)^{1/2}$$

и каждая вносит в среднем энергию $2\,kT_0 + kT_0$. Второй член связан с двумя вращательными степенями свободы. Таким образом, вносимая энергия $kT_0(2z_1 + 3z_2)$. Когда выравнивается температура, то на одноатомную молекулу приходится $(3/2)kT$, а на двухатомную молекулу $(5/2)kT$. Поэтому $kT_0(2z_1 + 3z_2) = kT[(3/2)z_1 + (5/2)z_2]$. Отсюда можно найти установившуюся в сосуде температуру (№ 7.40). Предполагаем, что тепловое равновесие успевает устанавливаться, а потоком из сосуда можно пренебречь.

Рассмотрим случаи, когда надо учитывать движение молекул через малое отверстие в обоих направлениях. Например, сосуд разделен тонкой перегородкой на две равные части объемом ω каждая. В одной части находится азот, а в другой кислород при одинаковых давлениях p и температурах T. В момент времени $t = 0$ в перегородке открывается малое по сравнению с пробегами молекул отверстие площадью S. Считая температуру газов неизменной и предполагая, что размер сосудов такой, что давление успевает подстраиваться (выравниваться по сосуду), найдем изменение давления в сосудах со временем (№ 7.28). Обозначим число молекул азота в первом и вто-

ром сосудах соответственно N_{a1} и N_{a2} и кислорода $N_{к1}$ и $N_{к2}$. Уравнения балансов для молекул азота

$$\frac{dN_{a1}}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{S\langle v_a\rangle}{\omega}\left(N_{a1} - N_{a2}\right);$$

$$\frac{dN_{a2}}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{S\langle v_a\rangle}{\omega}\left(N_{a2} - N_{a1}\right).$$

Так как $N_{a1} + N_{a2} = N_a = \text{const}$, то первое уравнение приводится к виду

$$\frac{dN_{a1}}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{S\langle v_a\rangle}{\omega}\left(N_{a1} - \frac{N_a}{2}\right).$$

Интегрируя его с использованием начального условия $N_{a1} = N_a$ при $t = 0$, а затем, определяя N_{a2} из соотношения $N_{a2} = N_a - N_{a1}$, получим

$$N_{a1} = \frac{1}{2}N_a\left[1 + \exp\left(-\frac{S\langle v_a\rangle t}{2\omega}\right)\right];$$

$$N_{a2} = \frac{1}{2}N_a\left[1 - \exp\left(-\frac{S\langle v_a\rangle t}{2\omega}\right)\right].$$

Аналогично, для молекул кислорода

$$N_{к1} = \frac{1}{2}N_к\left[1 - \exp\left(-\frac{S\langle v_к\rangle t}{2\omega}\right)\right];$$

$$N_{к2} = \frac{1}{2}N_к\left[1 + \exp\left(-\frac{S\langle v_к\rangle t}{2\omega}\right)\right].$$

Так как начальные давления в обоих сосудах одинаковы, то $N_a = N_к = N$. Давление в первой половине сосуда

$$p_1 = \frac{1}{\omega}\left(N_{a1} + N_{к1}\right)kT = p + \frac{p}{2}\left[\exp\left(-\frac{S\langle v_a\rangle t}{2\omega}\right) - \exp\left(-\frac{S\langle v_к\rangle t}{2\omega}\right)\right].$$

Давление во второй половине сосуда

$$p_2 = \frac{1}{\omega}\left(N_{a2} + N_{к2}\right)kT = p + \frac{p}{2}\left[\exp\left(-\frac{S\langle v_к\rangle t}{2\omega}\right) - \exp\left(-\frac{S\langle v_a\rangle t}{2\omega}\right)\right].$$

Эти формулы показывают, что при бесконечном времени, как и в начальный момент, давления одинаковы.

Если на отверстие в откачанном сосуде падает параллельный поток одноатомных молекул (n_0 в единице объема), летящих с одинаковой скоростью v_0, перпендикулярной плоскости отверстия, то для нахождения устанавливающегося внутри сосуда равновесного состояния надо записать условия сохранения частиц и энергии. При равновесии число влетающих молекул равно числу вылетающих, для которых внутри сосуда успевает установиться в результате столкновения со стенками и между собой некоторое распределение скоростей (например, максвелловское)

$$n_0 v_0 = \frac{n\langle v\rangle}{4}.$$

Из (7.41) и (7.42) для равенства потоков энергии через отверстие получаем

$$n_0 m \frac{v_0^3}{2} = nm\pi \frac{\langle v\rangle^3}{16}.$$

Отсюда для параметров внутри сосуда при равновесии находим (№ 7.32)

$$\langle v\rangle = v_0\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}, \quad n = n_0(8\pi)^{1/2}, \quad T = \frac{mv_0^2}{4k}.$$

Рассмотрим сосуд, в который непрерывно поступает газовая смесь, содержащая равные молярные концентрации, например, водорода (H_2) и дейтерия (D_2), и из которого происходит вытекание газа через малое отверстие (№ 7.49). Найдем установившееся в сосуде отношение концентраций газов. Обозначая объем сосуда ω, а установившиеся концентрации n_D и n_H и учитывая, что входящее число частиц одинаковое, а распределение по скоростям максвелловское, получаем

$$n_D\left[\omega + \left(\frac{8kT}{\pi m_D}\right)^{1/2}\frac{St}{4}\right] = n_H\left[\omega + \left(\frac{8kT}{\pi m_H}\right)^{1/2}\frac{St}{4}\right].$$

При $t \to \infty$ первыми членами в скобках можно пренебречь. Следовательно,

$$\frac{n_D}{n_H} = \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{1/2}.$$

Для двумерного движения, например, электронов в тонком поверхностном слое полупроводника (h) можно подсчитать число частиц, ударяющих в площадку, равную единице длины контура, умноженную на h. Объем элемента (вместо (7.34)) $d\omega = hrd\theta dr$. Доля частиц, попадающих на площадку $dS = hdl$, где dl — длина контура, равна $dS\cos\theta/(2\pi rh)$. По аналогии с трехмерным случаем

$$\frac{d^2z}{dSdt} = nv\int_{-\pi/2}^{\pi/2} rd\theta\,\frac{\cos\theta}{2\pi r} = \frac{nv}{\pi}.$$

Здесь n — число частиц на единицу поверхности, умноженную на h, которое можно назвать поверхностной плотностью частиц. При известном распределении частиц по скоростям, например, двумерном максвелловском (7.27), после интегрирования получаем частоту ударов электронов, приходящихся на единицу длины периметра границы (№ 7.20):

$$Z = \frac{d^2z}{dSdt} = \frac{mn_0}{\pi kT}\int_0^\infty v\exp-\frac{mv^2}{2kT}vdv = n_0\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}.$$

Рассмотрим частный случай распределения частиц массой m, которые с равной вероятностью имеют любую скорость v_x в интервале $(-v_0, +v_0)$. Это распределение показано на рис. 7.11. Найдем распределение по скоростям и по кинетической энергии, а также $\langle v_x\rangle$, $\langle|v_x|\rangle$ и $\langle v_x^2\rangle$ (№ 7.62).

Для доли частиц dn/n_0, скорости которых лежат в интервале скоростей от v_x до $v_x + dv_x$, или иначе для вероятности dP, что скорость частицы лежит между v_x и $v_x + dv_x$, получаем

$$dP = \frac{dn}{n_0} = fdv_x = Adv_x.$$

Интеграл по всем частицам дает $P = 1$, откуда

$$A = \frac{1}{2v_0}.$$

Поэтому функция распределения по скоростям

$$f = A = \frac{1}{v_0}.$$

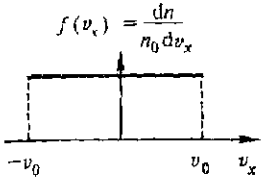

Рис. 7.11

Рис. 7.12

Распределение по кинетической энергии

$$E = \frac{mv_x^2}{2}$$

находим, подставляя это и $dE = mv_x dv_x$ в выражение $dn/n_0 = Bdv_x$. Здесь используется другая постоянная, которую найдем из условия, что интеграл по всем частицам равен единице. Эту нормировку надо сделать, так как скорости частиц меняются от $-v_0$ до $+v_0$, а энергия от 0 до $\varepsilon = \frac{mv_0^2}{2}$. Для определения B имеем

$$\int_0^{\varepsilon} Bdv_x = B(2m)^{-1/2}\int_0^{\varepsilon} E^{-1/2}dE = B(2m)^{-1/2}\,2\varepsilon^{1/2} = 1,$$

откуда $B = 1/v_0$ и функция распределения по E

$$F(E) = \frac{1}{v_0}(2mE)^{-1/2}.$$

На рис. 7.12 показана эта функция.

По распределению для скоростей находим:

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{2v_0}\int_{-v_0}^{v_0} v_x dv_x = 0;$$

$$\langle |v_x| \rangle = \frac{1}{2v_0}\int_{-v_0}^{v_0} |v_x| dv_x = \frac{v_0}{2};$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2v_0}\int_{-v_0}^{v_0} v_x^2 dv_x = \frac{v_0^2}{3}.$$

Нейтроны, падающие на поверхность большинства материалов (веществ), могут проникнуть внутрь, только если угол скольжения больше некоторой предельной величины φ. Этот угол определяет нормальную к поверхности сосуда скорость через характерную тепловую, например, среднеквадратичную, среднюю или наивероятнейшую, $v_{пр} = v_{ср.кв} \sin\varphi$, при которой нейтроны не проходят через границу вещества. Попадающие в сосуд нейтроны при упругом отражении от стенок рано или поздно подойдут к стенке по нормали. Поэтому из сосуда не уйдут те нейтроны, у которых скорость меньше $v_{пр}$. В случае максвелловского распределения нейтронов по скоростям среднеквадратичная скорость в соответствии с (7.30) равна $v_{ср.кв} = (2kT/m)^{1/2}$. Долю остающихся в сосуде нейтронов α определяют нейтроны, имеющие скорость меньше $v_{пр}$. Используя (7.11) и (7.17), вводя обозначение $x = v/v_{ср.кв}$ и имея в виду, что $x_1 = v_{пр}/v_{ср.кв} = \sin\varphi$, получаем (№ 7.65)

$$\alpha = \frac{\int_0^{x_1} x^2 \exp\left(-x^2\right) dx}{\int_0^{\infty} x^2 \exp\left(-x^2\right) dx} \approx \frac{4}{3} x_1^3 \pi^{-1/2} = \frac{4}{3} \pi^{-1/2} \sin^3 \varphi.$$

Из приведенных выше формул можно оценить, как плотность запертых нейтронов зависит от предельной скорости (или предельной энергии), $n \sim v_{пр}^3$. В таком случае поток нейтронов по трубке (нейтроноводу), выводящей нейтроны из сосуда (например, реактора), $j \sim nv_{пр} \sim v_{пр}^4$. Отсюда следует, что поток пропорционален квадрату граничной энергии. Если нейтронам приходится подниматься в поле тяжести на высоту h, то поток уменьшается за счет встречного потока, вызванного полем тяжести $j \sim E_{пр}^2 - (mgh)^2$ (№ 7.64). Поток прекратится, когда

$$h = H = \frac{E_{пр}}{mg} = \frac{v_{пр}^2}{2g}.$$

Если в вакуумированном сосуде объемом ω имеются ультрахолодные нейтроны, имеющие скорость v, то они могут и распадаться, и выходить из сосуда через отверстие, заклеенное фольгой, чтобы нейтроны могли выходить, но сохранялся достаточный вакуум в сосуде. Найдем площадь отверстия S, когда по измерениям известно, что время нахождения нейтронов в сосуде в два раза меньше

времени жизни свободных нейтронов τ (№ 7.66). Обозначим число нейтронов в сосуде в момент времени t через $N(t)$. Число нейтронов убывает из-за распада и выхода через отверстие

$$dN(t) = N\frac{dt}{\tau} + \frac{1}{4}\frac{N}{\omega}vSdt.$$

Решение этого уравнения

$$N = N_0 \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau} + \frac{vS}{4\omega}\right)\right].$$

По условию

$$\frac{1}{\tau} + \frac{vS}{4\omega} = \frac{2}{\tau}.$$

Отсюда

$$S = \frac{4\omega}{v\tau}.$$

8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Во внешнем силовом поле, зависящем только от координат (консервативном), молекулы обладают потенциальной энергией $E_{пот}$, определяемой положением (координатами). Молекулярное движение, при котором каждая молекула имеет некоторую кинетическую (тепловую) энергию, а в целом система характеризуется средней кинетической энергией, выражающейся через температуру T, приводит к распределению частиц в потенциальном поле (число dN в объеме dV), которое описывается распределением Больцмана,

$$dN = A\exp\left(-\frac{E_{пот}}{kT}\right)dV. \tag{8.1}$$

Здесь $k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К $= 1{,}381 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана, значение A определяется по полному числу всех частиц во всем объеме (интегралом (8.1)), а потенциальная энергия в поле сил ($\boldsymbol{F}$) интегралом

$$E_{пот} = \int \boldsymbol{F}d\boldsymbol{r}. \tag{8.2}$$

Постоянная интегрирования здесь определяется началом отсчета потенциальной энергии.

Если ввести число частиц в единице объема

$$n = dN/dV, \tag{8.3}$$

то для распределения Больцмана получаем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_{пот}}{kT}\right). \tag{8.4}$$

Видно, что n_0 — число частиц в единице объема на уровне, от которого отсчитывается потенциальная энергия.

Вывести (8.4) можно, например, из условия гидростатического равновесия рассматриваемой среды в поле тяжести. Считаем, что на высоте y давление в жидкости или газе (плотности ρ) равно p_1, а на высоте $y + dy$ давление равно $p_2 = p_1 + dp$. В случае равновесия в поле тяжести (g)

$$dp = -\rho g dy. \tag{8.5}$$

Для идеального газа с массой молекулы m имеем $\rho = mn$, $p = nkT$, $E_{пот} = mgy$. Отсюда можно получить (8.4) и изменение давления в изотермической атмосфере по высоте

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right). \qquad (8.6)$$

Такая же зависимость для изменения плотности с высотой.

Эти соотношения позволяют вычислить **массу атмосферы**, интегрируя плотность по объему от поверхности Земли до бесконечности. Оценить массу атмосферы (№ 8.1) можно и не пользуясь (8.6), а по известному атмосферному давлению на поверхности Земли, учитывая, что атмосфера — тонкий слой вблизи поверхности ($R \approx 6400$ км), а над каждым квадратным сантиметром находится один килограмм воздуха (давление атмосферы в среднем). Поэтому масса атмосферы

$$m = 4\pi R^2 \frac{p_0}{g} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ кг}.$$

Отметим, что если бы плотность была постоянной и равной плотности на поверхности Земли, то 1 кг набрался бы на 8 км. Эту величину считают характерным параметром атмосферы. Она близка к размеру тропосферы.

Так как напряженность поля тяготения на поверхности Земли (массу ее обозначим M) равна $g = \gamma M/R^2$, то **отношение массы атмосферы к массе Земли** (№ 8.2)

$$\frac{m}{M} = 4\pi\gamma \frac{p_0}{g^2}.$$

Для оценки максимальной величины радиусом R газового облака массой M при температуре T, при котором оно будет сжиматься под действием гравитационных сил, надо сравнить потенциальную энергию частицы на границе облака с кинетической энергией теплового движения (№ 8.41). Облако сжимается, если тепловая энергия меньше потенциальной энергии

$$(3/2)kT < \gamma mM/R.$$

В качестве частицы с наименьшей массой можно взять молекулу водорода.

В поле тяжести Земли соотношение (8.4) дает

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right). \qquad (8.7)$$

Здесь m — масса молекулы.

Число молекул (N) в слое единичной площади толщиной от $h_1 = a$ до $h_2 = b$ определяется интегралом

$$N = \int_a^b n dy.$$

Этим интегралом можно воспользоваться, чтобы сравнить число молекул в двух слоях (№ 8.9). Например, в слое вблизи поверхности Земли толщиной 10 см молекул почти в 10 раз больше, чем в километровом слое на высоте 100 км.

Полное число молекул в атмосфере, которую для Земли можно считать тонким слоем, т. е. пренебречь увеличением площади слоев с высотой, равно

$$N = 4\pi R_З^2 \int_0^\infty n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right) dy = 4\pi R_З^2 \frac{p_0}{mg} = e^{102}.$$

Если интересоваться компонентой скорости, параллельной поверхности Земли ($v_\parallel$), то надо иметь в виду, что максвелловское распределение по модулю этой компоненты скорости является двумерным. В таком случае доля молекул, превышающих некоторое значение $v_{\parallel x} = v$,

$$\frac{n}{N} = \frac{\int_v^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv} = \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Чтобы нашлась только одна молекула ($n = 1$, $N = e^{102}$), горизонтальная компонента должна превышать $v = (204kT/m)^{1/2}$ (№ 8.20).

Если газ находится в высоком цилиндрическом сосуде, то при изменении температуры меняется распределение и n_0, а общее число частиц остается постоянным

$$N = \int_0^\infty n_{01} \exp\left(-\frac{mgy}{kT_1}\right) dy = \int_0^\infty n_{02} \exp\left(-\frac{mgy}{kT_2}\right) dy.$$

Отсюда после интегрирования $n_{01} T_1 = n_{02} T_2$.

Оказывается, на некоторой высоте концентрация газа не меняется при изменении температуры. Для определения этой высоты при $T_2/T_1 = n_{01}/n_{02} = \alpha$ (№ 8.53) из (8.7) получаем

$$n_{01} \exp\left(-\frac{mgy}{kT_1}\right) = n_{02} \exp\left(-\frac{mgy}{kT_2}\right).$$

И, следовательно,

$$y = \frac{kT_1 \alpha \ln \alpha}{mg(\alpha - 1)}.$$

Рассмотрим вертикальный цилиндрический сосуд бесконечной высоты с площадью основания S, находящийся в однородном гравитационном поле. В начальный момент из этого сосуда, в котором был один моль идеального газа, через малое (по сравнению с длиной побега молекул) отверстие площади σ, находяшееся на высоте h от дна сосуда, газ начинает вытекать в вакуум. Считая температуру газа T постоянной, найдем, как меняется давление p_0 на дно сосуда (№ 8.37). Для начального давления на дно p_{00}, когда в сосуде один моль, из (8.7) получаем $p_{00} = mgN_A/S$. Учитывая связь числа частиц в единице объема на высоте h и на дне

$$n_h = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

записываем уравнение для изменения числа частиц в сосуде

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\sigma \langle v \rangle n_0}{4} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$

Используя связь $p_0 = mgN/S$ и $p_0 = n_0 kT$ и разделяя переменные, имеем

$$\frac{dp_0}{p_0} = -mg \langle v \rangle \frac{\sigma}{S} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \frac{dt}{4kT}.$$

Отсюда находим

$$p_0 = p_{00} \exp\left\{-mg \langle v \rangle \frac{\sigma}{S} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \frac{t}{4kT}\right\}.$$

Так как число частиц в единице объема (концентрация) в атмосфере зависит от массы молекул, то при отсутствии существенного перемешивания, которое происходит только на небольших высотах (и сохраняет отношение концентраций), доли разных составляющих воздуха будут меняться. Найдем, например, изменение концентрации ^{40}Ar, которая вблизи поверхности Земли составляет α, на высоте, где давление воздуха падает в β раз, если бы атмосфера была равновесной и изотермической (№ 8.10). Формулу (8.7) можно переписать в виде

$$\frac{n}{n_0} = \frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\mu g y}{RT}\right). \qquad (8.8)$$

Обозначим молекулярный вес воздуха μ, аргона μ_{Ar}. Используя (8.8) для изменения концентрации молекул воздуха и аргона, для получения относительной концентрации делим одно на другое:

$$\frac{n_{Ar}}{n} = \frac{p_{Ar}}{p} = \frac{p_{Ar0}}{p_0}\exp\left(-\frac{(\mu_{Ar}-\mu)gy}{RT}\right) = \alpha\beta^{(\mu_{Ar}-\mu)/\mu}.$$

Рассмотрим некоторую планету, на поверхности которой сила тяжести равна земной, но атмосфера состоит только из гелия (He) и азота (N_2) в соотношении по числу молекул 7 к 1. Считаем слой атмосферы малым по сравнению с радиусом планеты. Тогда масса газа на единицу площади поверхности определяется интегралом

$$m = \int_0^{\infty}\rho dy = \int_0^{\infty}\rho_0\exp\left(-\frac{\mu gy}{RT}\right)dy = \frac{\rho_0 RT}{\mu g}.$$

Число молей (число частиц, деленное на число Авогадро) гелия и азота в атмосфере относятся так же, как число частиц (7/1). Используя соотношение между молекулярными весами (гелия $\mu_1 = 4$ и азота $\mu_2 = 28$), получаем, что массы гелия и азота в атмосфере одинаковы. Тогда, как следует из предыдущего соотношения, одинаковыми будут и отношения ρ_0/μ, т. е. число молей в единице объема у поверхности планеты, которое обозначим ν. Для вычисления, например, скорости звука у поверхности планеты (№ 8.11) надо вычислить теплоемкости и молекулярный вес смеси газов

$$c_{зв} = \left[\frac{\left(\nu C_{p_1} + \nu C_{p_2}\right)(\nu + \nu)RT}{\left(\nu C_{V_1} + \nu C_{V_2}\right)\left(\nu\mu_1 + \nu\mu_2\right)}\right]^{1/2}.$$

На частицы, находящиеся в жидкости, действует сила Архимеда, приводящая как бы к уменьшению массы частиц. Для шарообразных частиц радиусом r и плотностью $\rho_ч$ в жидкости плотностью $\rho_ж$ эффективная масса $m = (\rho_ч - \rho_ж)(4/3)\pi r^3$. По измерению отношения числа частиц α на уровнях, отстоящих на h, можно, используя (8.7), вычислить число Авогадро (№ 8.12, 8.13)

$$N_A = \frac{RT}{mgh}\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right).$$

Пользуясь формулой Больцмана (8.1) или (8.4), можно найти (№ 8.5) **среднюю потенциальную энергию** $\langle E_{пот}\rangle$ **молекулы газа в земной атмосфере**, считая ее изотермической (с температурой T), а поле тяжести g постоянным (однородным).

Число молекул на единицу поверхности Земли из (8.1)

$$N = A\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy. \qquad (8.9)$$

Потенциальная энергия всех этих молекул

$$E_{\text{пот полн}} = Amg\int_0^\infty y\exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy. \qquad (8.10)$$

Для получения среднего значения потенциальной энергии надо разделить (8.10) на (8.9). Удобно использовать обозначение

$$x = \frac{mgy}{kT}. \qquad (8.11)$$

Таким образом,

$$E_{\text{пот}} = \frac{kT\int_0^\infty xe^{-x}dx}{\int_0^\infty e^{-x}dx} = \frac{kT\left(-xe^{-x}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x}dx\right)}{\int_0^\infty e^{-x}dx} = kT.$$

Полная энергия N молекул представляет сумму потенциальной и кинетической (внутренней) энергий идеального газа

$$E = \frac{N}{N_A}C_V T + NkT = \frac{N}{N_A}(C_V + R)T = C_p T.$$

Здесь C_V и C_p — молярные теплоемкости соответственно при постоянном объеме и температуре; N_A — число Авогадро.

Отсюда теплоемкость идеального газа в поле тяжести равна C_p. Хотя объем газа при нагревании увеличивается и слои поднимаются, но над каждым слоем количество газа, а значит, и его вес и давление, которое он оказывает на слой, не изменяются.

Рассмотрим два одинаковых бесконечно высоких сосуда, помещенных в однородное гравитационное поле, в одном из которых находится один моль гелия при температуре T_1, а в другом моль азота при температуре T_2. Если сосуды у основания соединить трубкой, через которую передается только кинетическая энергия (выравнивание температуры), а диффузии газов не происходит, то через достаточно длительный промежуток времени установится одинаковая температура T. Предполагая термоизоляцию сосудов, найдем

13-3885

эту температуру (№ 8.17). В поле тяжести теплоемкость идеального газа равна C_p, которая для моля одноатомного газа

$$C_{p_1} = \frac{5}{2}R,$$

а для моля двухатомного газа

$$C_{p_2} = \frac{7}{2}R.$$

Поэтому

$$T = \frac{C_{p_1}T_1 + C_{p_2}T_2}{C_{p_1} + C_{p_2}}.$$

Равновесие в поле тяжести можно рассмотреть и для газа, заполняющего **замкнутый** (конечных размеров) сосуд. Например, идеальный газ находится в теплоизолированном герметическом цилиндрическом сосуде высотой H, подвешенном в поле тяжести. Температура газа в сосуде везде одинакова и равна T. Для нахождения **средней потенциальной энергии** молекул газа (№ 8.6) можно воспользоваться приведенными выше формулами (8.9) и (8.10) с конечным верхним пределом в интегралах

$$N = A\int_0^H \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy = A\frac{kT}{mg}\left(1 - e^{-mgH/kT}\right),$$

$$E_{\text{пот}} = Amg\int_0^H y\exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy = A\frac{(kT)^2}{mg}\left[1 - e^{-mgH/kT} - \left(-\frac{mgH}{kT}\right)e^{-mgH/kT}\right].$$

Вводя обозначение $\alpha = mgH/(kT)$, получаем

$$\langle E_{\text{пот}}\rangle = \frac{E_{\text{пот}}}{N} = kT\left(\frac{1 - (1+\alpha)e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}}\right). \qquad (8.12)$$

При пережигании нити, на которой подвешен сосуд, происходит **свободное падение** газа (№ 8.4). В состоянии невесомости плотность газа выравнивается (меняется распределение числа молекул вдоль оси цилиндра). Но полная кинетическая энергия молекул газа, определяющая его температуру, не меняется.

В случае $\alpha \ll 1$ (№ 8.7) из уравнения (8.12) получаем

$$\langle E_{\text{пот}}\rangle \approx \frac{1}{2}kT\alpha\left(1 - \frac{\alpha}{6}\right).$$

Если в нижней половине цилиндрического теплоизолированного сосуда высотой H, отгороженной от вакуумированной верхней половины перегородкой, находится идеальный газ (1 моль с молярной массой μ) при температуре T_0, то после удаления перегородки газ заполняет весь сосуд. Для определения установившейся температуры T имеем сохранение кинетической и потенциальной энергии (для которой используем предыдущую формулу, считая $\mu gH/RT_0 \ll 1$)

$$C_V T_0 + \frac{1}{2}\mu g \frac{H}{2}\left(1 - \frac{mgH}{12kT_0}\right) = C_V T + \frac{1}{2}\mu gH\left(1 - \frac{mgH}{6kT_0}\right).$$

В разложении потенциальной энергии пренебрегаем различием между T и T_0.

Отсюда находим изменение температуры (№ 8.16):

$$T \approx T_0\left(1 - \frac{\mu gH}{4C_V T_0} + \frac{(\mu gH)^2}{16C_V RT_0^2}\right).$$

Из (8.12) в приближении $\alpha \ll 1$ на одну молекулу теплоемкость

$$\frac{d\langle E_{\text{пот}}\rangle}{dT} = \frac{1}{12}k\left(\frac{\mu gH}{kT}\right)^2.$$

Для одного моля эту добавку надо умножить на число Авогадро. Тогда полная теплоемкость одного моля с учетом внутренней энергии будет равна

$$C = C_V + \frac{R}{12}\left(\frac{\mu gH}{kT}\right)^2.$$

Если сосуд в виде сферы радиусом r (рис. 8.1), наполненный идеальным газом, расположен в области однородного поля тяжести с ускорением свободного падения g, то число частиц в слое толщины dy (ось y идет от нижней точки сферы в направлении, противоположном направлению силы тяжести) описывается формулой $dN(y) = nSdy$. Здесь n определяется (8.7), а

$$S = \pi[r^2 - (r - y)^2] = \pi y(2r - y).$$

Поэтому

$$dN = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)\pi y(2r - y)dy = n_0 \pi f(y)dy.$$

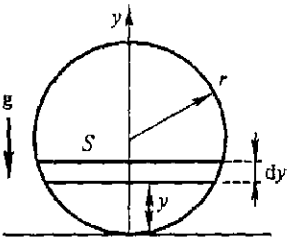

Рис. 8.1

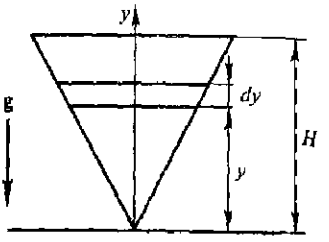

Рис. 8.2

Наиболее вероятное положение молекул (их наибольшее число) определяется экстремумом f ($df/dy = 0$), откуда

$$\frac{mg}{kT} = \frac{2(r-y)}{y(2r-y)}.$$

Отсюда, в частности, можно найти, при какой температуре наиболее вероятное положение будет при $y = r/2$ (№ 8.14). Получаем

$$T = \frac{3}{4}\frac{mgr}{k}.$$

Аналогичные вычисления можно провести, например, для конического сосуда (рис. 8.2). Обозначая радиус конуса на высоте H буквой r, для площади слоя на высоте y получаем

$$S = \pi(r/H)^2 y^2.$$

Для числа молекул в слое толщиной dy на высоте y имеем

$$dN = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)\pi\left(\frac{r}{H}\right)^2 y^2 dy = n_0\pi\left(\frac{r}{H}\right)^2 F(y)\,dy.$$

Наиболее вероятное положение молекул (их наибольшее число) определяется экстремумом F ($dF/dy = 0$), откуда

$$\frac{mg}{kT} = \frac{2}{y}.$$

Отсюда следует, например, что экстремум будет находиться на высоте $H/2$ при температуре

$$T = \frac{1}{4}\frac{mgH}{k}$$

(№ 8.15).

Через отверстие площади S, малое по сравнению с длиной пробега молекул в газе, поток молекул массой m за время Δt в вакуум переносит массу (№ 8.21)

$$M = \frac{1}{4} mn\langle v\rangle S\Delta t = pS\Delta t\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}.$$

При этом на каждую вылетевшую в вакуум молекулу приходится поступательная энергия $2kT_0$ и для двухатомных еще kT_0 на вращательные. Температура вылетевших молекул после установления равновесия по пяти степеням свободы определяется соотношением

$$\frac{5}{2}kT = 2kT_0 + kT_0.$$

Рассмотрим два одинаковых цилиндрических сосуда, расположенных рядом вертикально в поле тяжести и заполненных двумя разными идеальными одноатомными газами с молярными массами соответственно μ_1 и $\mu_2 < \mu_1$. Давление в верхней части обоих сосудов одинаково и равно p_0, температура одинакова везде и равна T. На расстоянии h от верхних крышек сосудов в некоторый момент на общей стенке открывается отверстие площадью S (с линейным размером меньше длины свободного пробега молекул). Найдем величину и направление потока энергии q между сосудами, предполагая, что $\mu gh \ll RT$ (№ 8.36). Так как каждая молекула через малое отверстие выносит энергию $2kT$, то для потока энергии, например, из первого сосуда получаем

$$q_1 = 2kTSn_1\frac{\langle v_1\rangle}{4}.$$

Введем обозначение

$$v_1 = \left(\frac{RT}{\mu_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{kT}{m_1}\right)^{1/2}.$$

Тогда

$$\langle v_1\rangle = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} v_1.$$

Из (8.7) или (8.8) получаем

$$n_1kT = p_0\exp\left(\frac{m_1gh}{kT}\right) \approx p_0\left(1+\frac{m_1gh}{kT}\right) = p_0\left(1+\frac{gh}{v_1^2}\right).$$

Отсюда

$$q_1 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} v_1 S p_0 \left(1 + \frac{gh}{v_1^2}\right) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} S p_0 \left(v_1 + \frac{gh}{v_1}\right).$$

Второй член в скобках по условию много меньше 1, поэтому поток больше со стороны меньшего μ. Таким образом,

$$q = q_2 - q_1 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} S p_0 \left[v_2 - v_1 + gh\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)\right].$$

Аналогично введенному для v_1 использовано обозначение

$$v_2 = \left(\frac{RT}{\mu_2}\right)^{1/2}.$$

В двух подобных сосудах может находиться вода, которая в одном сосуде доходит до уровня отверстия, а в другом на H ниже отверстия. Давление и соответственно число частиц в единице объема у поверхности жидкости одинаковы и соответствуют насыщенному пару. Параметры у отверстия определяются (8.8). Это позволяет определять изменение уровня воды в сосудах (№ 8.22).

При движении ракеты с ускорением a в кабине, которая представляет цилиндр (ось в направлении движения) высотой h, наполненный воздухом (идеальный газ с молекулярным весом μ при температуре T_0), устанавливается неоднородное распределение молекул газа, как в поле тяготения с напряженностью поля a. Считая

$$\frac{\mu a h}{R T_0} \ll 1$$

и предполагая кабину теплоизолированной, найдем, как изменяются температура и энтропия воздуха в кабине после выключения двигателя (№ 8.19). Рассмотрим два как бы предельных случая перехода неравномерного распределения молекул к равномерному (при отсутствии поля тяготения):

1) двигатель выключается медленно, так что процессы идут квазистатически;

2) двигатель выключается мгновенно, так что распределение концентрации газа в кабине не успевает измениться.

В первом случае газ совершает работу против сил инерции. Работа, связанная с перемещением газа при бесконечно малом изменении ускорения Δa:

$$\Delta A = -\sum_i F_i \Delta x_i = \sum_i m_i a \Delta x_i = Ma\Delta X = Ma\frac{\Delta X}{da}\Delta a. \qquad (8.13)$$

Здесь суммирование по i распространяется на все элементы объема, m_i — их массы, Δx_i — их перемещения, $X(a)$ — координата центра тяжести газа, M — его полная масса.

Если воспользоваться (8.7) и обозначить массу молекулы m, площадь кабины S и полное число молекул N, то для определения координаты центра масс получаем уравнение

$$mNShX = \int_0^h mSdyn_0 \exp\left(\frac{may}{kT_0}\right)y.$$

Используя, что

$$Nh = \int_0^h n_0 \exp\left(-\frac{may}{kT_0}\right)dy,$$

и вводя обозначение

$$y_0 = \frac{kT_0}{ma},$$

находим

$$X = \int_0^h y \exp\left(-\frac{y}{y_0}\right)\frac{dy}{y_0\left[1-\exp\left(-h/y_0\right)\right]}.$$

Интегрируя и разлагая в ряд при

$$\frac{\mu ah}{RT_0} \ll 1,$$

получаем

$$X = \frac{h}{2}\left(1-\frac{\mu ah}{6RT_0}\right). \tag{8.14}$$

Из (8.14) имеем

$$\frac{dX}{da} = -\frac{h^2\mu}{12RT_0}.$$

Подставляя это выражение в (8.13), находим полную работу

$$A = \frac{M\mu h^2 a^2}{24RT_0}.$$

В условиях теплоизоляции

$$\nu C_V(T_1 - T_0) + A = 0,$$

откуда

$$T_1 - T_0 = -\frac{1}{24}\frac{RT_0}{C_V}\left(\frac{\mu ah}{RT_0}\right)^2.$$

Так как процесс протекает обратимо, энтропия неизменна.

Во втором варианте, при быстром изменении ускорения, газ не успевает переместиться и поэтому не совершает работу под действием сил инерции. В отсутствие работы и при теплоизоляции внутренняя энергия и, следовательно, температура не меняются. Изменение энтропии связано с изменением молярных объемов на разных уровнях. Его вычисляем по формуле для энтропии идеального газа в изотермическом процессе. В данном случае проще воспользоваться тем, что в первом и втором вариантах начальные состояния одинаковые, а конечные различаются температурой. Чтобы перейти от конечного первого к конечному второму, надо подвести тепло, которое и определит изменение энтропии и одновременно выражается через работу в первом варианте:

$$S_2 - S_0 = \nu C\frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{1}{24}\frac{MR}{\mu}\left(\frac{\mu ah}{RT_0}\right)^2.$$

Аналогичным образом можно найти изменение энтропии при раскручивании газа в цилиндрическом сосуде радиусом a (вокруг оси симметрии) до угловой скорости ω (№ 8.34). Ниже приведена формула (8.15) для энергии в центробежном поле, которую надо использовать вместо гравитационной или инерциальной. В итоге для изменения энтропии имеем

$$\Delta S = -\frac{1}{24}R\left(\frac{\mu\omega^2 a^2}{2RT}\right)^2.$$

Условие малости угловой скорости

$$\omega a \ll \left(\frac{RT}{\mu}\right)^{1/2}$$

нужно, чтобы воспользоваться разложением, подобным (8.14).

Так как после выравнивания плотности координата центра масс равна $h/2$, то изменение положения центра масс газа (№ 8.18) в ракете в обоих вариантах, как это следует из (8.14), будет

$$\Delta X = -\frac{\mu a h^2}{12RT_0}.$$

Если в сосуде высотой h находится смесь двух идеальных газов, состоящая из N_1 и N_2 частиц с массами m_1 и m_2 соответственно, то для определения координаты центра масс смеси ($y_ц$) при температуре T (№ 8.8), используя (8.7), получаем уравнение

$$(m_1 N_1 + m_2 N_2) y_ц = \int_0^h y\left(m_1 n_{01} e^{-m_1 gy/kT} + m_2 n_{02} e^{-m_2 gy/kT}\right) dy.$$

Здесь надо воспользоваться связью

$$N_i = \int_0^h n_{0i} e^{-m_i gy/kT} dy = n_{0i} kT \frac{1 - e^{-m_i gy/kT}}{mg}.$$

Для поля, в котором потенциальная энергия молекул идеального газа $E(y) = ay^2$ (при $a > 0$), также применяем распределение Больцмана, чтобы найти $\langle E \rangle$. Из (8.1) для площади S получаем число частиц, используя здесь и далее (7.14):

$$N_0 = A\int_0^\infty \exp\left(-\frac{E_{пот}}{kT}\right) dV = AS\int_0^\infty \exp\left(-\frac{ay^2}{kT}\right) dy = AS\left(\frac{\pi kT}{2a}\right)^{1/2}.$$

Для полной энергии имеем

$$E_п = AS\int_0^\infty ay^2 \exp\left(-\frac{ay^2}{kT}\right) dy = AS\frac{1}{4}kT\left(\frac{\pi kT}{a}\right)^{1/2}.$$

Таким образом, средняя потенциальная энергия (№ 8.38)

$$\langle E \rangle = \frac{E_п}{N_0} = \frac{kT}{2}.$$

В центрифуге радиусом R, вращающейся с угловой скоростью ω, центробежная сила на расстоянии r от оси, действующая на частицу массой m, равна $F = m\omega^2 r$. Потенциальная энергия, связанная с этой силой,

$$E = -\int_R^r m\omega^2 r dr = \frac{1}{2}m\omega^2\left(R^2 - r^2\right). \qquad (8.15)$$

Из-за теплового движения молекулы не лежат на боковой поверхности цилиндра, а находятся в объеме в соответствии с распределением Больцмана (8.4). Таким образом, распределение числа частиц в единице объема по расстоянию от оси вращения r

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{m\omega^2\left(R^2 - r^2\right)}{2kT}\right]. \qquad (8.16)$$

Здесь n_0 — число частиц в единице объема на периферии ($r = R$). На оси вращения

$$n_1 = n_0 \exp\left[-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right].$$

Отсюда можно найти относительное изменение числа частиц

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{n_0 - n_1}{n_0}.$$

Это же выражение для относительного изменения плотности (№ 8.27)

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{n_0 - n_1}{n_0} = 1 - \exp\left(-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right).$$

Если в центрифуге находится смесь двух газов с массами молекул m_1 и m_2 и на оси концентрация их поддерживается постоянной, то для отношения концентраций на периферии центрифуги при разных температурах получаем (№ 7.47)

$$\frac{a(T_2)}{a(T_1)} = \exp\left[\frac{(m_1 - m_2)(T_1 - T_2)\omega^2 r^2}{2T_1T_2k}\right].$$

Из (8.16) находим число частиц на единицу длины цилиндра

$$N = \int_0^R n_0 \exp\left[-\frac{m\omega^2\left(R^2 - r^2\right)}{2kT}\right]2\pi r dr =$$
$$= \pi n_1 \int_0^R \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right)2r dr = \pi n_1 \frac{2kT}{m\omega^2}\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1\right)\right]. \qquad (8.17)$$

Предполагая малыми изменения плотности в разных частях сосуда и используя разложение в ряд Тейлора, получаем

$$N = n_1 \pi R^2 \left(1 + \frac{m\omega^2 R^2}{4kT}\right). \qquad (8.18)$$

Умножая это выражение на массу частицы, получаем зависимость общей массы (на единицу длины цилиндра) от плотности на оси вращения. Плотность после прекращения вращения (№ 8.26) можно найти, разделив массу на площадь основания цилиндра.

Если в цилиндре содержался, например, водяной пар при давлении p_0, близком к давлению насыщения $p_{пн}$, то при вращении цилиндра давление пара повышается и, когда достигает давления насыщения, начинается процесс превращения пара в жидкость. Из (8.16) получаем связь давления на стенке $p_{ст} = p_{пн}$ и давления на оси вращения $p_{оси} \approx p_0$ для этого момента

$$p_{пн} = p_0 \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right).$$

Отсюда можно найти необходимую для начала превращения угловую скорость (№ 8.33).

Найдем, насколько возрастет теплоемкость вращающегося газа по сравнению с теплоемкостью неподвижного газа (№ 8.25). Используя (8.16) и (8.15) для средней (на молекулу) потенциальной энергии, получаем

$$\langle E\rangle = \frac{\int\limits_0^R \frac{1}{2} m\omega^2 \left(R^2 - r^2\right) n_0 \exp\left[-\frac{m\omega^2\left(R^2 - r^2\right)}{2kT}\right] 2\pi r dr}{\int\limits_0^R n_0 \exp\left[-\frac{m\omega^2\left(R^2 - r^2\right)}{2kT}\right] 2\pi r dr}.$$

Вводя обозначения

$$y = \frac{m\omega^2\left(R^2 - r^2\right)}{2kT} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{m\omega^2 R^2}{2kT},$$

имеем

$$\langle E\rangle = \frac{kT\int\limits_\beta^0 y e^{-y} dy}{\int\limits_\beta^0 e^{-y} dy} = kT\frac{\beta e^{-\beta} - 1 + e^{-\beta}}{e^{-\beta} - 1}.$$

Предполагая малость β по сравнению с единицей и разлагая в ряды Тейлора (до четвертого порядка малости), получаем

$$\langle E\rangle = kT\left(\frac{\beta}{2} - \frac{\beta^2}{12}\right) = \frac{m\omega^2 R^2}{4} - \frac{\left(m\omega^2 R^2\right)^2}{48kT}. \qquad (8.19)$$

Для увеличения теплоемкости (на одну молекулу) за счет вращения находим

$$\frac{d\langle E\rangle}{dt} = \frac{1}{48}\left(\frac{m\omega^2 R^2}{kT}\right)^2 k.$$

Умножая эту величину на число Авогадро, получаем добавку на моль газа.

Если пренебрегать изменением плотности по радиусу, т. е. экспоненту заменить единицей, то в (8.19) остается только первый член и добавка в теплоемкость отсутствует. В таком случае после остановки первоначально закрученного газа, находящегося в теплоизолированном сосуде, увеличение его температуры, при пренебрежении теплоемкостью сосуда, получаем из условия

$$C_V \Delta T = \frac{\mu\omega^2 R^2}{4},$$

а изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{\mu\omega^2 R^2}{4T}.$$

Здесь T — начальная температура, которая мало меняется (№ 8.32).

Зная массу частиц и их распределение по радиусу, можно найти, например, момент инерции одного моля идеального газа, помещенного в цилиндрический сосуд радиусом R и высотой h, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω (№ 8.35). Из (8.1) для числа частиц в кольцевом слое радиусом r имеем

$$dN = A\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right)2\pi rhdr. \tag{8.20}$$

Интегрируя по радиусу, получаем

$$N = A\pi h\left(\frac{2kT}{m\omega^2}\right)\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right)-1\right]. \tag{8.21}$$

В данном случае (для моля) это число Авогадро.

Используя (8.21), для момента инерции газа находим

$$dI = mr^2 dN = mA\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right)2\pi r^3 hdr. \tag{8.22}$$

Интегрируя по радиусу и разделив на (8.21), имеем

$$\frac{I}{mR^2N}=\left[1-\exp\left(-\frac{m\omega^2R^2}{2kT}\right)^{-1}\right]-\frac{2kT}{m\omega^2R^2}.$$

При стремлении температуры к бесконечности экспоненты в (8.20) и (8.22) превращаются в единицы. Поэтому

$$\frac{I}{mN}=\frac{\int\limits_0^R r^3dr}{\int\limits_0^R rdr}=\frac{R^2}{2}.$$

Получается, как для твердого цилиндра *постоянной плотности*. При нулевой температуре (отсутствии теплового движения) все молекулы лежат на боковой поверхности, и момент инерции такой же, как для полого твердого цилиндра.

Заполненный идеальным газом с молекулярным весом μ и температурой T сосуд в виде трубки, запаянной с обоих концов, вращается с постоянной угловой скоростью ω в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси, проходящей через трубку на расстояниях l_1 и l_2 от его концов. Найдем, при какой угловой скорости отношение давлений на концах трубки равно α (№ 8.29).

Так как при равновесии давление на оси вращения, определяемое через давления на концах трубки по (8.7), должно быть одно и то же, то

$$p_{01}\exp\left(-\frac{\mu\omega^2l_1^2}{2RT}\right)=p_{02}\exp\left(-\frac{\mu\omega^2l_2^2}{2RT}\right).$$

Отсюда

$$\omega^2=\frac{2RT\ln\alpha}{\mu\left(l_1^2-l_2^2\right)}.$$

В сосуде в виде цилиндра длиной l и площадью основания S, вращающемся в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси, проходящей через конец цилиндра, поршень массой M разделяет сосуд на две части. В ближней к оси вращения части сосуда — вакуум, в дальней находится идеальный газ с молярной массой μ. Найдем распределение давления в газе, если поршень установился на середине цилиндра, а температура газа T (№ 8.30). Из (8.16) получаем

$$p(r)=p_0\exp\left[-\frac{\mu\omega^2\left(l^2-r^2\right)}{2RT}\right].$$

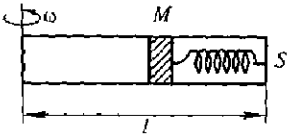

Рис. 8.3

Здесь p_0 — давление на дальнем от оси вращения конце цилиндра. Чтобы найти его, воспользуемся условием равновесия поршня

$$M\omega^2\frac{l}{2} = p\frac{l}{2}S = p_0\exp\left[-\frac{\mu\omega^2\left(l^2 - l^2/4\right)}{2RT}\right]S.$$

Отсюда находим p_0 и подставляем в предыдущее соотношение.

Если поршень в описанном выше цилиндре удерживается пружиной, как показано на рис. 8.3, а газ заполняет ближнюю к оси вращения часть цилиндра, то в случае равновесия поршня на расстоянии $3l/4$ от оси вращения получаем условие

$$M\omega^2\frac{3l}{4} = \chi\frac{3l}{4} - p_п S.$$

Здесь жесткость пружины χ, длина в ненапряженном состоянии l. Жесткость задается тем, что при отсутствии вращения давление газа p_0, а поршень находится на середине цилиндра (№ 8.31). В таком случае

$$p_п = \frac{3}{2}p_0 - M\omega^2\frac{3l}{4S}.$$

Этот результат подставляем в соотношение, получаемое из (8.16):

$$p(r) = p_п\exp\left[-\frac{\mu\omega^2\left(9l^2/16 - r^2\right)}{2RT}\right].$$

Плотность жидкости, раскручиваемой в центрифуге, практически постоянна по радиусу, но если в жидкости находятся частицы типа броуновских, то их число в единице объема определяется распределением Больцмана (8.16). При этом надо учесть силу Архимеда, которая направлена против центробежной силы. Получается, что масса частицы $m_ч$ уменьшается на массу растворителя (жидкости) $m_ж$ в объеме частицы, т. е. в распределение будет входить

$$m = m_ч - m_ж = m_ч\left(1 - \frac{\rho_ж}{\rho_ч}\right) = \frac{\mu}{N_A}\frac{\rho_ч - \rho_ж}{\rho_ч}. \qquad (8.23)$$

Если измерено отношение концентраций (α), например, коллоидных частиц на двух известных расстояниях (r_1 и r_2) от оси вращения, то можно найти молекулярный вес коллоидных частиц (№ 8.24):

$$\mu = mN_A = 2RT\rho_ч\frac{\ln\alpha}{\omega^2\left(r_2^2 - r_1^2\right)\left(\rho_ч - \rho_ж\right)}.$$

В качестве частиц можно рассмотреть молекулы белка в растворе (№ 8.28). Допустим известно, что на некотором расстоянии от оси вращения центрифуги напряженность центробежных сил $\omega^2 r = G$, а относительный градиент концентрации

$$\beta = \frac{1}{n}\frac{dn}{dr}.$$

Используя (8.16) и (8.23), получаем для молекулярной массы белка

$$\mu = m\beta\frac{RT}{2G} = \rho_ч\beta\frac{RT}{(\rho_ч - \rho_ж)G}.$$

Распределение частиц по радиусу из (8.16) и (8.23)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu}{N_A}\frac{\rho_ч - \rho_ж}{\rho_ч}\omega^2\frac{R^2 - r^2}{2kT}\right). \qquad (8.24)$$

Общее число частиц

$$N = \int_0^R n2\pi r dr.$$

Чтобы найти расстояние, на котором число частиц в единице объема равно числу частиц в единице объема в отсутствие вращения (№ 8.55), выражение (8.24) приравниваем $\frac{N}{\pi R^2}$.

Для распределения коллоидных частиц в поле тяжести, учитывая (8.23) и (8.7), можно написать

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

В цилиндрическом сосуде с площадью основания S и высотой H число частиц

$$N = S\int_0^H n dy = Sn_0\int_0^H \exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy.$$

Если эту величину разделить на объем сосуда, то получим число частиц в единице объема при равномерном их распределении, например в результате размешивания. Используя распределение (8.7), можно найти, на каком уровне число частиц в единице объема будет равно величине при равномерном размешивании (№ 8.54).

Если на газ, находящийся во вращающемся цилиндрическом сосуде, действует еще и сила тяжести, параллельная оси цилиндра, то распределение числа частиц в объеме колец толщиной dr, радиусом r и высотой dy на высоте y определяется из (8.7) и (8.16):

$$ddn = B\exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy\exp\left(-m\omega^2\frac{R^2-r^2}{2kT}\right)2\pi r dr.$$

Интегрируя по y от 0 до H и по r от 0 до R, находим общее число частиц

$$N = B\pi\frac{kT}{mg}\exp\left(-m\omega^2\frac{R^2}{2kT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)\right]\frac{2kT}{m\omega^2}\left[\exp\left(m\omega^2\frac{R^2}{2kT}\right)-1\right].$$

Подставляя в предыдущую формулу, находим распределение (№ 8.23):

$$ddn = Ng\left(\frac{m\omega}{kT}\right)^2\exp\left(-\frac{mgy}{kT}\right)dy\exp\left(m\omega^2\frac{r^2}{2kT}\right)\times$$
$$\times\frac{rdr}{\left[1-\exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)\right]\left[\exp\left(m\omega^2\frac{R^2}{2kT}\right)-1\right]}.$$

Молекулы, состоящие из нескольких атомов, кроме поступательной, обладают также вращательной энергией. Если вращательные степени свободы полностью возбуждены, то на каждую из них приходится энергия $kT/2$. При известных давлении p и объеме V газа и числе вращательных степеней свободы i для вращательной энергии получаем

$$E = \nu N_A\frac{kT}{2}i = \nu RT\frac{i}{2} = pV\frac{i}{2}.$$

Для двухатомных молекул (№ 8.48) число вращательных степеней свободы равно двум, для молекул, включающих более трех атомов (не лежащих на одной линии), число вращательных степеней свободы равно трем (№ 8.49).

Кинетическая энергия, включающая вращательную и поступательную, для моля двухатомных молекул (№ 8.47) равна

$$E = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}PV.$$

При адиабатическом сжатии газа в α раз возрастание температуры равно $T/T_0 = \alpha^{\gamma-1}$, где γ — показатель адиабаты. Для средней

кинетической вращательной энергии двухатомной молекулы (две вращательные степени свободы) получаем $\langle E\rangle = kT_0\alpha^{\gamma-1}$ (№ 8.50).

Если заданы массы атомов двухатомной молекулы (M) и расстояние между ними (r), то среднеквадратичную угловую скорость вращения молекулы можно оценить из равенства вращательной энергии тепловой $Mr^2\omega^2/4 = kT$ (№ 8.45, 8.46).

Распределение Больцмана применяется и для дискретных энергетических уровней в атомах и молекулах.

Вычислим среднюю энергию $\langle E\rangle$ моля одноатомного газа, состоящего из молекул, имеющих два дискретных уровня энергии с нулевой энергией и некоторой положительной E. Обозначим число состояний с энергией нижнего (нулевого) уровня n_1 и с энергией E (верхнего) n_2. Число всех состояний $n_1 + n_2$ равно числу всех молекул. Каждая молекула обладает кинетической энергией поступательного движения $(3/2)kT$, а еще каждая из n_2 молекул обладает дополнительной энергией возбуждения E. В таком случае на одну молекулу в среднем приходится энергия

$$\frac{3}{2}kT + E\frac{n_2}{n_1+n_2}.$$

Связь между числом молекул в возбужденном и невозбужденном (основном) состояниях определяется законом Больцмана (8.4)

$$n_2 = n_1\exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

(При $E = 0$ $n = n_1$). В одном моле газа число молекул равно числу Авогадро N_A. Поэтому для одного моля средняя энергия (№ 8.39)

$$\langle E\rangle = N_A\left[\frac{3}{2}kT + E\left(1+\exp\frac{E}{kT}\right)^{-1}\right]. \qquad (8.25)$$

Отсюда видно, что при $E \gg kT$, что соответствует очень низким температурам или высоким уровням энергии возбуждения, когда мало молекул в возбужденном состоянии, добавкой от энергии возбуждения можно пренебречь, так как она уменьшается по экспоненте, а первый член уменьшается по линейному закону. При этом молярная теплоемкость газа $(3/2)R$.

Для вычисления молярной теплоемкости (№ 8.56) дифференцируем (8.25) по T:

$$C_V = N_A\left\{\frac{3}{2}k + E\exp\left(\frac{E}{kT}\right)\frac{E}{kT^2}\left[1+\exp\left(\frac{E}{kT}\right)\right]^{-2}\right\}.$$

Вычислим температуру и построим зависимость энтропии моля системы (в частности, одноатомного газа), состоящей из частиц, имеющих два дискретных уровня энергии $-E_0$ и E_0, от разности между числом атомов (N_+) в состоянии с энергией E_0 и числом атомов (N_-) в состоянии с энергией $-E_0$, равной $\Delta N = N_+ - N_-$ (№ 8.58). Общее число атомов $N = N_+ + N_-$. Энергия всей системы $E = E_0 N_+ - E_0 N_- = E_0 \Delta N$. Для числа возможных состояний системы (статвеса) имеем

$$W = \frac{N!}{N_+!\,N_-!}. \tag{8.26}$$

При $N \gg 1$ можно воспользоваться формулой Стирлинга для факториала

$$N! = (2\pi N)^{1/2}\left(\frac{N}{e}\right)^N\left(1 + \frac{1}{12N} + \ldots\right) = \left(\frac{N}{e}\right)^N. \tag{8.27}$$

Для энтропии имеем

$$S = k\ln W = k\ln\left[\frac{1}{(N_+/N)^{N_+}(N_-/N)^{N_-}}\right] = -k\left[N_+\ln\frac{N_+}{N} + N_-\ln\frac{N_-}{N}\right] =$$
$$= k\left\{N\ln N - N_+\ln N_+ - N_-\ln N_-\right\}. \tag{8.28}$$

Так как

$$N_+ = \frac{N + \Delta N}{2} \quad \text{и} \quad N_- = \frac{N - \Delta N}{2},$$

то, вводя обозначение

$$x = \frac{\Delta N}{N} = \frac{E}{E_0 N}, \tag{8.29}$$

получаем

$$\frac{S}{kN} = \ln 2 - \frac{(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x)}{2}. \tag{8.30}$$

Используя термодинамическое соотношение между энтропией, внутренней энергией и температурой (5.10), находим

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{2}\frac{k}{E_0}\ln\frac{1-x}{1+x}. \tag{8.31}$$

На рис. 8.4 приведена зависимость (8.30). При изменении x от 0 до 1 энтропия убывает с увеличением внутренней энергии и абсо-

лютная температура отрицательна. Такого не может быть для обычных тел, внутренняя энергия которых обязательно включает кинетическую энергию молекул. Такое возможно для так называемых спиновых систем. Примером такой системы являются частицы, обладающие магнитным моментом и находящиеся в магнитном поле. Отрицательные температуры соответствуют инверсной заселенности, когда на верхнем энергетическом уровне частиц больше, чем на нижнем уровне. Это возможно при быстром изменении направления магнитного поля и малом влиянии теплового движения на ориентацию магнитных диполей. Оказывается, что лучше всего существование системы при отрицательных температурах в течение некоторого времени реализуется для магнитных моментов ядер при низких температурах.

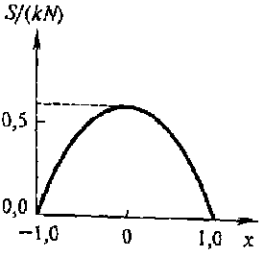

Рис. 8.4

Применим полученные формулы для системы не взаимодействующих друг с другом N электронов, помещенных в магнитное поле (№ 8.51). Разница в энергии для двух возможных ориентаций магнитных моментов электронов (по полю и против поля) равна $\Delta E = 2E_0$. Предполагаем, что электроны находятся в тепловом равновесии со средой, имеющей температуру T. Обозначим число электронов, магнитный момент которых направлен по полю (энергия взаимодействия равна нулю), N_1, а число электронов, магнитный момент которых направлен против поля (энергия взаимодействия равна ΔE), N_2. По закону Больцмана (8.4)

$$N_2 = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = N_1 e^{-y}.$$

Показатель для краткости обозначен y. Общее число электронов $N = N_1 + N_2 = N_1(1 + e^{-y})$. Отсюда

$$N_1 = \frac{N/2}{1 - y/2} \approx \frac{N}{2}\left(1 + \frac{y}{2}\right), \quad N_2 = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{y}{2}\right).$$

При $y \ll 1$ разлагая логарифмы до малых величин третьего порядка, получаем из (8.28)

$$S = -k\left[N_1 \ln\frac{N_1}{N} + N_2 \ln\frac{N_2}{N}\right] \approx -k\frac{N}{2}\left(-2\ln 2 + \frac{y^2}{4} + \frac{y^3}{16}\right) \approx$$

$$\approx \text{const} + \frac{kN}{8}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \approx \text{const} + \frac{N}{8}\frac{(\Delta E)^2}{8kT^2}.$$

Для энергии системы имеем

$$E = N_2\Delta E = \Delta E\frac{N}{2}\left(1-\frac{y}{2}\right) = \Delta E\frac{N}{2}\left(1-\frac{\Delta E}{2kT}\right).$$

Молекулы, обладающие магнитным моментом, в магнитном поле могут иметь различные энергии взаимодействия с полем. Рассмотрим случай, когда энергия молекул в магнитном поле может принимать три значения $E_0 = 0$, $E_{1,2} = \pm E$. Найдем энергию $E_{полн}$ взаимодействия с магнитным полем одного моля таких молекул при $T = E/k$. Обозначим число молекул с нулевой энергией N_0. Тогда по закону Больцмана (8.4) число молекул с энергией E_1 равно

$$N_1 = N_0\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = N_0e^{-1},$$

а число молекул с энергией E_2 равно

$$N_2 = N_0\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = N_0e^{+1}.$$

Учитывая, что для одного моля

$$N_A = N_0 + N_1 + N_2 = N_0(1 + 1/e + e),$$

для полной энергии взаимодействия получаем

$$E_{полн} = E_0N_0 + E_1N_1 + E_2N_2 = E(N_1 - N_2) = -EN_A\frac{e^2-1}{e^2+e+1}$$

(№ 8.40).

Если энергия частиц некоторой системы может принимать три значения $E_0 = 0$, $E_1 = E$, $E_2 = 2E$, то при заданных температуре (например, $T = E/k$) и полной энергии $E_п$ системы можно найти число частиц системы N (№ 8.57). Используя (8.4), получаем

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = N_1\left[1+\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)+\exp\left(-\frac{2E}{kT}\right)\right].$$

Для полной энергии имеем

$$E_п = EN_2 + EN_3 = N_1E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1+2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right].$$

Подставляя N_1 отсюда в предыдущее соотношение, находим N.

Тепловое движение в кристаллическом твердом теле может приводить к удалению атома из узла кристаллической решетки (образо-

ванию так называемой вакансии). Если задана энергия образования вакансии E, то число вакансий n при общем числе атомов N и температуре T будет

$$n = N \exp \frac{E}{kT}. \qquad (8.32)$$

При быстром охлаждении кристалла, например, от температуры плавления T_1 до комнатной T_2 число вакансий не уменьшается мгновенно (как бы «замораживается» при уменьшении температуры). Постепенное уменьшение вакансий до величины, соответствующей равновесию при комнатной температуре, при теплоизоляции кристалла приведет к увеличению его температуры (№ 8.44) на

$$\Delta T = E \frac{n_1 - n_2}{3Nk}.$$

Для вычисления числа вакансий используем (8.32) при соответствующей температуре.

Тепловая энергия кристаллических твердых тел представляет колебания атомов относительно их равновесных положений в узлах кристаллической решетки. Предполагаем, что эти колебания можно описать набором (N штук) независимых осцилляторов, каждый из которых обладает тремя степенями свободы с энергией на одну колебательную степень свободы kT. В таком случае для энергии одного моля получаем $E = 3kTN_A = 3RT$, а для молярной теплоемкости $C = 3R$. Это соотношение называют законом Дюлонга и Пти и достаточно хорошо выполняется для некоторых твердых веществ при комнатных температурах. Для описания теплоемкостей при низких температурах Эйнштейн предложил использовать представление Планка о квантовых осцилляторах, энергия которых может иметь только дискретные значения

$$E_n = nE_0.$$

Частота колебаний осциллятора ν и постоянная Планка h определяют $E_0 = h\nu$.

Вероятность возбуждения разных уровней по Больцману

$$P_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right).$$

Величина A определяется из условия, что сумма вероятностей всех состояний равна единице

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} P_n = A \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right).$$

Таким образом,

$$P_n = \frac{\exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}.$$

Для средней энергии получаем

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{\infty} N_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N_n}{N} E_n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n E_n = \frac{E_0 \sum\limits_{n=0}^{\infty} n \exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nE_0}{kT}\right)}. \quad (8.33)$$

Введем обозначение

$$x = \frac{E_0}{kT}.$$

Знаменатель (8.33) представляет бесконечную геометрическую прогрессию. Поэтому

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}.$$

Дифференцируя это соотношение по x, имеем

$$\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx} = \frac{e^{-x}}{\left(1-e^{-x}\right)^2}.$$

Подставляя полученные выражения в (8.33), находим

$$\langle E \rangle = \frac{E_0 e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{E_0}{e^{x}-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}. \quad (8.34)$$

Отсюда можно найти значения средней колебательной энергии теплового движения для атомных осцилляторов при заданной температуре (№ 8.52).

Для молярной теплоемкости вещества, состоящего из таких независимых осцилляторов, получаем

$$C_V = \frac{N_A d\langle E \rangle}{dT} = kN_A e^{h\nu/kT}\left[\frac{h\nu}{kT\left(e^{h\nu/kT}-1\right)}\right]^2. \quad (8.35)$$

Учитывая, что осцилляторы здесь предполагались одномерными, для высоких температур

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1,$$

получаем результат, совпадающий с законом Дюлонга и Пти, $C_V = kN_A = R$. При низких температурах,

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1,$$

для теплоемкости имеем

$$C_V = R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-h\nu/kT}. \qquad (8.36)$$

Эта формула описывает уменьшение теплоемкости с уменьшением температуры. Однако лучшее совпадение с экспериментальными измерениями дает приближение Дебая, который считал осцилляторы зависимыми, т. е. рассматривал кристаллическую решетку, состоящую из взаимодействующих осцилляторов. Исходя из того, что при низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят низкочастотные колебания (малые кванты энергии), Дебай использовал спектральную характеристику (распределение осцилляторов по частотам) такую же, какая существует для слабых упругих волн. В приближении Дебая теплоемкость при низких температурах растет пропорционально кубу температуры. Это лучше, чем экспонента в приближении Эйнштейна, описывает экспериментальные данные.

Рассмотрим релаксацию системы из квантовых осцилляторов, при которой после быстрого возрастания температуры от T_0 до T_1 в идеальном двухатомном газе происходит постепенное возбуждение колебательных степеней свободы. Найдем изменение температуры при тепловой изоляции системы от окружающей среды. Если «колебательная релаксация» происходит при постоянном давлении (№ 8.42), то сохраняется энтальпия. Учитывая, что до возбуждения колебательных степеней свободы для моля

$$C_{p_1} = \frac{7}{2}R,$$

а после их возбуждения

$$C_{p_2} = \frac{9}{2}R,$$

получаем

$$C_{p_1} T_1 = C_{p_2} T_2,$$

откуда

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{7}{9}.$$

В случае «колебательной релаксации» при постоянном объеме (№ 8.43) сохраняется внутренняя энергия. При этом имеем

$$C_{V_1} T_1 = C_{V_2} T_2.$$

Так как до возбуждения колебательных степеней свободы

$$C_{V_1} = \frac{5}{2} R,$$

а после возбуждения

$$C_{V_1} = \frac{7}{2} R,$$

то

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{7}.$$

Изменение энтропии связано с внешними (поступательные и вращательные) степенями свободы $\Delta S_{пв}$ и внутренними (колебательными) степенями свободы $\Delta S_к$. При изобарическом процессе

$$\Delta S_{пв} = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}.$$

При изохорическом

$$\Delta S_{пв} = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T}.$$

Для изменения энтропии, связанной с колебаниями,

$$\Delta S_к = \int_1^2 C_0 \frac{dT}{T}.$$

Здесь C_0 — колебательная теплоемкость. В квантовой области, т. е. при низких температурах, когда

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1,$$

теплоемкость, как следует из (8.36), экспоненциально мала. Поэтому основной вклад в интеграл энтропии получаем в области, где $kT_п \geq h\nu$ и соответственно $C_0 = R$. Для энтропии получаем

$$\Delta S_к = R \ln \frac{kT_2}{kT_п} = R \ln \frac{kT_2}{h\nu} \gg \Delta S_{пв}.$$

С той же точностью

$$\Delta S_к \approx R \ln \frac{kT_1}{h\nu}.$$

9. ФЛУКТУАЦИИ. СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТРОПИИ

Молекулярное движение в системах, состоящих из молекул, вносит хаотичность в картину движения и приводит к изменению (переменчивости) описывающих системы физических величин даже при механическом и термодинамическом равновесии. Равновесное состояние определяется средними значениями физических величин. Реально существующие отклонения этих величин от средних значений называют **флуктуациями**.

Обозначим произвольную физическую величину, характеризующую систему, буквой f. Ее переменные значения, например, через определенные интервалы времени, f_i. **Среднее** значение

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i. \tag{9.1}$$

Если значения повторяются: f_1 n_1 раз, f_2 n_2 раз, f_3 n_3 раз и т. д., и разных значений m штук, а $n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_m = N$, то получаем

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m} n_i f_i = \sum_{i=1}^{m} \frac{n_i}{N} f_i = \sum_{i=1}^{m} P_i f_i. \tag{9.2}$$

Здесь P_i — вероятность значения f_i.

Флуктуация

$$\Delta f_i = f_i - \langle f \rangle. \tag{9.3}$$

Вероятность появления различных флуктуаций лучше всего описывать с помощью функций распределения, которые можно находить из непосредственных измерений или вычислять на основе модельных представлений. Громоздкость такой характеристики заставляет попытаться найти некоторую, не столь точную, зато компактную и удобную величину, например, некоторое число, характеризующее разброс набора флуктуаций.

Очевидно, что среднее значение флуктуаций не может служить характеристикой набора флуктуаций, так как из (9.3) следует

$$\langle \Delta f_i \rangle = 0. \tag{9.4}$$

Обозначения среднего значения здесь, как в (9.1).

Для характеристики набора флуктуаций можно использовать **среднюю квадратичную флуктуацию**

$$\delta_{\text{кв}} = \left[\left\langle (\Delta f)^2 \right\rangle\right]^{1/2}. \tag{9.5}$$

Здесь и далее при вычислении среднего значения не пишем нижний индекс для флуктуаций, как это сделано в (9.3) и (9.4), так как очевидно, что усреднение производится по имеющемуся набору флуктуаций.

Формула (9.5) определяет абсолютное значение средней квадратичной флуктуации. **Относительная среднеквадратичная флуктуация** имеет вид

$$\varepsilon_{\text{кв}} = \frac{\left[\left\langle (\Delta f)^2 \right\rangle\right]^{1/2}}{\langle f \rangle}. \tag{9.6}$$

Квадрат (9.5) называют **дисперсией** и равен (№ 9.2)

$$\begin{aligned} \delta^2_{\text{кв}} &= \left\langle (\Delta f)^2 \right\rangle = \left\langle \left(f - \langle f \rangle\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(f^2 - 2f\langle f \rangle + \langle f \rangle^2\right) \right\rangle = \\ &= \left\langle f^2 \right\rangle - 2\langle f \rangle\langle f \rangle + \langle f \rangle^2 = \left\langle f^2 \right\rangle - \langle f \rangle^2. \end{aligned} \tag{9.7}$$

При заданной функции распределения физической величины легко вычисляются средние значения, входящие в (9.7).

Для двух произвольных и независимых физических величин, используя (9.3) и (9.4), получаем (№ 9.1)

$$\begin{aligned} \langle fg \rangle &= \left\langle \left(\langle f \rangle + \Delta f\right)\left(\langle g \rangle + \Delta g\right) \right\rangle = \\ &= \left\langle \left(\langle f \rangle\langle g \rangle + \langle g \rangle \Delta f + \langle f \rangle \Delta g + \Delta f \Delta g\right) \right\rangle = \langle f \rangle\langle g \rangle + \langle \Delta f \Delta g \rangle. \end{aligned} \tag{9.8}$$

Отсюда находим связь для **статистически независимых величин** (№ 9.3) $\langle fg \rangle = \langle f \rangle\langle g \rangle$, у которых по определению $\langle \Delta f \Delta g \rangle = 0$.

Функция f может характеризовать одну молекулу (либо какую-то группу молекул). Если некоторая физическая величина F **аддитивна** (например, масса или энергия), то для N молекул ее значение

$$F = \sum_{i=1}^{N} f_i.$$

Тогда

$$\langle F\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle f\rangle_i = N\langle f\rangle. \tag{9.9}$$

Здесь опущен нижний индекс, так как предполагается, что все молекулы одинаковы. Соответственно

$$\langle F^2\rangle = \left\langle\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2\right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle f_i^2\rangle + 2\sum\sum_{i\neq j}\langle f_i f_j\rangle = N\langle f^2\rangle + N(N-1)\langle f_i f_j\rangle.$$

Так как молекулы независимы, из (9.7) и (9.8) получаем важную связь

$$\begin{gathered}\langle(\Delta F)^2\rangle = \langle F^2\rangle - \langle F\rangle^2 = \\ = N\langle f\rangle^2 + N(N-1)\langle f\rangle^2 - N^2\langle f\rangle^2 = N\langle\Delta f\rangle^2.\end{gathered} \tag{9.10}$$

Для относительной среднеквадратичной флуктуации из (9.6) имеем

$$\frac{\left[\langle(\Delta F)^2\rangle\right]^{1/2}}{(\langle F\rangle)} = \frac{1}{N^{1/2}}\frac{\left[\langle(\Delta f)^2\rangle\right]^{1/2}}{(\langle f\rangle)}. \tag{9.11}$$

Эта формула замечательна тем, что для всех аддитивных характеристик относительную среднеквадратичную флуктуацию можно оценивать по числу частиц, так как флуктуации для одной частицы часто близки к единице.

Рассмотрим примеры вычисления флуктуаций по известным распределениям.

Найдем флуктуацию кинетической энергии поступательного движения (E) для одной молекулы идеального газа при максвелловском распределении (№ 9.37). Для распределения числа частиц (dn) по энергии имеем (7.26)

$$\frac{dn}{N} = 2\pi(\pi kT)^{-3/2}E^{1/2}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE.$$

Из (9.7) $\langle(\Delta E)^2\rangle = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2$. Обозначив $a = 1/kT$, получаем с помощью распределения Максвелла

$$\langle E\rangle = \frac{\int_0^\infty E(T)^{-3/2}E^{1/2}\exp(-aE)\,dE}{\int_0^\infty (T)^{-3/2}E^{1/2}\exp(-aE)\,dE}.$$

Чтобы вычислить полученные интегралы, введем функцию

$$z = \int_0^\infty (E)^{1/2} \exp(-aE)\, dE.$$

Для нее

$$\frac{dz}{da} = -\int_0^\infty E(E)^{1/2} \exp(-aE)\, dE$$

и

$$\frac{d^2 z}{da^2} = \int_0^\infty E^2 (E)^{1/2} \exp(-aE)\, dE.$$

Отсюда получаем, что

$$\langle E \rangle = -\frac{dz/da}{z} \quad \text{и} \quad \langle E^2 \rangle = \frac{d^2 z/da^2}{z}.$$

Вводя обозначение $aE = x^2$, вычисляем, используя (7.18),

$$z = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2},$$

откуда для одной молекулы имеем

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2a} = \frac{3}{2} kT$$

(как и полагается для введенной температуры),

$$\langle E^2 \rangle = \frac{15}{4a^2} = \frac{15}{4}(kT)^2.$$

И, следовательно,

$$\langle (\Delta E^2) \rangle = \frac{3}{2a^2} = \frac{3}{2}(kT)^2.$$

Для одной молекулы относительная квадратичная флуктуация

$$\frac{\left[\langle (\Delta E^2) \rangle\right]^{1/2}}{\langle E \rangle} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}. \tag{9.12}$$

Видно, что она порядка единицы, т. е. энергия одной молекулы может существенно отличаться от средней энергии, вычисленной

по распределению. Важно, чтобы мала была флуктуация для всего газа в целом. Для N молекул $\langle E_N \rangle = N\langle E \rangle = (3/2)NkT$. Напомним, что температура вводилась как $\langle E_N \rangle = (3/2)NkT$. Окончательно

$$\left\langle (\Delta E_N)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i^N (\Delta E_i)^2 \right\rangle = \sum_i^N \left\langle (\Delta E_i)^2 \right\rangle = N\,\frac{3}{2}(kT)^2$$

и

$$\frac{\left[\left\langle (\Delta E_N)^2 \right\rangle\right]^{1/2}}{\langle E_N \rangle} = \left(\frac{2}{3N}\right)^{1/2}. \qquad (9.13)$$

Можно было сразу воспользоваться (9.11).

Для больших значений N среднеквадратичная относительная флуктуация является малой величиной.

Аналогичным способом можно вычислить среднеквадратичную относительную флуктуацию потенциальной энергии внутримолекулярных колебаний двухатомной молекулы идеального газа (№ 9.35).

Рассматривая молекулу как гармонический осциллятор с жесткостью γ и амплитудой колебаний x, для потенциальной энергии колебаний имеем

$$E = \frac{\gamma x^2}{2}.$$

Вероятность некоторой энергии или распределение энергии по амплитудам определяется распределением Больцмана. Относительное число состояний (молекул), имеющих амплитуды от x до $x + dx$,

$$\frac{dn}{N} = A \exp\left(-\frac{\gamma x^2}{2kT}\right) dx.$$

Интеграл по всем состояниям равен единице. Это позволяет найти величину A из соотношения

$$1 = A\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\gamma x^2}{2kT}\right) dx.$$

Используя (7.14), получаем

$$A = 2\left(\frac{\gamma}{2\pi kT}\right)^{1/2}.$$

Для средних значений, также используя (7.17) и (7.19), имеем

$$\langle E\rangle = A\int_0^\infty \frac{\gamma x^2}{2}\exp\left(-\frac{\gamma x^2}{2kT}\right)dx = \frac{kT}{2},$$

$$\langle E^2\rangle = A\int_0^\infty \left(\frac{\gamma x^2}{2}\right)^2 \exp\left(-\frac{\gamma x^2}{2kT}\right)dx = \frac{3}{4}(kT)^2.$$

Таким образом, для одной молекулы получаем

$$\frac{\left[\langle(\Delta E)^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle E\rangle} = \frac{\left[\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\right]^{1/2}}{\langle E\rangle} = 2^{1/2}.$$

Для N молекул можно воспользоваться (9.10) и (9.11). Приведем и более подробные выкладки.

Вычислим флуктуацию суммарной энергии E_0 для N таких молекул. Так как

$$E_0 = \sum_i^N E_i,$$

то

$$\langle E_0\rangle = \left\langle \sum_i^N E_i \right\rangle = \sum_i^N \langle E_i\rangle = N\langle E\rangle.$$

Для квадрата суммарной энергии можно написать

$$E_0^2 = (E_1 + E_2 + \ldots + E_N)(E_1 + E_2 + \ldots + E_N) =$$
$$= E_1^2 + E_2^2 + \ldots + E_N^2 + E_1(E_2 + E_3 + \ldots + E_N) + E_2(E_1 + E_3 + \ldots + E_N) + \ldots$$

Отсюда

$$\langle E_0^2\rangle = N\langle E^2\rangle + N(N-1)(\langle E\rangle)^2.$$

Поэтому

$$\frac{\left[\langle(\Delta E_0)^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle E_0\rangle} = \frac{\left[\langle E_0^2\rangle - \langle E_0\rangle^2\right]^{1/2}}{\langle E_0\rangle} = \frac{\left[N\langle(\Delta E)^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle E\rangle}\left(\frac{2}{N}\right)^{1/2}.$$

Чтобы определить относительную флуктуацию длины свободного пробега молекулы газа, если средняя длина пробега молекулы много меньше размеров сосуда, найдем вначале функцию распределения длин свободного пробега (№ 9.25).

Рассмотрим **параллельный пучок частиц**, идущий через среду, состоящую, например, из таких же неподвижных частиц.

Если за время dt по нормали через площадку S проходит dN частиц, то **плотностью потока числа частиц** называется

$$j = \frac{dN}{Sdt}.$$

Обозначим n — число частиц в единице объема среды, по которой идет пучок. Вероятность частицы потока столкнуться с частицами среды и выбыть из потока при прохождении расстояния dx определяется отношением суммы сечений, находящихся в среде частиц $\sigma n dx$ к единице площади. Следовательно, изменение потока при прохождении dx

$$dj = -j\sigma n dx.$$

Здесь знак минус, так как с увеличением x плотность потока уменьшается.

Разделяя переменные и интегрируя, получаем изменение потока в зависимости от пройденного расстояния x

$$j = j_0 \exp(-\sigma n x).$$

Здесь j_0 — плотность потока при $x = 0$.

Используя, что пробег

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n},$$

получаем

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right).$$

Отсюда для числа частиц, прошедших без столкновения расстояние x, имеем

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right).$$

Здесь N_0 — число частиц в потоке при $x = 0$. При $x = \lambda$ число частиц в потоке уменьшится в e раз.

Число частиц, прошедших x и претерпевших столкновение и выбывших из потока в слое от x до $x + dx$, равно

$$|dN| = (1/\lambda) N_0 \exp(x/\lambda) dx.$$

Это определяет **функцию распределения** частиц по длинам пробега

$$(1/\lambda) \exp(x/\lambda).$$

Для среднего пробега получаем

$$\langle x\rangle = \frac{1}{N_0}\int x|dN| = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty x\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)dx = \lambda.$$

Как и следовало ожидать, это — длина пробега.

Для среднего квадрата имеем

$$\langle x^2\rangle = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty x^2\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)dx = 2\lambda^2.$$

Относительная среднеквадратичная флуктуация равна

$$\frac{\left[\langle(\Delta x)^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle x\rangle} = \frac{\left[\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2\right]^{1/2}}{\langle x\rangle} = 1.$$

Это означает, что флуктуация пробега равна самому пробегу.

Рассмотрим флуктуации типа броуновского движения.

Масса m, подвешенная на пружине жесткости γ в поле тяжести (g), под действием теплового движения в механизме подвеса даже при равновесии будет смещаться на Δx. Флуктуации положения массы определяют точность измерения массы, взвешиваемой на пружинных весах. Исходим из того, что средняя энергия упругих колебаний массы на пружине равна тепловой энергии

$$\left\langle\frac{\gamma(\Delta x)^2}{2}\right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда

$$\left[\langle(\Delta x)^2\rangle\right]^{1/2} = \left(\frac{kT}{\gamma}\right)^{1/2}.$$

Так как $mg = \gamma x$ и $\Delta mg = \gamma\Delta x$, то

$$\frac{\left[\langle(\Delta m)^2\rangle\right]^{1/2}}{m} = \frac{\left[\langle(\Delta x)^2\rangle\right]^{1/2}}{x} = \left(\frac{kT}{mgx}\right)^{1/2} = \left(\frac{kT}{\gamma x^2}\right)^{1/2}.$$

При оценке минимальной массы, которую можно взвесить на пружинных весах, надо иметь в виду, что пружина также имеет массу. Если можно пренебречь массой пружины, то для минимальной массы, которую можно взвесить на пружинных весах (№ 9.27), получаем

$$\Delta m = \frac{\gamma\Delta x}{g} \sim \gamma\frac{\left[\langle(\Delta x)^2\rangle\right]^{1/2}}{g} = \frac{(\gamma kT)^{1/2}}{g}.$$

15-3885

Аналогичным образом можно оценить амплитуду колебаний математического маятника, возникающих под действием теплового движения молекул воздуха, окружающего маятник. Поскольку амплитуды малы, для их наблюдения к массе (m), подвешенной на нити длиной l, прикрепляют зеркальце, на которое направляют луч света. Когда плоскость зеркальца перпендикулярна плоскости колебаний, на экране получаем отклонения следа луча (среднеквадратичную величину отклонения обозначим a), по которым можно найти амплитуду колебаний — угол максимального отклонения маятника φ. Энергия колебаний маятника, равная максимальной потенциальной энергии, равна тепловой энергии молекул окружающего воздуха:

$$\left\langle mgl\left(1-\cos\varphi\right)\right\rangle = mgl\frac{\left\langle\varphi^2\right\rangle}{2} = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда

$$\left(\left\langle\varphi^2\right\rangle\right)^{1/2} = \left(\frac{kT}{mgl}\right)^{1/2}.$$

При определении расстояния до экрана, на котором получится заданная величина среднеквадратичного отклонения луча (№ 9.23), необходимо учесть, что угол отклонения луча, как это следует из геометрии, в два раза больше угла поворота зеркальца

$$L = \frac{a}{2\varphi}.$$

Если зеркальце подвесить на жесткой нити с модулем кручения D, то тепловое движение молекул окружающего воздуха вызовет крутильные колебания зеркальца с некоторыми средними квадратами угла отклонения $\langle\varphi^2\rangle$ и угловой скорости $\langle\omega^2\rangle$. Найдем, как изменятся эти величины, когда момент инерции зеркальца (I), длина нити (l) и ее диаметр (d) увеличатся соответственно в α, β и γ раз (№ 9.24). Напомним, что модуль кручения нити зависит от длины нити, ее диаметра и модуля сдвига материала нити

$$D = \pi\left(\frac{d}{2}\right)^4\frac{G}{2l}.$$

Исходим из того, что средние значения кинетической и потенциальной энергий крутильных колебаний равны тепловым энергиям молекул окружающего воздуха:

$$\frac{I\left\langle\omega^2\right\rangle}{2} \sim \frac{D\left\langle\varphi^2\right\rangle}{2} \sim \frac{kT}{2}.$$

Отсюда находим

$$\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} \sim \frac{I_1}{I_2} \sim \frac{1}{\alpha} \quad \text{и} \quad \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1^2} \sim \frac{D_1}{D_2} \sim \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^4 \frac{l_2}{l_1} \sim \frac{\beta}{\gamma^4}.$$

По измеренным флуктуациям угла поворота при определенной температуре и для известного модуля кручения можно получить число Авогадро

$$N_A = \frac{RT}{D\langle\varphi^2\rangle}.$$

Сферический мыльный пузырь, содержащий ν молей воздуха (молекулярный вес μ) при температуре T, несколько превышающей температуру окружающего воздуха, движется подобно броуновской частице. Флуктуацию скорости движения пузыря u можно найти из условия, что $\langle mu^2/2\rangle = (3/2)kT$. Предполагая, что массой пузыря можно пренебречь по сравнению с массой воздуха в нем ($m = \nu\mu$), находим среднеквадратичную флуктуацию скорости (№ 9.34)

$$\left(\langle u^2\rangle\right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{\nu\mu}\right)^{1/2}.$$

Найдем **среднее число молекул и флуктуацию** этого числа в объеме ν, являющемся малой частью объема V закрытого сосуда, содержащего N молекул (№ 9.4).

Вероятность нахождения какой-либо определенной молекулы в объеме ν обозначим p. Тогда вероятность нахождения ее в оставшейся части сосуда объемом $(V - \nu)$ равна $q = 1 - p$. Очевидно, что $p = \nu/V$. Вероятность того, что в объеме ν находится n молекул, а остальные $N - n$ молекул находятся в объеме $(V - \nu)$,

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \tag{9.14}$$

Это **биномиальное распределение**, для которого

$$\sum_{n=0}^{N} P_n = (p+q)^N = 1. \tag{9.15}$$

Распределение (9.14) и (9.2) позволяют получить среднее значение

$$\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{N} nP_n = Np\sum_{n=1}^{N} \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Вводим новый индекс суммирования $i = n - 1$, а затем возвращаемся к прежнему обозначению. Отсюда

$$\langle n \rangle = Np. \tag{9.16}$$

Аналогичным образом находим, что

$$\langle n(n-1) \rangle = N(N-1)p^2,$$

откуда

$$\langle n^2 \rangle = N(N-1)p^2 + \langle n \rangle.$$

Для дисперсии из (9.7) получаем

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle - Np^2 = \langle n \rangle (1-p).$$

Если $v \ll V$, т. е. $p \ll 1$, тогда $\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle$ и, следовательно, окончательно

$$\frac{\left[\langle (\Delta n)^2 \rangle\right]^{1/2}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{(\langle n \rangle)^{1/2}}. \tag{9.17}$$

Этот же результат следует из (9.10), так как для одной молекулы $\langle f \rangle = 1$ и возможная флуктуация $\Delta f = 1$.

Для дальнейшего использования удобно (9.17) переписать в обычных обозначениях: N — число частиц в выделенном объеме ΔV, а

$$n = \frac{N}{\Delta V}$$

— число частиц в единице объема

$$\frac{\left[\langle (\Delta N)^2 \rangle\right]^{1/2}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{(\langle N \rangle)^{1/2}}. \tag{9.18}$$

По (9.18) можно найти, как среднеквадратичная относительная флуктуация числа частиц в малом объеме ΔV меняется, например, в атмосфере в зависимости от расстояния от поверхности Земли h, считая воздух идеальным газом с температурой T, молекулярной массой μ и плотностью у поверхности Земли ρ_0 (№ 9.29). Для изотермической атмосферы

$$\rho(h) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$

Здесь масса молекулы

$$m = \frac{\mu}{N_A}.$$

Для среднего значения числа молекул в объеме ΔV имеем

$$\langle N \rangle = \rho(h)\frac{\Delta V}{m}.$$

Из (9.18) получаем

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle N \rangle} = \left(\frac{\mu}{\rho_0 N_A \Delta V}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\mu g h}{2RT}\right).$$

Аналогичным образом можно найти флуктуацию в поле центробежных сил, где плотность зависит от угловой скорости вращения ω (№ 9.30):

$$\rho(r) = \rho_0 \exp\left[\frac{\mu\omega^2\left(R_ц - r^2\right)}{2RT}\right].$$

Здесь $R_ц$ — радиус цилиндра с идеальным газом, r — расстояние от оси вращения (оси симметрии цилиндра) небольшого объема, в котором вычисляется флуктуация.

Как и выше,

$$\langle N \rangle = \frac{\rho(r)\Delta V}{m}.$$

Для среднеквадратичной относительной флуктуации получаем

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle N \rangle} = \left(\frac{\mu}{\rho_0 N_A \Delta V}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\mu\omega^2\left(R_ц - r^2\right)}{2RT}\right].$$

Найдем величину **объема** v в идеальном газе, в **котором относительная среднеквадратичная флуктуация** (9.18) **равна** α (№ 9.6). Так как из (9.18)

$$\alpha = \frac{1}{(\langle N \rangle)^{1/2}}$$

и по определению $N = \mathrm{v}n$, то

$$\mathrm{v} = \frac{1}{n\alpha^2}.$$

При нормальных условиях число частиц в единице объема (число Лошмидта) $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

Если числитель и знаменатель соотношения (9.18) умножить на массу молекулы и разделить на выделенный объем V (выше его обозначали ΔV), то получим (№ 9.7) **относительную флуктуацию плотности** в этом объеме при постоянном давлении (p) и температуре (T):

$$\frac{\left\{\left\langle\left[\Delta\left(\frac{mN}{V}\right)\right]^2\right\rangle\right\}^{1/2}}{\left\langle\frac{mN}{V}\right\rangle} = \frac{\left[\left\langle(\Delta\rho)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle\rho\rangle} = \frac{1}{(\langle N\rangle)^{1/2}}. \qquad (9.19)$$

Для идеального газа, используя уравнение состояния

$$N = \frac{pV}{kT},$$

можно выразить (9.19) следующим образом:

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta\rho)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle\rho\rangle} = \frac{1}{(\langle N\rangle)^{1/2}} = \left[\left(\frac{kT}{V}\right)^2\frac{N}{p^2}\right]^{1/2}.$$

Биномиальное распределение (9.14) можно преобразовать, предполагая, что выделенный объем v, для которого вычисляется вероятность нахождения в нем n молекул, окружен газом, простирающимся бесконечно во всех направлениях, т. е. $N \to \infty$ при фиксированных n и $\langle n\rangle$.

Учитывая (9.16), имеем

$$p = \frac{\mathrm{v}}{V} = \frac{\langle n\rangle}{N}, \quad q = 1 - p.$$

Перепишем (9.14)

$$P_n = \frac{1}{n!}\left[1\left(1-\frac{1}{N}\right)\ldots\left(1-\frac{n+1}{N}\right)\right](\langle n\rangle)^n\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{N-n}.$$

В пределе, когда $N \to \infty$ при фиксированных n и $\langle n\rangle$, имеем

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{N-n} = \lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{(N/\langle n\rangle)((N-n)\langle n\rangle/N)} = e^{-\langle n\rangle}.$$

И следовательно,

$$P_n = \frac{1}{n!}(\langle n\rangle)^n e^{-\langle n\rangle}. \qquad (9.20)$$

Это распределение Пуассона. С помощью приближенной формулы Стирлинга для факториала $n! = (2\pi n)^{1/2}(n/e)^n$, которая уже при $n = 10$ приводит к ошибке меньше одного процента, получаем

$$P_n = (2\pi n)^{-1/2}\left(\frac{\langle n\rangle}{n}\right)^n e^{n-\langle n\rangle}. \qquad (9.21)$$

При больших средних значениях эта функция имеет резкий максимум при $n = \langle n\rangle$. Разлагая $\ln P_n$ в ряд Тейлора вблизи максимума, получаем в итоге

$$P_n = (2\pi\langle n\rangle)^{-1/2}\exp\left(-\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{2\langle n\rangle}\right). \qquad (9.22)$$

Это распределение Гаусса.

Рассмотрим движение одной молекулы **в кубическом сосуде** объемом V со скоростью c в направлении, параллельном ребру куба длиной l и последовательном упругом отражении ее от стенок сосуда. Время нахождения молекулы в половине сосуда $\tau = l/c$. Вероятность обнаружить молекулу в половине сосуда равна 1/2. Для N молекул в этом сосуде **вероятность обнаружить** их всех в одной **половине сосуда** $p = (1/2)^N$. Эту же вероятность можно оценить исходя из времени нахождения одной молекулы в половине сосуда τ по сравнению с временем T, по истечении которого обязательно все молекулы будут находиться в одной половине сосуда. За время τ происходит смена картин распределения молекул. Таких картин будет T/τ. Следовательно, вероятность одной картины $\tau/T = p = (1/2)^N$. Отсюда при заданных T и V можно найти N, при котором все молекулы в некоторый момент оказываются в одной половине сосуда (№ 9.5).

Сосуд с N молекулами идеального газа может быть разделен перегородкой на две части с объемами V_1 и V_2. Найдем вероятность того, что в первой части окажется молекул N_1, а во второй N_2 (№ 9.15). Из (9.14) имеем

$$P_n = \frac{N!}{N_1!\,N_2!}\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right)^{N_1}\left(\frac{V_2}{V_1+V_2}\right)^{N_2}.$$

Рассмотрим **два одинаковых сосуда**, в каждом из которых находится по одному молю одного и того же идеального газа. Сосуды сообщаются между собой через отверстие. Определим, какое число молекул (n) должно перейти из одного сосуда в другой, чтобы

возникшее состояние стало в a раз менее вероятно, чем исходное (№ 9.19). Используем приведенную выше формулу. Для исходного состояния вероятность

$$P_0 = \frac{2N_A!}{N_A!N_A!}\left(\frac{1}{2}\right)^{2N_A}.$$

При переходе n частиц вероятность состояния

$$P_n = \frac{2N_A!}{(N_A-n)!(N_A+n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^{2N_A}.$$

Получаем

$$a = \frac{P_0}{P_n} = \frac{(N_A-n)!(N_A+n)!}{N_A!N_A!} =$$

$$= \frac{(N_A+1)(N_A+2)\ldots N_A+n}{(N_A-n+1)(N_A-n+2)\ldots N_A} =$$

$$= \frac{(1+1/N_A)(1+2/N_A)\ldots 1+n/N_A}{1(1-1/N_A)\ldots[1-(n-2)/N_A][1-(n-1)/N_A]}.$$

Учитывая, что $\ln(1+x) \approx x$, когда $x \ll 1$, находим

$$\ln a = \left(\frac{1}{N_A}+\frac{2}{N_A}+\ldots+\frac{n}{N_A}\right)+\left(\frac{1}{N_A}+\frac{2}{N_A}+\ldots+\frac{n-1}{N_A}\right)+\frac{n}{N_A}-\frac{n}{N_A} =$$

$$= \frac{2}{N_A}(1+2+\ldots+n)-\frac{n}{N_A} \approx \frac{2}{N_A}n\frac{n+1}{2}-\frac{n}{N_A} \approx \frac{n^2}{N_A}.$$

Отсюда $n = (N_A \ln a)^{1/2}$.

Эту же задачу можно решить, используя термодинамическое выражение для энтропии идеального газа и формулу Больцмана, связывающую энтропию и вероятность состояния(№ 9.20)

$$S = k\ln P. \qquad (9.23)$$

В термодинамике удельная энтропия N молекул идеального газа выражается формулой

$$S = N[c_V \ln T + k\ln(V/N) + s_0].$$

Здесь c_V — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, приходящаяся на одну молекулу, а s_0 — постоянная, не зависящая от числа частиц.

Начальное значение энтропии газа в обоих сосудах, в каждом из которых N (в данном случае равном числу Авагадро) молекул

$$S_0 = 2N[c_V \ln T + k \ln(V/N) + s_0].$$

При переходе из одного сосуда в другой n молекул (в конечном состоянии) энтропия системы

$$S = (N-n)\left[c_V \ln T + k \ln \frac{V}{N-n} + s_0\right] +$$
$$+ (N+n)\left[c_V \ln T + k \ln \frac{V}{N+n} + s_0\right].$$

Для изменения энтропии имеем

$$S_0 - S = k(N-n)\ln(N-n) + k(N+n)\ln(N+n).$$

Так как $n/N \ll 1$, то $S_0 - S = kn^2/N$. Используя формулу Больцмана

$$S_0 - S = k \ln \frac{P_0}{P} = k \ln a,$$

получаем $n = (N \ln a)^{1/2}$.

Из формулы Больцмана (9.23) с помощью термодинамического выражения для энтропии идеального газа можно получить распределение Гаусса, которое определяет вероятность того, что в выделенном объеме находится n молекул (№ 9.21).

До флуктуации, когда состояние всего газа было равновесным, его энтропия определяется выражением $S_0 = Nc_V \ln T + Nk \ln(V/N)$, где c_V — теплоемкость на одну молекулу газа. После флуктуации, когда в объеме v стало n молекул, энтропия газа будет

$$S = Nc_V \ln T + (N-n)k \ln \frac{V - \mathrm{v}}{N-n} + nk \ln \frac{\mathrm{v}}{n}.$$

Для изменения энтропии газа при флуктуации получаем, пренебрегая членами второй степени малых величин v/V и n/N и учитывая выражение для среднего значения $\langle n \rangle = N\mathrm{v}/V$,

$$\Delta S = k \ln\left[\left(\frac{\langle n \rangle}{n}\right)^n e^{n - \langle n \rangle}\right].$$

Используя формулу Больцмана для отношения вероятностей состояний

$$\Delta S = k \ln\left(\frac{P_n}{P_0}\right),$$

находим

$$\frac{P_n}{P_0} = \left(\frac{\langle n\rangle}{n}\right)^n e^{n-\langle n\rangle}.$$

Отсюда

$$\ln P_n = \ln P_0 + n\ln\left(\frac{\langle n\rangle}{n}\right) + n - \langle n\rangle.$$

При $n = \langle n\rangle$ имеем $\ln P_n = \ln P_0$. Для разложения в ряд Тейлора вблизи этой точки вычисляем производные

$$\frac{d\ln P_n}{dn} = \ln\frac{\langle n\rangle}{n} - 1 + 1 = \ln\frac{\langle n\rangle}{n},$$

$$\frac{d^2\ln P_n}{dn^2} = -\frac{1}{n}.$$

Так как первая производная при $n = \langle n\rangle$ равна нулю, то

$$\ln P_n = \ln P_0 - \frac{(n-\langle n\rangle)^2}{2\langle n\rangle}.$$

Отсюда распределение Гаусса

$$P_n = P_0 \exp\left[-\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{2\langle n\rangle}\right].$$

Суммирование (интегрирование) вероятностей по всем значениям n должно равняться единице

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_n\, d(n-\langle n\rangle) = 1,$$

откуда $P_0 = (2\pi\langle n\rangle)^{-1/2}$ и результат совпадает с (9.22).

Найдем, каким должен быть объем V каждого сосуда, чтобы вероятность состояния, при котором давление в сосудах изменится на Δp, была в a раз меньше, чем вероятность исходного (№ 9.13). При переходе из одного сосуда в другой n молекул изменение давления $\Delta p = nkT/V$. Начальные давления (p) связаны с начальным числом частиц (N) в каждом сосуде $p = NkT/V$. Используя результат предыдущей задачи, имеем

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N} = \left(\frac{\ln a}{N}\right)^{1/2}.$$

Зная число Авогадро N_A и объем одного моля идеального газа при нормальных условиях V, можем написать $V/V_0 = N/N_A$. Отсюда

$$V = V_0 \frac{\ln a}{N_A}\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^{-2}.$$

Уравнение (9.18) показывает зависимость флуктуации числа частиц в выделенном объеме от их числа. Это общая зависимость для флуктуации больших чисел. В частности, ее можно применить для флуктуации потока частиц. Найдем относительную квадратичную флуктуацию числа частиц N, вытекающих через малое отверстие площади s за промежутки времени t, в предположении, что давление p и температура T заданы и остаются постоянными (№ 9.16). Для числа частиц имеем $N = (1/4)sn\langle V\rangle t$. Беря это в качестве среднего значения, вычисляем относительную флуктуацию

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle N\rangle} = \frac{1}{(\langle N\rangle)^{1/2}}.$$

Аналогичным образом можно оценить флуктуацию показаний манометра с площадью мембраны s за характерное для мембраны манометра время инерционности τ. Для относительной среднеквадратичной флуктуации давления (показаний манометра), которая равна относительной среднеквадратичной флуктуации числа попадающих на мембрану молекул $N = (1/4)sn\langle V\rangle\tau$, получаем

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta p)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle p\rangle} = \frac{\left[\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle N\rangle} = \frac{1}{(\langle N\rangle)^{1/2}}.$$

При заданных давлении, температуре и площади мембраны (№ 9.40) находим эту величину.

Атомный (или молекулярный) пучок может вылетать в высокий вакуум из сосуда с малым давлением через систему **из двух коаксиальных отверстий** диаметром d, разделенных расстоянием $l \gg d$ (или двух щелей). Оценим интенсивность пучка j (число частиц, прошедших через второе отверстие в секунду). Из первого отверстия в полупространство вылетает

$$j_1 = sn\frac{\langle V\rangle}{4}.$$

Из-за наличия второго отверстия выходящий поток ограничивается только частью, отклоняющейся от оси симметрии на небольшой угол $\varphi_м$ порядка $\frac{d}{2l}$. В таком случае можно пренебречь зависимостью потока в единицу телесного угла от угла отклонения (φ) от оси симметрии. Так как в полупространство идет половина частиц из единицы объема ($n/2$), то поток в полупространство равен

$$j_2 = n\frac{\langle v\rangle}{2}.$$

Поток через второе отверстие пропорционален интегралу

$$\int_0^{\varphi_м} ld\varphi 2\pi l \sin\varphi\cos\varphi,$$

который надо разделить на $2\pi l^2$. Окончательно для потока вдоль оси симметрии после двух отверстий получаем (№ 9.18)

$$j = \frac{sn\langle V\rangle \sin^2\varphi_м}{4} \approx sn\langle v\rangle\frac{\varphi_м^2}{4}.$$

При максвелловском распределении

$$\langle V\rangle = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}.$$

В случае потока через щель надо рассматривать плоское движение. При этом средняя скорость

$$\langle v\rangle = \frac{\int_0^\infty v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)vdv}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)vdv} = \left(\frac{RT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}.$$

Для потока (№ 9.17) получаем

$$j = \frac{s(n/2)\langle v\rangle\int_{-\varphi_м}^{\varphi_м} ld\varphi\cos\varphi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} ld\varphi} = \frac{s(n/2)\langle v\rangle 2\sin\varphi_м}{\pi} = sn\langle v\rangle\frac{\varphi_м}{\pi}.$$

По потоку можно найти число частиц, проходящих через отверстия за время τ, $N = j\tau$. Для флуктуации имеем

$$\frac{\left[\langle(\Delta N)^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle N\rangle} = \frac{1}{(\langle N\rangle)^{1/2}}.$$

В вакуумном фотоэлементе в режиме насыщения при заданной чувствительности к свету K при падении на него светового потока Φ в течение времени τ число выходящих электронов $N = K\Phi\tau/e$. Здесь e — заряд электрона. Отсюда относительная флуктуация числа электронов (№ 9.26)

$$\alpha = (N)^{-1/2}.$$

Флуктуации термодинамических величин, в том числе и интенсивных, таких как температура и давление, можно найти, рассматривая систему как подсистему, присоединенную к термостату (среде), настолько большому, что при взаимодействии с нашей системой давление (p_0) и температура (T_0) в нем не изменялись. Изменения в нашей системе (подсистеме) происходят за счет тепла δQ_0 и работы $p_0\Delta V$, получаемых от термостата.

Вероятность флуктуации определяется работой ΔW, которую надо произвести над подсистемой, чтобы перевести ее из начального равновесного состояния в конечное, получающееся в результате флуктуации. Предполагая обратимость процесса, имеем для изменения энтропии подсистемы

$$\Delta S = \frac{\delta Q_0}{T_0}$$

(равно изменению энтропии термостата). Из сохранения энергии $\delta Q_0 = T_0\Delta S = \Delta E + p_0\Delta V - \Delta W$ получаем для работы внешнего источника (не термостата)

$$\Delta W = \Delta E - T_0\Delta S + p_0\Delta V. \tag{9.24}$$

Рассмотрим флуктуацию **объема при постоянной температуре** ($T = T_0 = \text{const}$). Вводим свободную энергию ($F = E - TS$) и разлагаем ее в ряд по изменению объема

$$\Delta W = \Delta E - \Delta(TS) + p_0\Delta V = \Delta F + p_0\Delta V =$$

$$= p_0\Delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} + \ldots = p_0\Delta V - p\Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2}.$$

Здесь воспользовались тем, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Процесс флуктуации можно считать квазистатическим и давление в подсистеме равным давлению в среде (термостате). Поэтому

$$\Delta W = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2}. \qquad (9.25)$$

Переход из равновесного в неравновесное состояние подсистемы, погруженной в термостат, можно рассматривать как переход, совершающийся под действием внешнего источника работы.

Рассмотрим замкнутую систему, энтропия которой при равновесии S_0, а при переходе в результате малой флуктуации в неравновесное состояние S. Будем считать, что изменение состояния системы можно характеризовать изменением некоторого внутреннего параметра ξ. В частности, например, это может быть объем. В состоянии равновесия $\xi = \xi_0$. Вероятность того, что рассматриваемая замкнутая система попадет в состояние, определяемое значением параметра ξ, лежащим в интервале между ξ и $\xi + d\xi$, находим с помощью формулы Больцмана

$$dP = A \exp\left[\frac{S(\xi) - S(\xi_0)}{k}\right] d\xi = A \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) d\xi. \qquad (9.26)$$

Величина A — постоянна.

Эта формула применима для системы, состоящей из термостата и нашей подсистемы, так как они составляют замкнутую систему. Изменение энтропии ΔS_c складывается из изменения в термостате (ΔS_0) и в подсистеме (ΔS), определяемой из (9.24). Для термостата

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 + p_0 \Delta V_0}{T_0}.$$

Так как система замкнута, $\Delta V_0 = -\Delta V$. Из сохранения энергии $\Delta E_0 = -\Delta E$. Подставляя в (9.26) и беря вместо ξ объем V, с помощью (9.25) получаем

$$dP = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) dV = A_1 \exp\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT}\right] dV. \qquad (9.27)$$

Постоянная A определяется из условия, что интеграл (9.27) равен 1

$$A_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT}\right] dV = 1. \qquad (9.28)$$

Из (9.27) и (9.28) следует, что $(\partial p/\partial V)_T$ должна быть отрицательна (как и изотермическая сжимаемость). Учитывая это, из (9.28) получаем

$$A_1 = \left[\frac{\left|(\partial p/\partial V)_T\right|}{2\pi kT}\right]^{1/2}. \qquad (9.29)$$

Используя распределение (9.27), находим среднеквадратичную флуктуацию объема

$$\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle = A_1 \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta V)^2 \exp\left[-\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| \frac{(\Delta V)^2}{2kT}\right] dV = \frac{kT}{\left|(\partial p/\partial V)_T\right|}. \qquad (9.30)$$

Из этих формул следует, что величина и вероятность флуктуаций растут с увеличением температуры и изотермической сжимаемости. Для **идеального газа** из (9.30) получаем

$$\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle = \frac{V^2}{N}. \qquad (9.31)$$

Для плотности $\rho = m/V$ (m — постоянная масса в объеме V) находим

$$\left\langle (\Delta\rho)_T^2 \right\rangle = m^2 \left\langle \Delta\left(\frac{1}{V}\right)^2 \right\rangle = \frac{m^2}{V^4} \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle. \qquad (9.32)$$

Флуктуация объема, приходящегося на одну частицу, из (9.30)

$$\left\langle \left[\Delta\left(\frac{V}{N}\right)^2\right] \right\rangle = \frac{1/N^2\, kT}{\left|(\partial p/\partial V)_T\right|}.$$

Считая объем фиксированным, находим флуктуацию числа частиц в этом объеме

$$\left\langle (\Delta N)_T^2 \right\rangle = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \frac{kT}{\left|(\partial p/\partial V)_T\right|}. \qquad (9.33)$$

В случае идеального газа получаем (9.18). Отметим, что пропадает зависимость от температуры. В идеальном газе, если можно пре-

небречь взаимодействием между частицами, то увеличение скорости не меняет картины движения.

Флуктуации малого объема, заполненного жидкостью или газом, при постоянной температуре $\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle$ можно также рассчитать, рассматривая колебания поршня в цилиндре, заполненном веществом и поддерживаемом при постоянной температуре (№ 9.22).

Обозначая смещение поршня от положения равновесия x, площадь поршня S, давление в цилиндре p, для силы, действующей на поршень, имеем

$$|F| = S\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T x.$$

Колебания поршня подобны колебаниям на пружине с жесткостью

$$\chi = -S\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -S^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Минус здесь соответствует тому, что давление в цилиндре падает при увеличении объема. Энергия колебаний (осциллятора) создается тепловыми колебаниями молекул в цилиндре (подобно броуновскому):

$$\frac{\left\langle \chi x^2 \right\rangle}{2} = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда для квадратичной флуктуации объема получаем

$$\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle = S^2 \left\langle (x)^2 \right\rangle = S^2 \frac{kT}{\chi} = -\frac{kT}{\left|(\partial p/\partial V)_T\right|}. \qquad (9.34)$$

Это совпадает с (9.30). Для идеального газа отсюда следует (9.31).

Для газа, находящегося внутри мыльного пузыря, давление представляет сумму давления вне пузыря (p_0) и добавки за счет поверхностного натяжения $p = p_0 + 4\sigma/r$. Здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения, r — радиус пузыря. Считая, что при флуктуациях сохраняется сферическая симметрия, а температура постоянна, получаем $pV = \text{const}$. Отсюда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V} = -\frac{p_0 + 4\sigma/r}{V}.$$

Используя (9.34), получаем (№ 9.32)

$$\left[\frac{\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle}{V^2}\right]^{1/2} = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{kT}{p_0 r^3 + 4\sigma r^2}\right)^{1/2}.$$

Изотермичность обеспечивается хорошим теплообменом, что бывает при медленных процессах. Если колебания будут происходить без теплообмена (адиабатически), то, вычисляя производную для идеального газа, получаем

$$\left\langle (\Delta V)_S^2 \right\rangle = \frac{V^2}{\gamma N}. \qquad (9.35)$$

Флуктуации высоты столбика жидкости в капиллярной трубке, опущенной в широкий сосуд (№ 9.31), можно найти из условия равенства работы молекулярного движения против энергии в поле тяжести. Высота подъема жидкости в капилляре h определяется коэффициентом поверхностного натяжения σ, плотностью жидкости ρ, радиусом капилляра r и напряженностью поля тяжести g (ускорением свободного падения):

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}.$$

Обозначая подъем столбика (флуктуацию) Δh, имеем для силы тяжести $F = \rho V g = \rho \pi r^2 \Delta h g$ и для работы $A = F\Delta h/2$. В среднем работа равна энергии молекулярного движения на степень свободы $kT/2$

$$\left\langle \rho \pi r^2 (\Delta h)^2 \frac{g}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда

$$\left\langle (\Delta h)^2 \right\rangle = \frac{kT}{\rho \pi r^2 g} \quad \text{и} \quad \frac{\left[\left\langle (\Delta h)^2 \right\rangle\right]^{1/2}}{\langle h \rangle} = \left(\frac{\rho g k T}{4\pi\sigma}\right)^{1/2}.$$

Найдем относительную среднеквадратичную флуктуацию объема газа Ван-дер-Ваальса в условиях, когда объем равен критическому, а температура T немного превышает критическую $T_{кр}$ (№ 9.33). Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса уравнение состояния

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

и критические значения $V_{кр} = 3b$,

$$RT_{кр} = \frac{8a}{27b}, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}.$$

Производная давления по объему при постоянной температуре равна

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = R\frac{T_{кр} - T}{4b^2}.$$

Подставляя это в (9.30), находим

$$\frac{\left\langle (\Delta V)_T^2 \right\rangle}{V^2} = \frac{4}{9}\frac{kT}{R\left(T - T_{\text{кр}}\right)}.$$

Из-за большой сжимаемости газа Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки флуктуации сильно возрастают по сравнению с зависимостью (9.31) для идеального газа. Однако это возрастание локализуется в небольшой окрестности около тройной точки.

Зависимостью (9.30) можно воспользоваться для нахождения среднеквадратической относительной флуктуации объема капельки ртути для заданного радиуса капельки r, известных температуре T и изотермической сжимаемости γ_T (№ 9.28). Отметим, что флуктуации увеличиваются при уменьшении объема. При оценке по приближенной формуле (9.31), т. е. по числу частиц в капельке, когда не учитываются силы сцепления, уменьшающие флуктуации (отсутствующие в идеальном газе), получаем увеличение флуктуаций, хотя и не таким большим, как в критической точке газа Ван-дер-Ваальса.

Вычислим флуктуации **объема при постоянной энтропии**. Для этого из (9.24), используя (5.10), получаем

$$\Delta W = \Delta E + p_0 \Delta V =$$

$$= p_0 \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} + \ldots \approx -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2}.$$

Аналогично (9.27), (9.28), (9.29) и (9.30) получаем

$$\left\langle (\Delta V)_S^2 \right\rangle = -\frac{kT}{(\partial p/\partial V)_S}. \qquad (9.36)$$

Флуктуации **объема**, происходящие при отсутствии теплообмена **(адиабатически)**, можно найти из другой модели. Например, рассмотрим теплоизолированный цилиндр, наполненный идеальным одноатомным газом (N частиц), который герметически разделен теплонепроницаемым массивным поршнем на два равных объема V_0. Найдем относительную квадратичную флуктуацию каждого из объемов (№ 9.14).

Считая флуктуации адиабатическими, с точностью до первого порядка малости запишем адиабату Пуассона

$$\left(p_0 + \Delta p\right)\left(1 - \gamma\frac{\Delta V}{V_0}\right) \approx \left(p_0 - \Delta p\right)\left(1 + \gamma\frac{\Delta V}{V_0}\right).$$

Отсюда

$$\Delta p = \gamma p_0 \frac{\Delta V}{V_0}.$$

Обозначая смещение поршня массой m при флуктуациях Δx, получаем уравнение движения поршня

$$m(\Delta x)'' + 2\gamma p_0 S^2 \frac{\Delta x}{V_0} = 0.$$

Штрихами обозначены производные по времени.

Умножая на $(\Delta x)'$ и интегрируя, получаем закон сохранения энергии

$$m\frac{(\Delta x')^2}{2} + \gamma p_0 S^2 \frac{(\Delta x)^2}{V_0} = \text{const}.$$

Средняя энергия колебаний поршня, которую можно вычислить по средней потенциальной энергии, равна тепловой энергии газа вдоль направления колебаний

$$\gamma p_0 S^2 \frac{\langle(\Delta x)^2\rangle}{V_0} = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда для относительной среднеквадратичной флуктуации объема имеем

$$\frac{\langle(\Delta V)_S^2\rangle}{V_0^2} \approx \frac{kT}{2\gamma p_0 V_0}. \qquad (9.37)$$

Для одноатомного идеального газа $p_0 V_0 = (N/2)kT$ и $\gamma = 5/3$.

Для плотности при постоянной массе в объеме имеем

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2.$$

Поэтому из (9.36) при быстрых изменениях плотности (при малом теплообмене) получаем (№ 9.36)

$$\frac{\left[\langle(\Delta\rho)_S^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle\rho\rangle} = \frac{\left[\langle(\Delta V)_S^2\rangle\right]^{1/2}}{\langle V\rangle} = \frac{\left[-\dfrac{kT}{(\partial p/\partial V)_S}\right]^{1/2}}{V}.$$

В случае идеального газа

$$\frac{\left[\left\langle(\Delta\rho)_S^2\right\rangle\right]^{1/2}}{\langle\rho\rangle} = (\gamma N)^{-1/2}.$$

Здесь γ — показатель адиабаты, N — число частиц в объеме.

Чтобы вычислить среднеквадратичную флуктуацию **давления при постоянной температуре**, воспользуемся (9.25). Изменение объема при постоянной температуре связано с давлением

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p.$$

Используя (9.25), получаем

$$\Delta W = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{(\Delta p)^2}{2}.$$

Так как производная для нормальных веществ — отрицательная величина, удобнее записать

$$\Delta W = \left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right| \frac{(\Delta p)^2}{2}.$$

По аналогии с (9.27), (9.28) и (9.30) имеем

$$dP = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) dp = A_2 \exp\left[\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right| \frac{(\Delta p)^2}{2kT}\right] dp,$$

$$A_2 = \left[2\pi kT \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|\right]^{-1/2},$$

$$\left\langle(\Delta p)_T^2\right\rangle = A_2 \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta p)^2 \exp\left[-\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right| \frac{(\Delta p)^2}{2kT}\right] dp = kT\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|. \quad (9.38)$$

Для нахождения флуктуации **давления при постоянной энтропии** из (9.24) получаем

$$\Delta W = \Delta E + p_0 \Delta V = p_0 \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V +$$

$$+\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} + \ldots \approx -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2}.$$

Аналогично (9.27), (9.28), (9.29) и (9.30) получаем

$$\left\langle (\Delta p)_S^2 \right\rangle = -\frac{kT}{(\partial p/\partial V)_S}. \qquad (9.39)$$

Рассмотрим **флуктуации температуры** подсистемы при **постоянном** ее **объеме**. В этом случае для работы из (9.24) получаем

$$\Delta W = \Delta E - T_0 \Delta S.$$

Разлагаем изменение внутренней энергии по степеням изменения энтропии

$$\Delta E \approx \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} + \ldots \approx T\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2}.$$

Так как объем не меняется, то

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T.$$

Поэтому

$$\Delta W = T_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} - T_0 \Delta S =$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V^2 \frac{(\Delta T)^2}{2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \frac{(\Delta T)^2}{2} = C_V \frac{(\Delta T)^2}{2T_0}.$$

Здесь использовано, что при постоянном объеме $TdS = dE = C_V dT$. Все параметры, в том числе и C_V, относятся к подсистеме.

Вероятность того, что флуктуация температуры лежит между T и $T + dT$, аналогично (9.27)

$$dP = A_3 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) dT = A_3 \exp\left(-\frac{C_V (\Delta T)^2}{2kT_0^2}\right) dT. \qquad (9.40)$$

Постоянную A_1 определяем, как и в (9.28), из условия нормировки

$$A_3 = \left(\frac{C_V}{2\pi kT}\right)^{1/2}. \qquad (9.41)$$

Из (9.40) и (9.41) следует, что для устойчивости состояния вещества теплоемкость должна быть положительной.

Квадратичную флуктуацию находим аналогично (9.30)

$$\left\langle (\Delta T)_V^2 \right\rangle = A_3 \int_{-\infty}^{\infty} (T - T_0)^2 \exp\left(-\frac{C_V (\Delta T)^2}{2kT_0^2} \right) dT = \frac{kT_0^2}{C_V} = \frac{kT_0^2}{\nu C_{V_м}}. \quad (9.42)$$

Здесь $C_{V_м}$ — молярная теплоемкость, $\nu = \nu/V$ — число молей в объеме ν. Используя связь между температурой, внутренней энергией и энтропией при постоянном объеме, получаем

$$\left\langle (\Delta E)_V^2 \right\rangle = kT_0^2 \nu C_{V_м}, \quad (9.43)$$

$$\left\langle (\Delta S)_V^2 \right\rangle = k\nu C_{V_м}. \quad (9.44)$$

Для вычисления флуктуаций **энтропии** при **постоянном давлении** из (9.24) получаем

$$\Delta W = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = \Delta(E + pV) - T_0 \Delta S = \Delta I - T_0 \Delta S.$$

Введенную здесь энтальпию разлагаем в ряд Тейлора:

$$\Delta W = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial^2 I}{\partial S^2} \right)_p \frac{(\Delta S)^2}{2} \ldots - T_0 \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \frac{(\Delta S)^2}{2} = \frac{T_0 (\Delta S)^2}{2C_p}.$$

Аналогично (9.40) получаем

$$dP = A_4 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT} \right) dS = A_4 \exp\left(-\frac{(\Delta S)^2}{2kC_p} \right) dS$$

и $A_4 = (\pi k C_p)^{-1/2}$.

Для среднеквадратичной энтропии имеем

$$\left\langle (\Delta S)_p^2 \right\rangle = A_4 \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta S)^2 \exp\left(-\frac{(\Delta S)^2}{2kC_p} \right) dS = kC_p. \quad (9.45)$$

Для энтальпии имеем

$$\left\langle (\Delta I)_p^2 \right\rangle = kT_0^2 C_p. \quad (9.46)$$

Так как $T(\Delta S)_p = C_p(\Delta T)_p$, то

$$\left\langle (\Delta T)_p^2 \right\rangle = \frac{kT_0^2}{C_p}. \quad (9.47)$$

Полученные выше соотношения для флуктуаций (9.30), (9.38), (9.39), (9.42), (9.43), (9.44), (9.45), (9.46) и (9.47) (№ 9.38) не годятся для неоднородных систем из-за поля сил или наличия нескольких фаз.

В (9.42) теплоемкость может относиться к подсистеме постоянного объема v, составляющей часть всей системы объема V. Вводя молярную теплоемкость $C_{V_м}$, из (9.42) получаем для числа молей в объеме v

$$\nu = \frac{\mathrm{v}}{V} = \frac{kT_0^2}{\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle C_{V_м}}. \tag{9.48}$$

Отсюда можно определить, в каком объеме идеального газа при нормальных условиях относительная флуктуация температуры (при сохранении числа молекул в этом объеме) имеет заданную величину (№ 9.10).

Предельная чувствительность идеального газового термометра, в котором температура измеряется по изменению объема газа при постоянном давлении (№ 9.8), определяется (9.47)

$$\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{\left[\left\langle (\Delta T)_p^2 \right\rangle\right]^{1/2}}{\langle T \rangle} = \left(\frac{k}{C_p}\right)^{1/2} = \left(\frac{R}{C_{pм} N}\right)^{1/2}$$

Здесь N — число частиц в объеме, $C_{pм}$ — молярная теплоемкость газа при постоянном давлении.

Отметим, что формула (9.42) выведена была для неизменного объема и ей в данном случае нельзя воспользоваться.

Рассмотрим один моль идеального газа в теплоизолированном сосуде объемом V. Выделим небольшой постоянный объем v и оценим, во сколько раз вероятность состояния, в котором температура в этом объеме отличается от средней T_0 на ΔT_1 (при сохранении числа молекул внутри этого объема), меньше вероятности равновесного состояния (№ 9.9).

Обозначая число молей (долю одного моля) в объеме v через $\nu = \mathrm{v}/V$, из теплоизолированности и постоянства объема V для суммарной внутренней энергии имеем $\Delta E = \nu C_V \Delta T_1 + (1-\nu) C_V \Delta T_2 = 0$. Отсюда

$$\Delta T_2 = -\frac{\Delta T_1 \nu}{1-\nu}.$$

При постоянных объемах изменение энтропии происходит только за счет изменения температуры

$$\Delta S = \nu C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + (1-\nu) C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right).$$

Считая изменения температуры малыми и разлагая логарифм в ряд Тейлора, получаем

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\nu C_V\left(\frac{\Delta T_1}{T_0}\right)^2.$$

Для отношения вероятностей состояний имеем

$$\frac{P_1}{P_0} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) = \exp\left[-\frac{\nu}{V}C_V\frac{(\Delta T_1/T_0)^2}{2k}\right]. \qquad (9.49)$$

Отсюда можно получить результат, например, для одноатомного идеального газа (№ 9.11), у которого молярная теплоемкость $C_V = (3/2)N_A k$.

Если объем системы адиабатически изменяется, например, увеличивается в $n = V_2/V_1 = 8$ раз (№ 9.12), то, пользуясь (9.36), уравнением идеального газа и уравнением адиабаты ($T \sim V^{(1-\gamma)}$), получаем для изменения среднего квадрата флуктуации

$$\frac{\left\langle(\Delta T)_2^2\right\rangle}{\left\langle(\Delta T)_1^2\right\rangle} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(3-2\gamma)} = \frac{1}{2}.$$

Вместо нормировки вероятности (9.15) для формулы Больцмана более удобна нормировка, предложенная Планком. При этом вероятности, если это возможно, выражают целыми положительными числами. Нормированную таким образом вероятность называют статистическим весом или термодинамической вероятностью состояния. Обозначая статистический вес G, формулу Больцмана можно представить в виде

$$S = k\ln G. \qquad (9.50)$$

Статистический вес (статвес) G равен числу возможных вариантов осуществления данного состояния. Если число возможных равновероятных вариантов равно N, то $G = N$.

Подсчет числа возможных вариантов упрощается в случае дискретных (квантовых) состояний. Например, для ядер ^{37}Ar, имеющих спин 3/2, возможные состояния определяются спинами 3/2, 1/2, −1/2, −3/2. Всего четыре возможных состояния. Поэтому молярная энтропия кристаллического ^{37}Ar при низкой температуре, которая все же достаточна, чтобы обеспечить полную разупорядоченность направлений (№ 9.39), равна

$$S = Nk\ln G = R\ln 4 = 2R\ln 2.$$

Классическое приближение для статвеса системы многих (N) одинаковых независимых частиц, имеющих среднюю кинетическую энергию на одну молекулу E и находящихся в объеме V, описывается формулой $G = (1/N!)(\text{const}\, VE^{3/2})^N$. В этом приближении система обладает несчетным множеством микросостояний, и ее статвес определен с точностью до постоянного множителя. С помощью формулы Стирлинга для большого N получаем

$$G = \left(\frac{\text{const}\, VE^{3/2}}{N}\right)^N.$$

Отсюда следует выражение для энтропии системы N независимых молекул (т. е. для идеального газа)

$$S = N\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln E + \text{const}\right).$$

На одну молекулу идеального газа приходится энтропия

$$s = \frac{S}{N} = \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln E + \text{const}.$$

10. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Неравномерное распределение по пространству концентрации частиц, а также импульсов их дрейфового (направленного) движения и кинетической энергии (температуры) выравнивается благодаря молекулярному (тепловому) движению частиц. Однако скорости выравнивания (переноса) значительно меньше скоростей теплового движения частиц. Замедление выравнивания происходит из-за **столкновений частиц**. В процессах переноса это играет существенную роль даже в газах, где столкновения происходят после большого по сравнению с размерами частиц пути движения — **свободного пробега.** В воздухе при нормальных условиях молекулы, имеющие размер $\sim 10^{-7}$ см, обладают скоростями теплового движения $\sim 10^5$ см/с и свободными пробегами $\sim 10^{-5}$ см. В жидкостях пробеги еще меньше, а в твердых телах тепловое движение в основном происходит вблизи положения равновесия.

Для вывода качественных соотношений при процессах переноса воспользуемся **моделью твердых шаров.** Двигаясь хаотически со скоростью v, шары, имеющие диаметр d, сталкиваются после прохождения расстояния λ, которое называют **длиной свободного пробега.** Этот процесс показан на рис. 10.1. Столкновение некоторого шара с другим шаром произойдет, если расстояние между их центрами окажется меньше d. Поэтому шар столкнется с теми шарами, центры которых будут находиться внутри показанного на рис. 10.1 ломано-

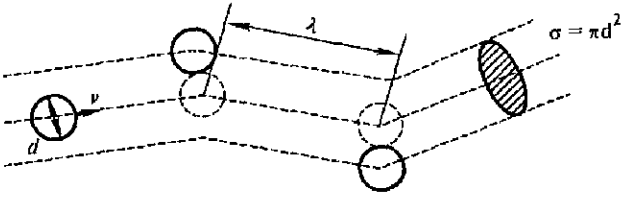

Рис. 10.1

го цилиндра, поперечное сечение которого $\sigma = \pi d^2$. Длина цилиндра, образующегося за единицу времени, будет равна v. Если задано количество шаров в единице объема (n) и можно предположить, что число шаров внутри цилиндра приблизительно одно и то же (или шары малоподвижны, или в процессе движения заменяются такими же другими), то **число ударов** (столкновений) в единицу времени

$$z = n\sigma v. \tag{10.1}$$

Длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{v}{z} = \frac{1}{n\sigma}. \tag{10.2}$$

Это лишь грубая качественная оценка. Молекулы в газе двигаются с разными скоростями. Общей характеристикой молекулярного движения частиц может служить **средняя скорость**, которая в случае максвелловского распределения по скоростям равна

$$\langle v \rangle = v_{\text{ср}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}. \tag{10.3}$$

Здесь k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура газа; m — масса молекулы; R — газовая постоянная; μ — молекулярный вес газа.

Отметим, что длину пробега определяет относительная скорость, средний квадрат которой можно выразить через средние скорости частиц из соотношения

$$\left\langle v_{\text{отн}}^2 \right\rangle = \left\langle (v_1 - v_2)^2 \right\rangle = \left\langle v_1^2 \right\rangle + \left\langle v_2^2 \right\rangle - \left\langle 2v_1 v_2 \right\rangle = 2\left\langle v^2 \right\rangle.$$

Таким образом, в знаменателе (10.2) может появиться корень из двух. Для реальных молекул **сечение взаимодействия** σ определяется силами и временем взаимодействия. Это важная и трудно определяемая величина.

Обычно подбираются зависимости, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные в некотором диапазоне. Например, иногда сечение выражают через так называемый **газокинетический диаметр** d

$$\sigma = 4\sqrt{2}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2. \tag{10.4}$$

Используя это, а также уравнение состояния идеального газа и формулу (10.3) в предположении максвелловского распределения

скоростей, можем с помощью (10.1) найти среднее **число столкновений**, которое испытывает **молекула** массой m **за одну секунду** при нормальных условиях (№ 10.1), температуре T и давлении p:

$$z = 4\left(\frac{\pi}{mkT}\right)^{1/2} pd^2.$$

Для нахождения числа столкновений за одну секунду **всех** молекул, находящихся в 1 см^3 (№ 10.2), надо (10.1) умножить на число молекул в единице объема n и разделить на 2, чтобы не учитывать каждую молекулу дважды. Получаем

$$v = 2\left(\frac{\pi}{m}\right)^{1/2} \frac{p^2 d^2}{(kT)^{3/2}}. \qquad (10.5)$$

Из тех же формул для идеального газа следует

$$z \sim p/(T)^{1/2} \quad \text{и} \quad \lambda \sim T/p \sim V. \qquad (10.6)$$

Поэтому нагревание идеального газа при **постоянном давлении** приводит к увеличению пробега пропорционально температуре и уменьшению числа столкновений обратно пропорционально корню из температуры (№ 10.3).

Изотермическое сжатие увеличивает число столкновений пропорционально давлению и уменьшает длину пробега обратно пропорционально давлению (№ 10.4).

При **адиабатическом сжатии** идеального газа (с показателем адиабаты γ) $T \sim p^{(\gamma-1)/\gamma}$, и снова можно воспользоваться (10.6) (№ 10.5).

Для нахождения **теплоемкости процесса**, при котором остается постоянным (10.5) (№ 10.6), т. е.

$$2\frac{dp}{p} = \frac{3}{2}\frac{dT}{T},$$

пользуемся уравнением идеального газа в виде

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T},$$

откуда

$$\frac{dV}{dT} = \frac{4V}{T}.$$

Подставляем это в выражение для молярной теплоемкости процесса в идеальном газе

$$C = \frac{dQ}{dT} = C_V + p\frac{dV}{dT} = C_V + \frac{RT}{V}\frac{dV}{dT}. \qquad (10.7)$$

В данном случае $C = C_V + R/4$.

Видно, что это процесс политропический (теплоемкость постоянна).

Если постоянным остается не ν, а νV, т. е.

$$2\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{3}{2}\frac{dT}{T},$$

действуем аналогичным образом (№ 10.7). Этот процесс также политропический.

Для начального и конечного состояний политропического процесса с теплоемкостью C в идеальном газе из (10.7) следует

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/(C-C_V)}. \qquad (10.8)$$

Поэтому для известного изменения объема в политропическом процессе (№ 10.8) по формуле (10.6) можно найти отношение числа ударов и длин свободного пробега.

В сосуде объемом V, для которого характерный размер $(V)^{1/3}$, пробег частиц идеального газа с газокинетическим диаметром d будет превышать этот размер, как следует из (10.2), (10.4) и уравнения состояния идеального газа, при

$$p < \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi d^2 V^{1/3}}$$

(№ 10.11).

В слабоионизованном газе под действием электрического поля кинетическая энергия ионов превышает тепловую энергию нейтральных атомов. Оценим величину напряженности электрического поля E, при которой это превышение в разреженном газе с давлением p и эффективным сечением σ становится порядка kT (№ 10.55). Энергия иона определяется работой электрической силы на длине пробега

$$kT = F\lambda = \frac{Ee}{n\sigma}.$$

Отсюда находим E.

Звуковые волны могут распространяться только в не слишком разреженных средах. Для формирования волны длина свободного пробега частиц среды λ должна быть значительно меньше длины волны L:

$$L = \frac{c_{зв}}{\nu} \gg \lambda.$$

Длина звуковой волны определяется ее скоростью $c_{зв}$ и частотой ν. Скорость зависит от температуры среды T, показателя адиабаты γ и массы молекул m:

$$c_{зв} = \left(\frac{\gamma kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Длина свободного пробега определяется (10.2) и (10.4). Для оценки давления в среде, при котором в ней может распространяться звуковая волна (№ 10.38), пользуемся уравнением состояния идеального газа $p = nkT$ и получаем

$$p \gg \frac{\nu}{4\pi r^2}\left(\frac{mkT}{2\gamma}\right)^{1/2}.$$

В случае **разных размеров** соударяющихся частиц естественно в модели использовать **шары** разного диаметра. Поэтому

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2. \qquad (10.9)$$

Для ультрарелятивистских ядер, например ядер азота, сечение **взаимодействия с** другими **ядрами**, например, в жидководородной камере, определяется размерами ядер, т. е. как для твердых шаров. Радиусы ядер в зависимости от относительной атомной массы A описываются формулой $R_A = 1{,}3 \cdot 10^{-13}A^{1/3}$. Если задана плотность жидкого водорода ρ и масса ядер водорода m (№ 10.10), то в (10.2) подставляем $n = \rho/m$ и сечение σ, вычисленное через радиусы ядер.

Когда в среду, состоящую из **смеси частиц**: n_1 (штук в единице объема) радиусом r_1 и n_2 радиусом r_2, попадает частица значительно меньшего радиуса, то пробег ее будет определяться суммой перекрывающих площадей (№ 10.9)

$$\frac{1}{\lambda} = n_1\pi r_1^2 + n_2\pi r_2^2. \qquad (10.10)$$

Длину пробега можно интерпретировать как средний путь, пройденный частицами без столкновения.

Рассмотрим **параллельный пучок частиц**, идущий через среду, состоящую, например, из таких же неподвижных частиц.

Если за время dt по нормали через площадку S проходит dN частиц, то **плотностью потока числа частиц** называют

$$j = \frac{dN}{Sdt}. \qquad (10.11)$$

Обозначим n — число частиц в единице объема среды, по которой идет пучок. Вероятность частицы потока столкнуться с части-

цами среды и выбыть из потока при прохождении расстояния dx определяется отношением суммы сечений находящихся в среде частиц $\sigma n dx$ к единице площади. Следовательно, изменение потока при прохождении dx

$$dj = -j\sigma n dx.$$

Здесь знак минус соответствовует тому, что с увеличением x плотность потока уменьшается.

Разделяя переменные и интегрируя, получаем изменение потока в зависимости от пройденного расстояния x:

$$j = j_0 \exp(-\sigma n x). \tag{10.12}$$

Здесь j_0 — плотность потока при $x = 0$.

Используя (10.2), получаем

$$j = j_0 \exp(-x/\lambda). \tag{10.13}$$

Отсюда для числа частиц, прошедших без столкновения расстояние x, имеем

$$N = N_0 \exp(-x/\lambda). \tag{10.14}$$

Здесь N_0 — число частиц в потоке при $x = 0$.

Число частиц, прошедших x, претерпевших столкновение и выбывших из потока в слое от x до $x + dx$, равно

$$|dN| = (1/\lambda) N_0 \exp(-x/\lambda) dx.$$

Это определяет **функцию распределения** частиц по длинам пробега $(1/\lambda)\exp(-x/\lambda)$.

Для **среднего пробега** получаем

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N_0}\int x|dN| = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty x \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right)dx = \lambda.$$

Как и следовало ожидать — это длина пробега.

При рассмотрении процессов переноса обычно используются оценочные подходы, которые в общем, как правило, дают результаты, отличающиеся от точных на множитель порядка единиц.

Предполагая изотропность (одинаковость по всем направлениям) теплового движения, будем считать, что из n частиц, находящихся в единице объема и имеющих среднюю скорость v, в направлении каждой оси координат двигается с этой скоростью 1/6 частиц. Хотя изменение плотности числа частиц (n) по одной из

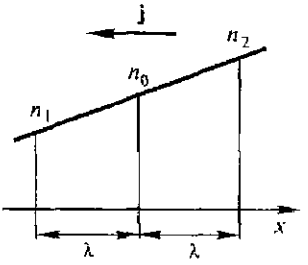

Рис. 10.2

осей координат нарушает изотропность, будем исходить из того, что наличие по оси x градиента плотности числа частиц (dn/dx) не нарушает предположение о движении $n/6$ частиц в направлении оси x. Через плоскую единичную площадку, перпендикулярную оси x, пройдут те частицы, которые находились от нее на расстоянии длины свободного пробега λ с одной и другой сторон (рис. 10.2). Для потока частиц получаем

$$j = -\frac{1}{6}(n_2 - n_1)v = -\frac{1}{6}\left(n_0 + \lambda\frac{dn}{dx} - n_0 + \lambda\frac{dn}{dx}\right)v = -\frac{1}{3}\lambda v\frac{dn}{dx}. \quad (10.15)$$

Знак минус показывает, что при увеличении плотности числа частиц в положительном направлении оси x поток идет в отрицательном направлении.

Таким образом, для стационарного потока частиц имеем **закон Фика**

$$j = -D\frac{dn}{dx}. \quad (10.16)$$

Перенос частиц называют **диффузией**. Он определяется градиентом n (числа частиц в единице объема) и **коэффициентом диффузии** D, который для идеального газа из (10.15) равен

$$D = \frac{1}{3}\lambda V. \quad (10.17)$$

Плотность потока массы определяется градиентом плотности $\rho = mn$

$$\frac{dM}{Sdt} = -\frac{Dd\rho}{dx}. \quad (10.18)$$

Диффузию называют **взаимной** или **концентрационной**, если происходит взаимное проникновение двух **различных** газов при удалении перегородки между ними, препятствовавшей их смешению. В этом случае формулы (10.16), (10.17) и (10.18) применимы только до тех пор, пока относительная концентрация проникающего газа много меньше концентрации газа, в который происходит проникновение. Если бы по обе стороны от первоначальной границы находился один и тот же газ, то наблюдать диффузию можно было бы, только пометив каким-то образом молекулы с одной стороны границы. Этот процесс называют **самодиффузией**. Осуществляется он

для изотопов, один из которых радиоактивен (т. е. его можно отличить от другого), или для газов, у которых близки массы и размеры молекул.

При заданной температуре и молекулярном весе идеального газа можем вычислить среднюю скорость (10.3). Зная коэффициент диффузии, по формуле (10.17) можно найти **длину свободного пробега** (№ 10.40).

Подставляя в (10.17) выражения (10.2), (10.3) и уравнение состояния идеального газа, получаем

$$D = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}}{(\pi m)^{1/2}}\frac{(kT)^{3/2}}{\sigma p} \sim \frac{T^{3/2}}{p}. \qquad (10.19)$$

Найдем **показатель политропического расширения** идеального газа n, при котором коэффициент диффузии его молекул оставался бы постоянным (№ 10.41). При политропическом расширении

$$\frac{dp}{p} = -\frac{ndV}{V}.$$

Из соотношения (10.19)

$$\frac{dp}{p} = \frac{3}{2}\frac{dT}{T}.$$

Для идеального газа

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Решая эти уравнения, находим $n = 3$.

При **адиабатическом процессе**

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

Используя (10.19) и уравнение состояния идеального газа, можем найти изменение коэффициента диффузии в **зависимости от объема** (№ 10.43):

$$\frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(3-\gamma)/2}.$$

Если при политропическом процессе в идеальном газе коэффициент диффузии остается постоянным, то из (10.19)

$$\frac{dp}{p} = \frac{3}{2}\frac{dT}{T}.$$

17-3885

Используя уравнение состояния идеального газа и (10.7), находим молярную теплоемкость процесса (№ 10.44) $C = C_V - R/2$.

По формуле (10.19) можно найти **отношение коэффициентов диффузии**, если задано отношение температур, молекулярных весов и сечений столкновения (№ 10.129).

Сечение столкновения молекул в некотором диапазоне параметров описывается **формулой Сазерленда**:

$$\sigma = \sigma_0\left(1 + \frac{T_0}{T}\right)$$

с двумя константами, для определения которых надо задать при нормальном давлении, например, температуры и коэффициенты диффузии (№ 10.130). С помощью (10.19) находим константы и имеем возможность найти коэффициент диффузии для заданной температуры.

Процесс диффузии происходит при постоянной температуре и постоянной сумме парциальных давлений. Из тонкостенного резинового мешка объемом V_1 **гелий** постепенно **диффундирует** в атмосферу при нормальных условиях. Зная, что в атмосферном воздухе на один атом гелия приходится 10^7 атомов воздуха, оценим **изменение энтропии** гелия в результате диффузии (№ 10.53). Допустим, что мешок, содержащий ν_1 молей гелия, находится в большом объеме V_2, в котором ν_2 молей гелия и ν воздуха, который в данном случае можно рассматривать как один газ, а не смесь газов. Пользуясь формулой для энтропии идеального газа, запишем изменение энтропии газа в большом объеме после диффузии и до нее:

$$S_2 - S_1 = R(\nu_1 + \nu_2)\ln\frac{V_1 + V_2}{\nu_1 + \nu_2} + R\nu\ln\frac{V_1 + V_2}{\nu} -$$

$$- R\nu_1\ln\frac{V_1}{\nu_1} + R\nu_2\ln\frac{V_2}{\nu_2} + R\nu\ln\frac{V_2}{\nu}.$$

В случае диффузии в открытой атмосфере надо считать ν, ν_2 и V_2 бесконечно большими, а отношения V_2/ν и V_2/ν_2 конечными. В результате

$$\Delta S = R\nu_1\ln\frac{V_2/\nu_2}{V_1/\nu_1} = \frac{pV_1}{T_1}\ln\frac{n_1}{n_2}.$$

Минимальная изотермическая работа, необходимая для собирания вышедшего гелия обратно в мешок,

$$A = T\Delta S = pV_1\ln\frac{n_1}{n_2}.$$

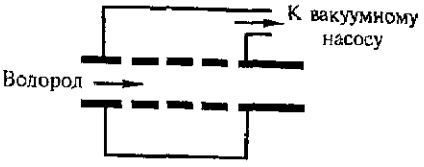

Рис. 10.3

Рассмотрим диффузию **водорода** с очень малой **примесью дейтерия** (концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ %) через малые отверстия в трубе, по которой он протекает (рис. 10.3). Так как дейтерия мало, то молекулы D_2 практически отсутствуют, а есть только HD и H_2. При диффузии через малое отверстие пробег определяется диаметром отверстия и, значит, в данном случае он постоянен. Поэтому коэффициенты диффузии будут относиться как средние скорости (10.3). Так как отношение молекулярных весов равно 3/2, то диффузия водорода в откачиваемое пространство вокруг трубки будет больше в $(1{,}5)^{1/2}$. Во столько же раз уменьшится концентрация дейтерия в этом пространстве (№ 10.45).

Если при **изменении градиента концентрации** (числа частиц в единице объема) во времени диффузионное течение успевает подстраиваться, то его можно считать квазистационарным и использовать (10.16). Рассмотрим, например, испарение воды из запаянной снизу трубки в атмосферу с заданной и постоянной влажностью φ. Таким образом, в трубке на поверхности воды число молекул пара в единице объема $n_{\text{пн}}$ и на верхнем конце $\varphi n_{\text{пн}}$. В некоторый произвольный момент времени уровень воды, измеряемый от верхнего края трубки (рис. 10.4), изменится от начального x_0 до x. За время dt масса воды dm превратится в пар и уровень воды опустится на dx. Обозначая плотность воды ρ, свободный пробег молекул пара λ, их массу m и среднюю скорость теплового движения v, из (10.16) получаем

$$dm = \rho dx = \frac{1}{3}\lambda v n_{\text{пн}}(1-\varphi)m\frac{dt}{x}.$$

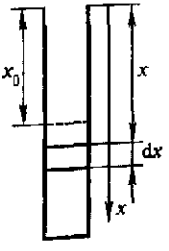

Рис. 10.4

Разделяя переменные и интегрируя, находим время испарения (№ 10.105, 10.106, 10.111). Отметим, что для неизменности температуры воды и пара необходимо подводить тепло, расходуемое на превращение воды в пар.

В этих задачах предполагается, что над поверхностью жидкости пар является насыщенным. Оценим применимость такой идеализации, предпола-

гая, что **каждая молекула**, ударяющаяся о поверхность воды, **прилипает** к ней.

Число молекул, попадающих на единицу поверхности за единицу времени (плотность потока), в идеальном газе определяется количеством молекул в единице объема n и их средней скоростью $v_{ср}$:

$$\frac{dN}{Sdt} = n\frac{v_{ср}}{4}. \qquad (10.20)$$

Поток молекул, выходящий из воды (с единицы площади поверхности), определяется из равновесия с потоком из пара при отсутствии диффузии по трубке вверх. Он равен $n_{пн}v_{ср}/4$. Такой поток молекул воды будет выходить из нее и при отсутствии вещества над поверхностью воды (в вакууме). Скорость испарения при этом

$$\frac{dM}{dt} = mn_{пн}\frac{v_{ср}}{4}$$

постоянная величина, определяемая температурой воды, которую при равновесии имеет и насыщенный пар. Если число молекул пара над поверхностью воды $n < n_{пн}$, то при стационарности разность потоков из жидкости и в жидкость равна **диффузионному потоку по трубке**:

$$(n_{пн} - n)\frac{v_{ср}}{4} = D\frac{n}{L}.$$

Считаем, что влажность на верхнем конце трубки равна нулю, а расстояние до него от поверхности жидкости равно L. Используя (10.17), при известной длине свободного пробега получаем

$$\frac{n_{пн} - n}{n} = \frac{4}{3}\frac{\lambda}{L}$$

(№ 10.110).

Формулой (10.20) можно воспользоваться и при вычислении потока молекул жидкости с единичной площадки за единицу времени, испаряющихся в вакуум при температуре T, если **известно** давление насыщенного пара $p_{пн}$ и **коэффициент прилипания** K (отношение числа молекул пара, прилипающих к поверхности жидкости, к полному числу, ударяющихся о жидкость) (№ 10.109). При стационарности процесса число прилипающих молекул должно быть равно числу испаряющихся. Поэтому

$$j = Kp_{пн}\frac{V_{ср}}{4kT}.$$

Для характеристики разреженности газа используется **число Кнудсена**

$$Kn = \lambda / l.$$

Газ считается **разреженным**, если длина свободного пробега λ превосходит характерные размеры рассматриваемого явления l, т. е. $Kn = \lambda / l \geq 1$. Процесс вытекания газа через отверстие, сравнимое по размеру с длиной свободного пробега, называют **эффузией**.

Для **потока газа из сосуда** объемом V через отверстие площадью S в вакуум в случае эффузии используем (10.20). Найдем изменение со временем числа молекул в единице объема (n) в сосуде. Из (10.20) имеем

$$d\frac{nV}{dt} = -n\frac{v_{cp}S}{4}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{v_{cp}St}{4V}\right).$$

Здесь n_0 соответствует начальному моменту.

Если **истечение** происходит **не в вакуум**, а в разреженный газ, то поток определяется разностью потоков с двух сторон. При их равенстве получаем **динамическое равновесие**. Используя уравнение состояния идеального газа $p = nkT$ и выражение для средней скорости при максвелловском распределении (10.3), из (10.20) находим условие равновесия (**эффект Кнудсена**):

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}. \qquad (10.21)$$

В разреженном газе, находящемся **между** двумя **плоскими** параллельными **пластинами** (на расстоянии много меньше длины пробега молекул газа), имеющими температуры T_1 и T_2, существует равенство потоков молекул, отразившихся от пластин. Обозначая концентрации молекул, отразившихся от пластин n_1 и n_2, и предполагая максвелловское распределение по скоростям, получаем $n_1(T_1)^{1/2} = n_2(T_2)^{1/2}$. При известной концентрации молекул между пластинами $n = n_1 + n_2$ получаем

$$n_1 = n\frac{(T_2)^{1/2}}{(T_1)^{1/2} + (T_2)^{1/2}} \quad \text{и} \quad n_2 = n\frac{(T_1)^{1/2}}{(T_1)^{1/2} + (T_2)^{1/2}}.$$

Средняя кинетическая энергия молекул газа между пластинами (№ 10.119) определяется

$$\langle E\rangle = n_1\frac{3}{2}kT_1 + n_2\frac{3}{2}k_2T_2 = \frac{3}{2}kn(T_1T_2)^{1/2}.$$

Средняя кинетическая энергия молекул, падающих на пластину, равна $2kT$. Число ударов молекул о стенку определяется половиной молекул, находящихся между пластинами (другая половина двигается в другую сторону), на среднюю скорость молекул. Поэтому **поток тепла** между пластинами (№ 10.120)

$$q = \frac{1}{2}n_1\langle v_1\rangle(2kT_1) - \frac{1}{2}n_2\langle v_2\rangle(2kT_2).$$

Если **два сосуда** наполнены идеальным газом и **соединены** двумя **трубками** большого и малого диаметра (по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа, находящегося в сосудах), то давление в сосудах одинаковое. При одинаковых объемах сосудов и разных температурах получаем соотношение для масс газа, находящихся в сосудах

$$\frac{M_{10}}{M_{20}} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Если перекрыть трубку большого диаметра, то равновесие определяется (10.21). Используя уравнение состояния идеального газа, в этом случае для отношения масс имеем

$$\frac{M_1}{M_2} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}.$$

Отсюда находим массу газа, перетекающую после перекрытия широкой трубки (№ 10.77).

В условиях эффекта Кнудсена для газа, находящегося с разных сторон пористой стенки и имеющего отношение температур T_1/T_2, можно найти, например, **разность молярных энтропий** (№ 10.118). Используя уравнение состояния идеального газа и (10.21), для молярных объемов имеем

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1p_2}{T_2p_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}. \qquad (10.22)$$

Разность молярных энтропий находим по формуле для идеального газа.

В отличие от сплошных сред в разреженных газах равенство давлений не приводит к равновесию. При равенстве давлений, но разных температурах получаем **тепловую эффузию**.

Эффузию используют для **разделения изотопов**: тяжелого с молекулярным весом $\mu_т$ и легкого с молекулярным весом $\mu_л$. Эффузия происходит из сосуда с пористыми стенками (размер пор мал по сравнению с длиной свободного пробега в газе) в пространство, из которого прошедший газ откачивается для следующего цикла эффузии. Считаем, что перед очередным циклом средние кинетические энергии изотопов успевают выравниваться. Поэтому для средних скоростей, входящих в (10.20), для изотопов получаем

$$\frac{V_л}{V_т} = \left(\frac{\mu_т}{\mu_л}\right)^{1/2}.$$

Отношение числа прошедших через поры легких изотопов к числу прошедших тяжелых и, следовательно, средних чисел в единице объема определяется (10.20)

$$\frac{n_{л1}}{n_{т1}} = \frac{n_{л0}}{n_{т0}}\left(\frac{\mu_т}{\mu_л}\right)^{1/2}.$$

Если провести N циклов (№ 10.62, 10.117), то в конце будет

$$\frac{n_{лк}}{n_{тк}} = \frac{n_{л0}}{n_{т0}}\left(\frac{\mu_т}{\mu_л}\right)^{N/2}.$$

Рассмотрим **течение сильно разреженного газа по трубке** радиусом r и длиной L, которое определяется столкновениями молекул только со стенками трубки. Поток молекул через трубку определяется разностью независящих друг от друга потоков, входящих в трубку с разных сторон (**течение Кнудсена**). В случае длинных трубок ($L \gg r$) с помощью теории размерности можно получить для потока

$$j = C\frac{r}{L}(j_1 - j_2). \tag{10.23}$$

Здесь j_1 и j_2 определяются (10.20), а C — постоянная, которая, если рассматривать протекание по трубке как диффузию, равна 8/3.

Из (10.11), (10.16), (10.17), (10.3) и условия $\lambda = 2r$ получаем для потока частиц (№ 10.75, 10.76):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2}{3}\pi r^3 v_{ср}\frac{n_1 - n_2}{L} = \frac{4}{3}r^3\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}\frac{n_1 - n_2}{L}. \tag{10.24}$$

При **вытекании** через такую цилиндрическую трубку из **объема** V в вакуум для изменения плотности разреженного газа, находящегося в объеме, получаем (№ 10.78)

$$\frac{dN}{dt} = d\frac{nV}{dt} = -\frac{2}{3}\pi r^3 v_{\text{ср}}\frac{n}{L}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, имеем

$$n = n_0 e^{-t/\tau},$$

где

$$\tau = \frac{3VL}{2\pi r^3 v_{\text{ср}}}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть и **наполнение** полностью эвакуированного **сосуда** (№ 10.79).

Масса протекающего газа выражается через число частиц

$$dM = mdN. \tag{10.25}$$

Массовый расход газа с молекулярным весом μ (при максвелловском распределении по скоростям и одинаковых температурах) в зависимости от разности давлений на концах трубки в соответствии с (10.24) имеет вид (формула Кнудсена)

$$\frac{dM}{dt} = \frac{4}{3}\left(\frac{2\pi\mu}{RT}\right)^{1/2}\frac{r^3}{L}(p_1 - p_2). \tag{10.26}$$

Для процесса **откачивания** объема V идеальным **насосом** ($p_2 \to 0$) через трубку по формуле (10.26) можно найти время откачки до нужного давления (№ 10.69), так как для идеального газа

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\mu V dp}{RTdt} = \frac{4}{3}\left(\frac{2\pi\mu}{RT}\right)^{1/2}\frac{r^3}{L}p. \tag{10.27}$$

По этой формуле определяем и **предельный вакуум** при изменении радиуса трубки (№ 10.71), когда из-за течи в стенках сосуда устанавливается постоянный поток $dM/dt = \text{const}$.

Производительность насоса, используемого для откачки воздуха через трубку, обозначим Π_1 (литров в секунду). Для потока имеем

$$\frac{dN}{dt} = n_2\Pi_1.$$

В случае откачки без трубки такая же скорость откачки (№ 10.70) потребует производительность Π_2, которая определяется из условия

$$\frac{dN}{dt} = n_1\Pi_2 = n_2\Pi_1.$$

Пользуясь (10.24) в виде

$$\frac{dN}{dt} = A(n_1 - n_2),$$

получаем

$$\Pi_2 = \frac{\Pi_1 A}{\Pi_1 + A}.$$

Поток молекул может **переносить импульс**. Например, если в разреженном газе один диск радиусом R подвешен за центр на упругой нити, жестко с ним связанной, так что плоскость его горизонтальна, а другой параллельный ему такой же диск находится под ним на расстоянии меньшем, чем свободный пробег молекул, и вращается с угловой скоростью ω, то молекулярное движение приведет к повороту верхнего диска (закручиванию нити). Предполагаем, что все молекулы движутся с постоянными скоростями и что между дисками они летят практически вертикально, т. е. сохраняют расстояние от оси дисков. Будем считать, что каждая молекула (массой m) при соударении с нижним диском на расстоянии r от оси приобретает горизонтальный импульс $m\omega r$ и передает его верхнему диску. Это приводит к тому, что на площадку верхнего диска (в виде кольца радиусом r и шириной dr), на которую, как следует из (10.20), попадает $2\pi r dr n v/4$ молекул, действует сила $dF = \pi m n v \omega r^2 dr/2$. Для определения момента сил, действующих на верхний диск, надо вычислить интеграл по всей площади диска:

$$M = \frac{\pi}{2} m n v \omega \int_0^R r^3 dr = \frac{\pi}{8} m n v \omega R^4.$$

Если известен модуль кручения нити f, то можно найти угол закручивания нити $\varphi = M/f$ (№ 10.83).

Рассмотрим теперь установившееся **движение диска в перпендикулярном направлении** к плоскости основания в сильно разреженной среде (n молекул массой m в единице объема). Предполагаем, что температура передней поверхности диска меньше, чем задней. Оценим установившуюся скорость движения диска u, считая, что перпендикулярно поверхности диска движется 1/6 молекул среды

со скоростью v, а после отражения от передней поверхности молекула получает относительно поверхности скорость v_2, а относительно задней v_1. Число ударяющих в поверхность в единицу времени молекул находим по (10.24). Давление на поверхность диска определяется изменением импульса молекул в системе координат, связанной с диском. Для установившегося движения давления с обеих сторон диска должны быть одинаковыми:

$$p = \frac{1}{6}nm(v+u)(v_2+u+v) = \frac{1}{6}nm(v-u)(v_1+v-u).$$

Отсюда и находим установившуюся скорость диска (№ 10.81).

Рассмотрим **стационарный диффузионный поток в случае сферической симметрии**. Например, найдем стационарный поток пара от сферической капли жидкости радиусом a, если задан коэффициент диффузии пара D, плотность пара на большом расстоянии от капли ρ_∞, плотность насыщенного пара на поверхности капли $\rho_н$ (зависимостью от кривизны поверхности можно пренебречь). Из (10.18)

$$\frac{dM}{dt} = -DS\frac{d\rho}{dr} = -D4\pi r^2\frac{d\rho}{dr} = \text{const} = A.$$

Отсюда

$$\rho = \frac{A}{4\pi Dr} + \rho_\infty$$

(№ 10.103). Постоянную A (поток пара от капли) находим из условия на поверхности капли

$$A = 4\pi Da(\rho_н - \rho_\infty).$$

Вводя плотность жидкости $\rho_ж$, для массы капли имеем

$$M_к = \frac{4}{3}\pi a^3\rho_ж.$$

Поток массы от капли (A) равен уменьшению ее массы:

$$\frac{dM_к}{dt} = 4\pi a^2\rho_ж\frac{da}{dt} = -4\pi Da(\rho_н - \rho_\infty).$$

Это уравнение позволяет найти время полного испарения капли, если задан ее начальный радиус (№ 10.104).

При рассмотрении плоских и цилиндрических задач необходимо иметь в виду краевые эффекты. Реально нет бесконечных плоскостей и цилиндров. На очень больших расстояниях движение стремится к сферической симметрии. Например, процесс диффузии

паров при испарении воды из блюдца, стоящего на горизонтальной поверхности, вблизи поверхности воды идет как одномерный плоский. Расчет трансформации диффузионного потока сложен даже в случае осевой симметрии. В качестве приближения можно считать, что плоская картина движения переходит в сферически симметричную картину на расстоянии, характеризующем плоский источник (радиус блюдца). Условие на полусфере должно обеспечить сохранение потока массы паров. Число молекул, вылетающих с поверхности жидкости и проходящих через полусферу, будет одинаковым, если давление на поверхности сферы будет во столько меньше давления на поверхности жидкости, насколько сферическая поверхность больше плоской, т. е. в два раза.

Как уже говорилось ранее, число молекул, вылетающих из жидкости, определяется из равновесия между жидкостью и насыщенным паром на границе. Этот поток $\left(N_1 = SdN/dt = Sn_{\text{нп}}\langle v\rangle/4\right)$ определяет время испарения некоторого количества воды в вакуум (t_1). В действительности испарение происходит не в вакуум и в жидкость возвращается поток N_2, а уходит (испаряется) $N_1 - N_2$. Если известно время испарения того же количества вещества в реальных условиях (t_2), то очевидно

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

(№ 10.108).

Сравнение этих результатов указывает на то, что испарение с поверхности происходит достаточно медленно, и можно считать, что у поверхности находится насыщенный пар. Для расчета времени испарения определенного количества воды надо воспользоваться методом расчета потока от капли, приведенным выше. При этом предполагается, что конвекцией можно пренебречь. Надо также иметь в виду, что для испарения должна подводиться необходимая энергия.

Используя законы сохранения, для описания **нестационарной диффузии** в пространстве при коэффициенте диффузии, не зависящем от координат, можно получить уравнение второго порядка в частных производных параболического типа:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right). \qquad (10.28)$$

Для решения его необходимо задать еще начальные и граничные условия.

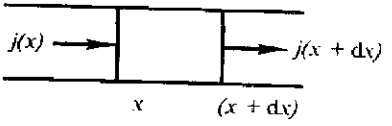

Рис. 10.5

Получим уравнение нестационарной диффузии для **одномерного плоского случая**. Рассмотрим объем вдоль потока от x до $x + dx$ с единичной площадью сечения, перпендикулярного потоку (рис. 10.5). Из этого объема вытекает

$$\left[j(x) - j(x + dx)\right]dt = -\frac{\partial j}{\partial x}\,dxdt.$$

Изменение числа частиц в объеме

$$\left[n(t + dt) - n(t)\right]dx = \frac{\partial n}{\partial t}\,dtdx.$$

Приравнивая эти величины и используя (10.16), получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial(D\partial n/\partial x)}{\partial x}. \qquad (10.29)$$

В случае отсутствия зависимости коэффициента диффузии от координаты получаем частный случай уравнения (10.28).

Если в задаче отсутствуют характерные длины и времена, как, например, в случае неограниченной по времени диффузии в полупространство от границы, где концентрация постоянна (n_0), то из теории размерности следует связь между безразмерными параметрами

$$\frac{n}{n_0} = F\left[\frac{x}{(Dt)^{1/2}}\right] = F(\xi). \qquad (10.30)$$

Отсюда находим, что положение одной и той же концентрации будет меняться со временем по закону

$$x = (Dt)^{1/2}. \qquad (10.31)$$

Концентрация **радиоактивного газа** с течением времени уменьшается за счет распада по закону

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left[-\frac{t\ln 2}{T}\right].$$

Здесь T — период полураспада. Если диффузию газа можно считать одномерной плоской, то в соответствии с (10.30) постоянная кон-

центрация, если бы не было распада, распространялась по закону (10.31). Время изменения концентрации, определяемое из закона распада, надо подставить в (10.31), чтобы найти расстояние, на котором произойдет это изменение (№ 10.60).

Если **два разных газа** с массами частиц m_1 и m_2 начинают **диффундировать** от первоначальной границы раздела один в другой, то вначале концентрации проникающих газов малы. Поэтому можно воспользоваться (10.17) и считать одинаковыми сечения взаимодействия $\sigma_1 = \sigma_2$. Для одинаковой концентрации проникающих частиц получаем

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2}.$$

В таком случае (№ 10.46) из (10.31) следует, что одинаковые концентрации будут находиться от первоначальной границы на расстояниях

$$\frac{l_1}{l_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1/4}.$$

Упорядоченное смещение частиц, накладывающееся на хаотическое (тепловое), называют **дрейфовым движением** или **дрейфом**. Если скорость дрейфового движения частиц u в направлении координаты x меняется по координате y (рис. 10.6), то тепловое движение приводит к переносу импульса, связанного с дрейфовым движением.

При градиенте du/dy плотность потока импульса, связанного с тепловым движением, равна

$$\tau = -\frac{1}{6}nvm\left(u_0 + \lambda\frac{du}{dy} - u_0 + \lambda\frac{du}{dy}\right) = -\frac{1}{3}\lambda vnm\frac{du}{dy}.$$

Изменение импульса за единицу времени — это сила. А сила, отнесенная к единице площади, — напряжение. Таким образом, τ — это касательное напряжение между слоями среды, движущимися с разными скоростями $u(y)$.

Окончательно получаем **закон Ньютона для вязкого трения**:

$$\tau = -\eta\frac{du}{dy}. \qquad (10.32)$$

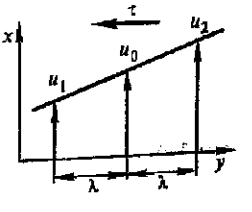

Рис. 10.6

Коэффициент вязкого (внутреннего) **трения** в идеальном газе

$$\eta = \frac{1}{3}\lambda v n m = D\rho. \qquad (10.33)$$

При заданной вязкости η и массе атома газа m можно для нормальных условий ($T = 273$ K, $p = 1$ атм) вычислить (№ 10.64) среднюю скорость v по (10.3), среднюю длину свободного пробега λ по (10.33), среднее число столкновений ν атомов в 1 см^3 по (10.2) с учетом того, чтобы не считать одно столкновение дважды:

$$\nu = \frac{v}{\lambda}\frac{n}{2} = \frac{v p N_A}{\lambda R T},$$

газокинетическое эффективное сечение атома

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} n \lambda} = \frac{RT}{\sqrt{2} p N_A},$$

газокинетический радиус атома

$$r = \left(\frac{\sigma}{\pi}\right)^{1/2}.$$

Если для идеального газа заданы коэффициент вязкости (η), молекулярный вес (μ), температура (T) и давление (p), то, используя (10.3) и уравнение состояния идеального газа, из (10.33) вычисляем **длину свободного пробега** λ (№ 10.63).

Зная изменение коэффициентов диффузии и вязкости при некотором процессе, можно определить и изменение других функций, в частности **энтропии**. Если, например, задано, что

$$\frac{D_2}{D_1} = 2 \quad \text{и} \quad \frac{\eta_2}{\eta_1} = \sqrt{2},$$

то из (10.19) следует

$$\frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{p_1}{p_2},$$

а из (10.33)

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 2\frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

Поэтому

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \sqrt{2}.$$

Используя это и уравнение состояния идеального газа, получаем

$$\frac{T_2}{T_1} = 2.$$

Для идеального газа изменение энтропии (№ 10.113)

$$\Delta S = \nu\left[C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{\rho_1}{\rho_2}\right].$$

Может быть задано изменение динамической вязкости

$$\nu_в = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{3}\lambda v = \frac{1}{3}\frac{v}{n\sigma}$$

и число ударов на единицу площади $N = nv/4$ (№ 10.114). Для изменений имеем

$$\frac{\nu_{в2}}{\nu_{в1}} = \frac{v_2 n_1}{v_1 n_2} = \frac{n_1}{n_2}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}, \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{n_2 v_2}{n_1 v_1} = \frac{n_2}{n_1}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}.$$

Отсюда находим

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\nu_{в2}}{\nu_{в1}}\frac{N_2}{N_1} \quad \text{и} \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1}{N_2}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}.$$

Эффективное **сечение взаимодействия** σ можно выразить через коэффициент вязкости η, используя уравнение состояния идеального газа и связь средней скорости с температурой:

$$\sigma = \frac{(\mu RT)^{1/2}}{N_A \eta}.$$

Эффективный объем молекулы V_0 можно оценить по сечению взаимодействия $V_0 \sim \sigma^{3/2}$. Это позволяет оценить плотность жидкости при конденсации этого газа (№ 10.125)

$$\rho_ж = \frac{\mu}{N_A V_0}.$$

При теоретическом описании свойств реальных газов энергию взаимодействия двух атомов как функцию расстояния между ними можно представить в виде **потенциала Леннарда—Джонса**

$$U(r) = 4\varepsilon_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right].$$

Постоянные величины ε_0 и r_0 подбираются по экспериментальным данным. Взаимодействие быстро убывает с расстоянием, как и должно быть, если атомы нейтральны, и взаимодействие между ними связано с их поляризацией (дипольной или квадрупольной). Таким образом, можно ограничиваться взаимодействием только с ближайшими соседями. Первый член (положительный) описывает силы отталкивания. Он при сближении атомов очень быстро возрастает. Второй член (отрицательный) описывает силы притяжения. На рис. 10.7 показана зависимость потенциала от расстояния между атомами. Потенциал равен нулю при $r = r_0$ и стремится к нулю при больших расстояниях между атомами, т. е. при отсутствии взаимодействия. Минимум зависимости можно найти, приравнивая производную нулю. Он равен $(-\varepsilon_0)$ при $r = r_0 2^{1/6}$. Энергия ε_0 представляет энергию связи. Тепловая энергия (kT) должна превосходить ε_0, чтобы превратить вещество в газ. Критическую температуру, при которой нет различия между жидкостью и газом (паром), можно оценить как $T_к = \varepsilon_0/k$. Используя для пробега обычную формулу (10.2) и предполагая, что сечение взаимодействия порядка r_0^2, а обратная величина числа частиц в единице объема пропорциональна объему атома r_0^3, получаем

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{r_0^3}{r_0^2} = r_0 .$$

Отсюда для оценки коэффициента **диффузии** (10.17) в газе с массой молекул m вблизи **критической точки** (№ 10.126) имеем

$$D \sim v\lambda \sim \left(\frac{kT_к}{m}\right)^{1/2} r_0 \sim \left(\frac{\varepsilon_0}{m}\right)^{1/2} r_0 .$$

Учитывая, что при максимальном сближении атомов потенциал взаимодействия порядка kT, и пренебрегая силами притяжения по сравнению с силами отталкивания, получаем

$$U(r) \sim 4\varepsilon_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \sim kT .$$

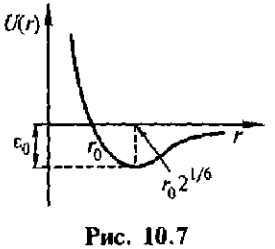

Рис. 10.7

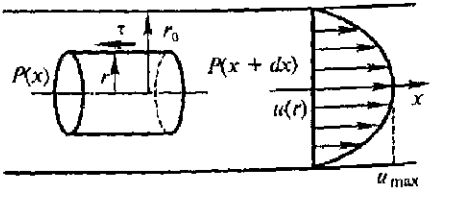

Рис. 10.8

Отсюда имеем связь между минимальным расстоянием между атомами, которое можно принять за размер атома, $r(T) \sim T^{-1/12}$. В таком случае для сечения взаимодействия получаем $\sigma \sim T^{-1/6}$. Для газа из таких атомов температурная зависимость коэффициента вязкости при низких плотностях и высоких температурах (№ 10.127) следует из (10.33) и (10.2)

$$\eta \sim \frac{nmv}{n\sigma} \sim T^{1/2}T^{1/6} \sim T^{2/3}.$$

Рассмотрим **стационарное течение вязкой жидкости по цилиндрической трубе постоянного сечения**. На рис. 10.8 показан цилиндрический элемент этого течения, имеющий основания радиусом r и боковую поверхность длиной dx. При стационарном течении ускорение равно нулю, поэтому сила давления, проталкивающая элемент в положительном направлении оси x, уравновешивается силой трения на его боковой поверхности:

$$\pi r^2\left[p(x) - p(x+dx)\right] = -\pi r^2 \frac{dp}{dx}dx = 2\pi r dx \tau.$$

Пользуясь (10.32), находим

$$2\eta \frac{du}{dr} = r\frac{dp}{dx}. \qquad (10.34)$$

Стационарность течения и неизменность поперечного сечения трубы приводят к тому, что это уравнение не меняется по длине трубы (по x). Поэтому градиент давления можно вычислять как отношение разности давлений (например, на выходном сечении p_2 и на входном p_1) к расстоянию между сечениями l:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_2 - p_1}{l}. \qquad (10.35)$$

Для движения жидкости в положительном направлении оси x необходимо $p_1 > p_2$.

Подставляем (10.35) в (10.34) и интегрируем по r

$$u = -\frac{(p_1 - p_2)r^2}{4\eta l} + \text{const}.$$

Постоянная определяется из условия, что на поверхности трубы ($r = r_0$) жидкость тормозится до нуля

$$u = \frac{(p_1 - p_2)(r_0^2 - r^2)}{4\eta l}. \qquad (10.36)$$

Скорость от радиуса зависит по параболическому закону. Максимальная скорость на оси трубы

$$u_{\max} = \frac{(p_1 - p_2) r_0^2}{4\eta l}. \tag{10.37}$$

Массовый расход жидкости постоянной плотности ρ вычисляем, интегрируя по сечению:

$$\begin{aligned} Q = \frac{dm}{dt} &= \pi\rho \frac{p_1 - p_2}{2\eta l} \int_0^{r_0} \left(r_0^2 - r^2\right) r dr = \\ &= \pi\rho (p_1 - p_2) \frac{r_0^4}{8\eta l} = \rho\pi r_0^2 \frac{u_{\max}}{2}. \end{aligned} \tag{10.38}$$

Отсюда средняя скорость

$$\langle u \rangle = \frac{u_{\max}}{2}. \tag{10.39}$$

Для идеального газа плотность связана с давлением уравнением состояния

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}.$$

Для вычисления массового расхода идеального газа в (10.38) вернемся к градиенту давления в соответствии с (10.35)

$$Q = -\pi\mu p \frac{dp}{dx} \frac{r_0^4}{8\eta RT}.$$

Интегрируя по x, получаем для массового расхода идеального газа (№ 10.66)

$$Q = \pi\mu \left(p_1^2 - p_2^2\right) \frac{r_0^2}{16\eta lRT}. \tag{10.40}$$

Откачивание газа из камеры объемом V через трубку радиусом r и длиной l с помощью идеального насоса описывается (10.40), где $p_2 = 0$. Оценим **время откачивания** от давления p_{11} до давления p_{12} (№ 10.68). Используя (10.40), получаем

$$Q = -\frac{dm}{dt} = \pi\mu p^2 \frac{r^4}{16\eta lRT}. \tag{10.41}$$

Здесь масса идеального газа в

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

Поэтому

$$-\frac{dm}{dt} = -V\mu\frac{dp/dt}{RT} = \pi\mu p^2\frac{r^4}{16\eta lRT}. \qquad (10.42)$$

Отсюда, интегрируя, получаем

$$t = 16\eta lV\frac{1/p_{12} - 1/p_{11}}{\pi r^4}.$$

В вязкой жидкости, находящейся между двумя бесконечными параллельными пластинами, одна из которых двигается относительно другой со скоростью v, устанавливается течение (Куэтта) с линейным градиентом скорости, как это следует из (10.34). Напряжение трения на пластинах, находящихся на расстоянии h, имеем из (10.32)

$$\tau = \eta\frac{v}{h}. \qquad (10.43)$$

Течение с линейным градиентом устанавливается также между двумя параллельными дисками, один из которых вращается относительно другого с угловой скоростью ω. Так как линейная относительная скорость меняется пропорционально расстоянию от оси вращения, для подсчета сил и моментов будем рассматривать движение в кольцевых площадках. Для силы на кольцевой площадке на расстоянии r от оси вращения получаем

$$dF = 2\pi r dr\eta\frac{v}{h}.$$

Для момента сил на кольцевой площадке имеем

$$dM = rdF = 2\pi\eta\omega r^3\frac{dr}{h}.$$

Интегрируя по радиусу, для полного момента сил получаем

$$M = \pi\eta\omega\frac{R^4}{2h}.$$

Если один диск подвешен на упругой нити с известным модулем кручения f, а второй вращается под ним, то угол поворота определяется (№ 10.82) соотношением $\varphi = M/f$.

Работа сил трения на единицу площади, определяемых (10.32), равна диссипации энергии. Диссипация мощности (энергии за единицу времени) в слое толщиной dy

$$\eta \frac{du}{dy}(u + du) - \eta \frac{du}{dy} u = \eta \left(\frac{du}{dy} \right)^2 dy.$$

Таким образом, на единице площади за единицу времени в слое толщиной dy **выделяется тепло**

$$\frac{dQ}{dtds} = \eta \left(\frac{du}{dy} \right)^2 dy. \qquad (10.44)$$

Найдем, какая мощность (энергия в единицу времени) расходуется на выделение тепла, когда по **цилиндрической горизонтальной трубке** радиусом R и длиной l, выходящей из сосуда вблизи дна, вытекает вода, уровень которой над дном в данный момент равен h (№ 10.73). Разность давлений на входе и выходе трубки равна давлению столба жидкости в сосуде $p = \rho gh$. Из (10.36) получаем

$$u(r) = \rho gh \frac{R^2 - r^2}{4\eta l}.$$

Используя это, вычисляем мощность

$$N = \eta l \int_0^R \left(\frac{du}{dr} \right)^2 2\pi r dr = \pi \frac{\left(\rho gh R^2 \right)^2}{8\eta l}.$$

В **поле внешней силы** F, действующей на частицы, обладающие тепловым движением, возникает дрейф частиц, сдерживаемый соударениями, скорость которого u пропорциональна силе

$$u = BF. \qquad (10.45)$$

Коэффициент B называют **подвижностью**.

Если v — средняя скорость теплового движения частиц массой m, λ — длина пробега, τ — время между соударениями и a — ускорение движения, то

$$B = \frac{a\tau}{F} = \frac{\tau}{m} = \frac{\lambda}{mv} = \frac{\lambda v}{mv^2} = \frac{D}{kT}.$$

Отсюда следует формула **Эйнштейна** для связи коэффициента диффузии с подвижностью для идеального газа

$$D = BkT. \qquad (10.46)$$

Для подвижности шарика радиусом a в вязкой жидкости **Стоксом** получена формула

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}. \qquad (10.47)$$

Тепловое движение молекул воздействует и на достаточно крупные частицы, за движением которых можно наблюдать. Такие частицы называют **броуновскими** (по имени английского ученого, который впервые сообщил об этих наблюдениях). Случайный характер действия молекул, несмотря на изотропность, все же приводит к смещению броуновских частиц. Эйнштейном было получено, что средний квадрат смещения по координате в зависимости от времени t

$$\langle x^2 \rangle = 2kTBt = 2Dt. \qquad (10.48)$$

По пространству для $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

$$\langle r^2 \rangle = 6kTBt = 6Dt. \qquad (10.49)$$

Для среднего квадрата перемещения в плоскости (например, горизонтальной) $l^2 = x^2 + y^2$ получаем

$$\langle l^2 \rangle = 4kTBt = 4Dt. \qquad (10.50)$$

Время ухода броуновской частицы на расстояние r (№ 10.139) из (10.49) и (10.47) равно

$$t = \frac{\pi a \eta r^2}{kT}.$$

Наблюдая броуновское движение частиц, например, зерен гуммигута радиусом a при известной температуре T в жидкости с известной вязкостью η и измеряя среднее квадратичное перемещение их в некотором фиксированном направлении за время t, можем из (10.48) и (10.47) найти **число Авогадро** (№ 10.90):

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{2RTt}{\langle x^2 \rangle 6\pi\eta a}.$$

При **падении** частицы массой m **в вязкой среде**, например, капельки масла в воздухе (№ 10.92), с высоты h время падения из (10.45) равно

$$t = \frac{h}{u} = \frac{h}{Bmg}.$$

Средний квадрат **отклонения** частицы **в горизонтальной плоскости** определяем из (10.50).

В случае падения в более плотной среде надо учитывать **силу Архимеда**. Например, при падении стальных шариков плотностью ρ в жидкости плотности $\rho_ж$ (№ 10.116) для среднеквадратичного отклонения из (10.50)

$$\langle l^2 \rangle = \frac{3hkT}{\pi(\rho - \rho_ж) g a^3}.$$

Если задан размер броуновской частицы и вязкость среды, то по (10.47) находим B, а затем для заданной температуры по (10.50) определяем среднеквадратичное смещение в горизонтальной плоскости в зависимости от времени (№ 10.89, 10.98).

Подставляя в (10.49) соотношения (10.17), (10.2) и (10.3), при нормальных условиях можем оценить, на какое **среднее расстояние удалится** от исходного положения молекула в течение заданного времени (№ 10.59).

При **выделении частиц** газа A из точечного источника в атмосфере газа B происходит диффузия частиц газа A. Продвижение частицы газа A от источника будет определяться (10.49), как при броуновском движении. Найдем средний квадрат удаления их, если известно, что после n соударений ($n \gg 1$) с частицами газа B происходит соединение частиц A и B (№ 10.48). При известной длине свободного пробега λ и средней тепловой скорости v находим коэффициент диффузии по (10.17), время между соударениями λ/v, время до соединения $t = n\lambda/v$ и средний квадрат удаления по (10.49).

Движением броуновских частиц является и **распространение пахучего** вещества в воздухе при отсутствии конвекции. Найдем отношение времен распространения запаха на одно и то же расстояние при различных температурах (№ 10.51). Предполагая постоянство давления воздуха и пользуясь (10.19), получаем

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2}.$$

В реальных условиях конвекция и турбулентное перемешивание значительно сокращают время распространения выделившегося вещества. По наблюдениям известно, что благодаря турбулентности время перемешивания радиоактивных **газов от ядерных взрывов** по всей земной атмосфере составляет около одного года (№ 10.52). Оценим время диффузии по (10.49) на другую сторону Земли:

$$t = \frac{(\pi R_{земли})^2}{6D}.$$

Для средней длины пробега $\sim 10^{-5}$ см, средней скорости теплового движения $\sim 10^5$ см/с и радиуса Земли $6{,}4 \cdot 10^8$ см время оказывается больше в 10^{11} раз.

Если предполагать, что процесс блуждания космических лучей в Галактике подобен диффузии, и задаться некоторой эффективной длиной свободного пробега космических частиц (лучей), то по (10.49) можно оценить время, за которое они уйдут на определенное расстояние, имея скорость хаотического движения, близкую к скорости света (№ 10.61).

В жидкости в результате, например, действия инерционных сил могут образовываться полости (разрывы типа кавитации), которые заполняются воздухом и парами жидкости. Представляет интерес оценить, как быстро восстановится целостность жидкости, хотя бы для какого-нибудь частного случая, например в столбике вертикально расположенного спиртового термометра. Пузырек воздуха находится на глубине L от верхнего уровня жидкости плотности $\rho_ж$. Предполагаем, что воздух не растворяется в жидкости и жидкость не перетекает по поверхности трубочки, а восстановление непрерывности столбика происходит за счет диффузии паров жидкости от верхней поверхности пузырька к нижней. Считаем, что давление воздуха, равное весу жидкости над пузырьком, значительно меньше давления насыщенного пара при заданной температуре T:

$$p_{пн} \gg \rho_ж g L.$$

Через воздушный пузырек должна пройти вся жидкость, находящаяся над ним. Поток молекул пара j определяется их количеством в единице объема n при давлении насыщенного пара и скоростью дрейфа u под действием силы тяжести. Используя (10.45) и (10.46), получаем

$$j = nu = nBmg = \rho_п g B = \rho_п \frac{gD}{kT}.$$

Здесь m — масса молекулы пара, а $\rho_п = mn$ — плотность пара.

Время прохождения всей массы жидкости, находящейся над воздушным пузырьком в виде потока пара (№ 10.112), равно

$$\tau = \frac{\rho L}{mj}.$$

Если известно эффективное сечение столкновений молекул пара, то, используя (10.17), (10.2) и (10.3), можем оценить время.

Моделью броуновского движения является так называемая доска Гальтона (рис. 10.9). В доску вбиты гвоздики таким образом, что они препятствуют прямому скатыванию по доске шариков, радиус

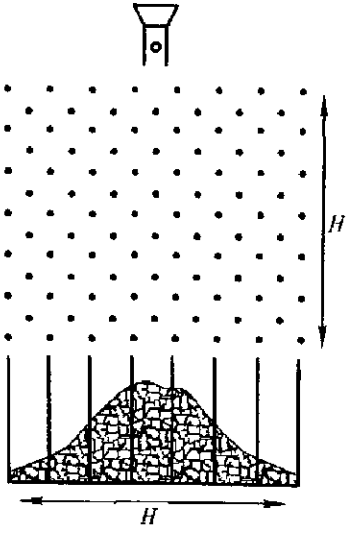

Рис. 10.9

которых r значительно больше диаметра гвоздика и значительно меньше расстояния между гвоздиками. Доска имеет некоторый наклон от вертикальной плоскости и иногда прикрыта стеклом, чтобы шарики не выскакивали. Внизу доски могут быть помещены ячейки для накопления бросаемых в воронку сверху шариков. Доска позволяет установить, насколько шарик удаляется от направления бросания, и найти распределение их по величине отклонения.

Для оценки длины пробега воспользуемся (10.2). Так как движение происходит в плоскости, то сечение взаимодействия порядка r, а вместо числа частиц в единице объема надо взять число гвоздиков N на единицу площади доски S:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \sim \frac{S}{rN} \sim \frac{H^2}{rN}.$$

Обозначая среднюю скорость падения шарика v, которую можно считать близкой к скорости «молекулярного» движения, получаем для времени падения $\Delta t = H/v$ и для среднего квадрата отклонения шарика от вертикали (№ 10.128) из (10.48)

$$\langle x^2 \rangle \sim D\Delta t \sim \frac{H^3}{rN}.$$

Скорость дрейфа заряженной частицы (заряд e, масса m) **в электрическом поле** напряженностью E при заданной температуре теплового движения можно найти, если известна длина свободного пробега частицы (№ 10.54) по формуле (10.45), (10.46), (10.17) и (10.3)

$$u = \lambda \langle v \rangle \frac{eE}{3kT}.$$

При измерении заряда электрона по методу Милликена измеряются скорость падения v_1 при выключенном электрическом поле под действием силы тяжести (mg) и скорость подъема v_2 при включенном электрическом поле под действием суммарной силы ($eE - mg$). Из (10.45) $v_1 + v_2 = BeE$. Если известен средний квадрат смещения

однозарядной частицы в направлении горизонтальной оси x $\langle(\Delta x)^2\rangle = a$ за время τ (№ 10.93, 10.94), то, пользуясь (10.46), (10.17), (10.2) и (10.3), находим заряд и затем число Авогадро из соотношения

$$eN_A = 2RT(v_1 + v_2)\frac{\tau}{aE}.$$

Капля жидкости, несущая на себе **заряд** e, наблюдается в камере, наполненной известным идеальным газом плотностью ρ при давлении p. Сила тяжести, действующая на каплю, уравновешивается электрическим полем напряженности E, т. е. $mg = eE$. При этом за время τ капля по сложной траектории отходит от своего начального положения на Δr, определяемое (10.49). Скорость установившегося падения капли при выключенном электрическом поле (№ 10.58) u определяется (10.45) и (10.49), в которых используем уравнение состояния идеального газа.

Из (10.45) и (10.47) для скорости падения капли радиусом r в поле тяжести получаем

$$u = \frac{mg}{6\pi\eta r}.$$

Если **падение** происходит **внутри** некоторого **объема** V, наполненного воздухом, который затем **адиабатически расширяется** в α раз, например, в камере Вильсона (№ 10.115), то скорость падения изменяется обратно пропорционально коэффициенту вязкости. Из (10.33) следует, что $\eta \sim (T)^{1/2}$. Используя адиабатическую зависимость для идеального газа $TV^{(\gamma-1)} = \text{const}$, в которой для воздуха $\gamma = 1{,}4$, находим изменение скорости падения.

При падении тела в вязкой жидкости под действием силы тяжести увеличиваются скорость падения и сила сопротивления. Максимальная скорость достигается, когда сила сопротивления станет равной силе тяжести. Стоксом установлено, что сила сопротивления для шарика радиусом r

$$F = 6\pi\eta r v. \tag{10.51}$$

Приравнивая эту силу mg, находим максимальную скорость падения

$$v_м = \frac{2}{9}\rho g\frac{r^2}{\eta}. \tag{10.52}$$

Здесь плотность шарика определяется из соотношения $m = (4/3)\pi\rho r^3$.

Падению капелек воды (тумана) в воздухе препятствует молекулярное движение, которое создает у них броуновское движение со

средней тепловой скоростью $v_т$, определяемой при температуре T соотношением

$$\frac{mv_т^2}{2} = \frac{3}{2}kT. \qquad (10.53)$$

Сравнивая с (10.52), находим **минимальный радиус капли**, начиная с которого **происходит падение** капли на землю (№ 10.95), из условия $v_м \geq v_т$.

Аналогичным образом можно оценить размер **алюминиевых частиц** в растворителе, для которых скорость вязкого падения сравняется со скоростью теплового движения (№ 10.99). Частица не выпадет в осадок, если тепловое движение поднимает ее хотя бы на ее размер, т. е. $kT > mgr$. Частицы, для которых $r > kT/(mg)$, будут выпадать в осадок. Эффективная масса находится с учетом силы Архимеда. Окончательно

$$r^4 > \frac{3kT}{4\pi\Delta\rho g}.$$

Если **частицы**, например, пыли в воздухе имеют **различные размеры**, то возникает вопрос: частицы какого размера наиболее долго удержатся в воздухе внутри сферического сосуда радиусом R (№ 10.96)? Предполагается, что частицы между собой не сталкиваются (их мало), а при столкновении со стенкой прилипают к ней. Скорость вязкого падения в поле тяжести определяется (10.52). Максимальное время, через которое частица попадает при таком падении на стенку сосуда,

$$t_{вп} = 2\frac{R}{v} = 2R\frac{6\pi\eta r}{mg} = 9\eta\frac{R}{\rho g r^2}.$$

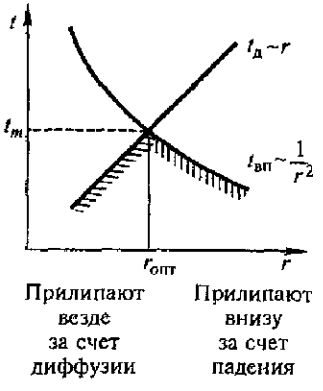

Рис. 10.10

Эта зависимость времени от размера частицы показана на рис. 10.10. Под действием молекулярного движения частицы диффундируют во всех направлениях, в том числе и вверх (против падения в поле тяжести). Максимальное время броуновского движения вверх

$$t_д = \frac{R^2}{2D} = 3\pi\eta R^2\frac{r}{kT}.$$

Эта зависимость также отражена на рис. 10.10. Как видно из рисунка, частицы ма-

лых размеров долго бы падали в поле тяжести, но за счет броуновского движения с большой скоростью они прилипают к стенкам. Когда радиус частицы достигает оптимальной величины $r_{опт}$, то они начинают прилипать за счет падения в поле тяжести. Таким образом, дольше всего удерживаются в воздухе частицы оптимального радиуса.

Молекулярное тепловое движение приводит к появлению у броуновской частицы кроме поступательного движения еще и **вращательного**, т. е. к выравниванию энергии по всем степеням свободы. Если момент инерции частицы I, то кинетическая энергия вращательного движения

$$K = \frac{L^2}{2I}.$$

Поэтому на три вращательные степени свободы получаем

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

Тогда для среднеквадратичного момента импульса (№ 10.97) имеем

$$\langle L^2 \rangle = 2I\langle K \rangle = 3IkT.$$

В поле тяжести на взвешенные в жидкости броуновские частицы действуют сила тяжести и сила Архимеда. Обозначая суммарную силу f, для потока частиц, вызванного этой силой вдоль оси x, направленной по полю тяжести, из (10.45) получаем nBf. Здесь n — плотность броуновских частиц, которая в соответствии с распределением Больцмана определяется распределением

$$n(x) = n_0 \exp\frac{fx}{kT}.$$

В стационарном режиме поток под действием силы тяжести уравновешивается диффузией $nBf = Ddn/dx$. Вычисляя производную по больцмановскому распределению, получаем **связь между коэффициентом диффузии и подвижностью** (10.46) (№ 10.87).

Сила Архимеда может оказаться больше силы тяжести. Например, **капельки жира в молоке** всплывают и образуют небольшой слой, который диффузия не может разрушить. Если уровень молока в сосуде l, то время образования слоя можно оценить, используя (10.45):

$$\tau_{обр} = \frac{l}{Bf} = \frac{l}{BV(\rho_в - \rho_ж)g}.$$

Здесь V — объем капельки жира, $\rho_ж$ — ее плотность, которая меньше плотности окружающей среды, близкой к плотности воды $\rho_в$.

При попадании этого сосуда в невесомость (№ 10.101) диффузия разрушает слой капелек жира. Время восстановления однородного состояния в молоке можно оценить, используя (10.48) и (10.46):

$$\tau_{вос} = \frac{l^2}{2D} = \frac{l^2}{2BkT}.$$

Если температура та же, что и при образовании слоя, когда диффузия не могла разрушить слой, т. е. было $kT \ll V(\rho_в - \rho_ж)gl$, то $\tau_{вос} \gg \tau_{обр}$.

Теплоемкость вещества на одну частицу c_0 можно выразить через молярную теплоемкость C_V, молекулярный вес μ и массу частицы m:

$$c_0 = m\frac{C_V}{\mu}.$$

Если в веществе есть градиент температуры dT/dx (рис. 10.11), то молекулярное движение **переносит тепло**. Плотность потока тепла

$$q = \frac{dQ}{Sdt} = -\frac{1}{6}nvc_0\left(T_0 + \lambda\frac{dT}{dx} - T_0 + \lambda\frac{dT}{dx}\right) = -\frac{1}{3}\lambda vnc_0\frac{dT}{dx}.$$

Отсюда получаем **закон Фурье** для стационарной **теплопроводности**:

$$q = -\chi\frac{dT}{dx}. \qquad (10.54)$$

Коэффициент теплопроводности для идеального газа

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda vnc_0 = D\rho\frac{C_v}{\mu}. \qquad (10.55)$$

Как видно из уравнений (10.33) и (10.55), между коэффициентами переноса для идеального газа существует связь. Отметим, что отношение коэффициента вязкости к плотности, что является коэффициентом диффузии, называют также коэффициентом **кинематической вязкости**.

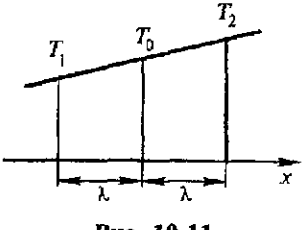

Рис. 10.11

Если задано отношение коэффициентов вязкости известных газов, то из (10.33)

$$\frac{\rho_2 D_2}{\rho_1 D_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1}.$$

Отношение коэффициентов теплопроводности находим из (10.55) (№ 10.65).

Используя соотношения для идеального газа и максвелловское распределение, из (10.55) получаем

$$\chi = \frac{1}{3}\frac{C_V}{N_A\sigma}\left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}. \qquad (10.56)$$

Это позволяет найти изменение коэффициента теплопроводности при некоторых процессах (№ 10.132). При известной зависимости сечения столкновения от температуры, например, Сазерленда $\sigma = \sigma_0(1 + S/T)$, в которой две константы, которые могут быть найдены, если заданы коэффициенты теплопроводности при двух температурах в диапазоне пригодности формулы. После этого можно найти коэффициент теплопроводности для третьей температуры в диапазоне пригодности формулы (№ 10.131).

Найдем изменение энтропии идеального газа в процессе, при котором коэффициент диффузии остается постоянным, а коэффициент теплопроводности возрастает в два раза (№ 10.42). При равенстве коэффициентов диффузии из (10.19) получаем

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}.$$

По условию для коэффициента теплопроводности имеем $\rho_2 = 2\rho_1$. Из уравнения состояния идеального газа получаем

$$\frac{p_2}{p_1} = 2\frac{T_2}{T_1}.$$

Используя соотношение, полученное выше, имеем

$$\frac{T_2}{T_1} = 4.$$

Изменение энтропии идеального газа

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} = 8R\ln 2.$$

В случае нестационарной теплопроводности при коэффициенте еплопроводности, не зависящем от координат, можно получить уравнение типа (10.28):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right). \qquad (10.57)$$

Здесь коэффициент

$$D = \frac{\chi\mu}{\rho C_V}$$

и называется **коэффициентом температуропроводности**. Обозначение этого коэффициента взято таким, так как из (10.55) видно, что это и есть коэффициент диффузии.

Если коэффициент температуропроводности зависит, например, от температуры, а температура меняется по координатам, то, в частности, для одномерного движения, при котором D зависит от координаты, уравнение теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial(D\partial T/\partial x)}{\partial x}. \qquad (10.58)$$

Распространение тепла (температуры) по пространству аналогично распространению концентрации, которое в одномерном случае при постоянном D описывается (10.31). Координата одной и той же температуры в зависимости от времени меняется следующим образом:

$$x = \left(\frac{\chi t}{\rho C_V}\right)^{1/2}. \qquad (10.59)$$

Если имеется локальный «горб» температуры (рис. 10.12), то происходит его «размазывание» по координате в соответствии с (10.59). Такой процесс, в частности, может происходить в звуковой волне. Звуковая волна представляет периодические изменения давления, плотности и температуры. Частота звука f связана с периодом T, скоростью c и длиной волны λ:

$$\lambda = cT = \frac{c}{f}.$$

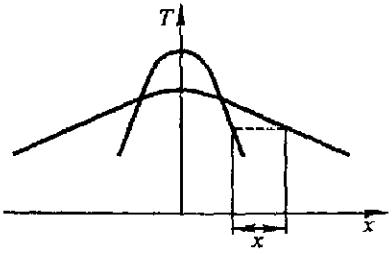

Рис. 10.12

Оценим, на какое расстояние l может распространиться звуковая волна, если она размывается только теплопроводностью, которая невелика, так что скорость звука определяется адиабатической сжимаемостью (№ 10.39). Будем считать, что волна исчезнет, если она размывается на половину своей длины. Поэтому расстояние, на которое распространится волна,

$$l = ct = \frac{c\lambda^2 \rho C_V}{4\chi} = \frac{c^3 \rho C_V}{f^2 \chi}.$$

Формулы для плотности потоков (10.16), (10.32) и (10.54) можно применить для одномерных **стационарных** потоков в плоском, цилиндрическом и сферическом случаях. Продемонстрируем на примере распространения тепла, что дает сохранение потока при постоянных коэффициентах. При **плоском движении** площадь поперечного сечения потока постоянна. Поэтому

$$q = -\chi \frac{dT}{dx} = \text{const}, \tag{10.60}$$

откуда

$$dT = -\frac{q dx}{\chi}.$$

Если при $x = x_0$ задано $T = T_0$, то

$$T = T_0 - \frac{q}{\chi}(x - x_0). \tag{10.61}$$

При $q > 0$ предполагается, что поток тепла идет в положительном направлении оси x. Температура падает с увеличением x линейно.

Если задана теплопроводящая среда, например стальной стержень известной длины и сечения с известной теплопроводностью и температурами на концах, то можно найти проходящее тепло, которое в частном случае (№ 10.12) может пойти на фазовое превращение вещества. При известной теплоте превращения и времени процесса определяется масса вещества, испытавшего превращение.

Если известно количество прошедшего тепла (Q), то, учитывая связь

$$q = \frac{dQ}{dt},$$

можем найти время процесса. Для достаточно тонкой проводящей тепло оболочки (№ 10.24) процесс передачи является одномерным, как для стержня.

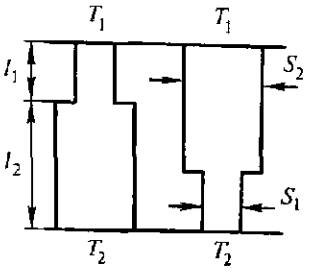

Рис. 10.13

Используемые в различных устройствах стержни крепления являются проводниками тепла. Возникает вопрос об уменьшении потока тепла путем уменьшения площади сечения стержня. На рис. 10.13 показаны два стержня между высокой температурой T_1 и низкой T_2. В одном случае сужение стержня (S_1) находится вблизи более высокой температуры, где коэффициент теплопроводности, зависящий от температуры, больше, в другом случае — вблизи более низкой температуры. Докажем, что поток тепла в обоих случаях одинаков (№ 10.20). Исходим из того, что поток тепла постоянен по длине стержня (нигде не накапливается). Обозначая температуру в точке изменения сечения T_n, для потока тепла получаем

$$Q = \frac{S_1}{l_1}\int_{T_1}^{T_n}\chi(T)\,dT = \frac{S_2}{l_2}\int_{T_n}^{T_2}\chi(T)\,dT = \frac{S_2}{l_2}\left(\int_{T_1}^{T_2}\chi(T)\,dT - \int_{T_1}^{T_n}\chi(T)\,dT\right).$$

Отсюда находим интеграл на первом участке и подставляем его в выражение для потока. В результате

$$Q = \left(\frac{l_1}{S_1} + \frac{l_2}{S_2}\right)^{-1}\int_{T_1}^{T_2}\chi(T)\,dT.$$

Видно, что поток одинаков для обоих вариантов.

Проводящий тепло **стержень** может связывать **два тепловых резервуара** с разными температурами. Предположим, что резервуары имеют одинаковые массы M, одинаковые удельные теплоемкости C и разные начальные температуры $T_{10} > T_{20}$. Если все тепло через стержень передается от одного резервуара к другому, то

$$CM(T_{10} - T_1) = CM(T_2 - T_{20}),$$

т. е.

$$T_1 + T_2 = T_{10} + T_{20} = \text{const}.$$

Для потока тепла через стержень длиной l, сечением S, имеющий коэффициент теплопроводности χ, можно написать

$$S\chi\frac{dT}{dx} = -\frac{dQ}{dt}.$$

Здесь $dQ = -CMdT_1 = CMdT_2$ — величина постоянная вдоль стержня.

Интегрируя вдоль стержня, получаем

$$-S\chi\frac{T_1-T_2}{l}=-\frac{dQ}{dt}=CM\frac{dT_1}{dt}.$$

Подставляем $T_2 = T_{10} + T_{20} - T_1$ и интегрируем по времени от нуля до τ, а по температуре от T_{10} до $T_{1кон}$. Используя связь температур, окончательно имеем для времени изменения разности температур (№ 10.23)

$$\tau=\frac{CMl}{2S\chi}\ln\frac{T_{10}-T_{20}}{T_{1кон}-T_{2кон}}.$$

Для **резервуаров разной теплоемкости** получаем

$$C_1(T_{10}-T_1)=C_2(T_2-T_{20}).$$

И фактически аналогичное дифференциальное уравнение

$$-S\chi\frac{T_1-T_2}{l}=C_1\frac{dT_1}{dt}.$$

Подставляя в это уравнение T_2 из предыдущего соотношения и интегрируя, находим изменение температуры во времени (№ 10.26).

В качестве проводящей среды можно использовать цилиндр, наполненный двумя молями идеального газа, разделенными подвижным теплопроводящим поршнем. Один торец цилиндра имеет температуру T_1, а второй, находящийся на расстоянии L, — T_2. Боковые стенки цилиндра тепло не проводят. При равновесии давление постоянно по длине цилиндра, а температура и плотность меняются. Найдем, на каком расстоянии l от торца с температурой T_1 будет находиться поршень (№ 10.22). Предполагая, что коэффициент теплопроводности не зависит от температуры, из (10.60) для распределения температуры по длине цилиндра (x) получаем

$$dx=-\frac{\chi}{Q}dt.$$

Обозначая температуру на поршне $T_п$, получаем

$$l=\frac{\chi}{Q}(T_1-T_п),\quad L-l=\frac{\chi}{Q}(T_п-T_2),\quad L=\frac{\chi}{Q}(T_1-T_2).$$

Для тонкого слоя газа (dx), в котором содержится $d\nu$ молей, из уравнения состояния и предыдущего соотношения имеем

$$pdx=RTd\nu=-p\frac{\chi}{Q}dT.$$

19-3885

Интегрируя по каждому молю, находим

$$\frac{T_1}{T_п} = \frac{T_п}{T_2} = \exp\frac{RQ}{p\chi}.$$

Отсюда

$$T_п^2 = T_1T_2 \quad \text{и} \quad l = \frac{\left[T_1 - (T_1T_2)^{1/2}\right]L}{T_1 - T_2}.$$

Для идеального газа при максвелловском распределении скоростей имеем (10.56), т. е. коэффициент теплопроводности пропорционален корню квадратному из температуры $\chi = AT^{1/2}$.

Найдем для этого случая стационарное распределение температуры между двумя плоскостями, имеющими постоянные температуры T_1 и $T_2 > T_1$ (№ 10.31). Подставляя (10.60), имеем

$$T^{1/2}\frac{dT}{dx} = \text{const}.$$

В результате интегрирования получаем $T^{3/2} = C_1x + C_2$. Постоянные интегрирования находим из условия, что при $x = 0$ температура T_1, а при $x = L$ температура T_2. Отсюда

$$T^{3/2} = T_1^{3/2} + \left(T_2^{3/2} - T_1^{3/2}\right)\frac{x}{L}.$$

Аналогичное распределение температуры будет вдоль оси цилиндра, у которого основания нагревают до разных температур, а боковая поверхность теплоизолирующая. Обозначая площадь основания цилиндра S, высоту L и поток тепла Q, получаем из (10.54) уравнение

$$T^{1/2}dT = -Q\frac{dx}{SA}.$$

Если нижнее основание поддерживается при температуре $4T_0$, а верхнее при T_0, то

$$\frac{QL}{SA} = \frac{2}{3}\left[(4T_0)^{3/2} - T_0^{3/2}\right] = \frac{14}{3}T_0^{3/2}.$$

Найдем установившееся при нагревании давление в цилиндре, если вначале идеальный газ в цилиндре имел давление p_0 и температуру T_0 (№ 10.36). Так как движение в газе отсутствует, давление (p) во всех точках одинаково. Меняются температура и плотность. Для

слоя толщиной dx, в котором содержится масса dm, уравнение состояния идеального газа дает

$$pSdx = dm\frac{RT}{\mu}.$$

Для полной массы газа, интегрируя по высоте цилиндра, получаем

$$p_0 S\frac{L\mu}{RT_0}\int_M dm = p\frac{S\mu}{R}\int_0^L \frac{dx}{T} = p\frac{S\mu}{R}\int_{T_0}^{4T_0}\left(\frac{SA}{Q}\right)T^{-1/2}dx.$$

Отсюда следует $p = (7/3)p_0$.

Если вертикально стоящий в поле тяжести цилиндр, наполненный идеальным газом, закрыт поршнем и внешнее давление постоянно, то и внутри цилиндра давление постоянно. Для начального состояния имеем уравнение

$$pV_0 = pSx_0 = M\frac{RT_0}{\mu}.$$

Предполагая, что боковые стенки цилиндра не проводят тепло, получаем, что при нагревании основания цилиндра, например, до $T = 9T_0$ и сохранении температуры поршня (T_0) по газу в цилиндре идет тепло. Для потока тепла имеем

$$Q\frac{x_1}{SA} = \frac{2}{3}\left[(9T_0)^{3/2} - T_0^{3/2}\right] = \frac{52}{3}T_0^{3/2}.$$

Здесь x_1 — расстояние от основания цилиндра до поршня.

Используя уравнение для потока

$$T^{1/2}dT = -\frac{Qdx}{SA}$$

и уравнение состояния для объема Sdx в виде

$$pSdx = dm\frac{RT}{\mu},$$

получаем

$$QRdm = p\mu AT^{-1/2}dT.$$

Отсюда для массы имеем

$$M = 4p\mu A\frac{T_0^{1/2}}{QR}.$$

Окончательно находим отношение объемов

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{x_1}{x_0}$$

(№ 10.37).

Рассмотрим открытый цилиндрический сосуд с теплоизолированными стенками, частично заполненный водой, которая постепенно испаряется за счет подвода тепла сверху через воздух, так как температура воды на ΔT ниже температуры окружающего сосуд воздуха. Тепло, которое уносит вверх диффундирующий пар, равно теплу, приходящему к жидкости за счет теплопроводности воздуха и ее испаряющую. Удельная теплота испарения воды q, масса молекул пара m. Предполагаем, что средний свободный пробег молекул пара и молекул воздуха одинаков и равен λ. Для оценки разности Δn (концентрации пара у поверхности воды и у верхнего конца сосуда, на расстоянии x от поверхности воды) (№ 10.107) запишем равенство плотностей потоков тепла, уносимого диффузией и поступающего за счет теплопроводности воздуха,

$$\frac{1}{3} v_{пар} \lambda \frac{\Delta n}{x} mg = \frac{1}{3} v_{возд} \lambda n_{возд} \frac{5}{2} k \frac{\Delta T}{x}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа и максвелловское распределение (10.3), получаем

$$\Delta n = \frac{5}{2} \frac{p_{возд}}{T_{возд}} \left(\frac{\mu_{пар}}{\mu_{возд}} \right)^{1/2} \frac{\Delta T}{mq}.$$

Если вязкая жидкость находится между двумя параллельными плоскостями, расположенными на расстоянии l, одна из которых двигается относительно другой со скоростью u, то возникает движение в жидкости и в соответствии с (10.44) выделяется тепло. Найдем стационарное распределение температуры между плоскостями, когда на них поддерживается постоянная температура T_0 (№ 10.137). Считаем, что коэффициенты вязкости и теплопроводности от температуры не зависят. Выберем начало отсчета координату y, перпендикулярной плоскостям, на нижней неподвижной плоскости. Поток тепла на расстоянии y в сторону нижней плоскости определяется градиентом температуры в этом месте и равен всему теплу, выделившемуся в слое от этой точки до плоскости симметрии ($y = l/2$):

$$\chi \frac{dT}{dy} = \eta \int_y^{l/2} \left(\frac{u}{l} \right)^2 dy = \eta \left(\frac{u}{l} \right)^2 \left(\frac{l}{2} - y \right).$$

Здесь учтено, что при постоянном градиенте скорости выполняется (10.43).

Интегрирование этого уравнения дает распределение температуры

$$T(y) = T_0 + \frac{\eta}{\chi}\left(\frac{u}{l}\right)^2 y\left(\frac{l}{2} - \frac{y}{2}\right).$$

Максимальная температура при $y = l/2$ равна

$$T_0 + \frac{\eta}{\chi}\frac{u^2}{8}.$$

Рассмотрим некий вариант предыдущей задачи. Над горизонтальной массивной плитой из материала с большой теплопроводностью расположен диск радиусом R, плоскость которого параллельна поверхности плиты и находится на расстоянии $l \ll R$. Диск изготовлен из теплоизолирующего материала и вращается с угловой скоростью ω. Пространство между плитой и диском заполнено вязкой жидкостью с коэффициентами вязкости η и теплопроводности χ, не зависящими от температуры.

Найдем распределение установившейся температуры на нижней поверхности диска, если температура плиты поддерживается постоянной и равной T_0 (№ 10.138).

Задача имеет осевую симметрию. Ось y проведем вдоль оси симметрии от поверхности плиты. Координата r — расстояние от оси симметрии. Градиент скорости движения жидкости по y постоянен для каждого значения r и равен $\omega r/l$. Пренебрегая краевыми эффектами и считая течение жидкости ламинарным, из (10.43) получаем для потока тепла в сторону плиты

$$\chi\frac{dT}{dy} = \eta\int_y^l\left(\frac{\omega r}{l}\right)^2 dy = \eta\left(\frac{\omega r}{l}\right)^2 (l - y).$$

Интегрируя, имеем

$$T(l,\ r) = T_0 + \frac{\eta}{\chi}\frac{(\omega r)^2}{2}.$$

Рассмотрим задачу об **образовании льда** на горизонтальной поверхности воды, считая, что температура верхней поверхности льда постоянна и равна температуре окружающего воздуха T_1, которая ниже температуры плавления льда T_2, при которой находится вода. Считаем, что изменением потока тепла, связанным с теплоемкос-

тью льда, можно пренебречь (поток тепла через лед постоянен по слою льда, хотя меняется со временем из-за увеличения толщины) и что распределение температуры быстро подстраивается, несмотря на продвижение нижней границы льда, т. е. процесс квазистационарный. В таком случае поток тепла сохраняется, градиент температуры постоянен и устанавливается линейный профиль температуры в слое льда. На нижней границе льда на расстоянии x от верхней поверхности (на ней $x = 0$) за счет превращения воды в лед выделяется тепло, которое благодаря теплопроводности льда уходит наверх к воздуху. Обозначая плотность льда ρ, коэффициент теплопроводности χ и удельную теплоту превращения q, для плотности потока тепла за время dt при образовании слоя льда толщиной dx получаем

$$\chi \frac{T_2 - T_1}{x} dt = dx\rho q.$$

Отсюда следует

$$\frac{\rho q x^2}{2\chi\left(T_2 - T_1\right)} = t + \text{const}.$$

Учитывая, что при $t = 0$ и $x = 0$, находим зависимость глубины промерзания от времени (№ 10.27).

При **промерзании слоя земли** (почвы) поток тепла связан с теплоемкостью, которой пренебрегали в предыдущей задаче (почва отдает имевшееся в ней тепло). Процесс нестационарный и описывается уравнением теплопроводности (10.57) для одномерного случая. Его решение (10.59) позволяет оценить глубину промерзания почвы за определенное время (№ 10.30).

Для оценки времени **выравнивания температуры в стержне** с известными характеристиками (№ 10.124) также можно воспользоваться (10.59).

Потоки тепла могут быть связаны с вытеканием газа через отверстие в сосуде. Рассмотрим цилиндр с теплоизолированными стенками, разделенный на две равные части теплопроводящей перегородкой. В одной части находится двухатомный газ, а в другой — одноатомный. Для простоты считаем массы молекул одинаковыми. Если в торцевых стенках имеются малые отверстия, через которые газы вытекают в вакуум, то через перегородку идет поток тепла J, так как хотя при одинаковых давлениях и температурах число вылетающих молекул $n\langle v\rangle/4$ одинаково, но одноатомная молекула выносит энергию $2kT$, а двухатомная $3kT$. Используя соответствующие

каждому газу теплоемкости и учитывая, что число молей ν одинаково для определения потока тепла через перегородку в начале процесса, можем написать

$$\frac{5}{2}R\nu\frac{dT}{dt} = -3kTS\frac{n\langle v\rangle}{4} + J, \quad \frac{3}{2}R\nu\frac{dT}{dt} = -2kTS\frac{n\langle v\rangle}{4} - J.$$

Отсюда находим J (№ 10.121).

В случае **цилиндрической** симметрии процесса теплопередачи уравнение (10.54) можно применить к каждому малому элементу цилиндрической поверхности радиусом r, через которую идет поток. Сохранение потока на единице длины цилиндра дает

$$Q = 2\pi rq = -2\pi r\chi\frac{dT}{dr} = \text{const}. \tag{10.62}$$

Отсюда

$$dT = -\frac{Q}{2\pi\chi}\frac{dr}{r}. \tag{10.63}$$

Если при $r = r_0$ задано $T = T_0$, то

$$T = T_0 - \frac{Q}{2\pi\chi}\ln\frac{r}{r_0}. \tag{10.64}$$

Задавая при $r = r_1$ температуру $T = T_1$, получаем зависимость температуры для $r_0 < r < r_1$ (№ 10.13)

$$T = T_0 - \frac{T_1 - T_0}{r_1/r_0}\ln\frac{r}{r_0}. \tag{10.65}$$

При падении температуры с радиусом (поток тепла наружу) и при возрастании температуры (поток тепла внутрь) наклон зависимости (10.65) к оси r уменьшается.

В случае коаксиальных цилиндров, на которых устанавливаются известные температуры при выделении тепла на внутреннем цилиндре, например, в результате нагрева спирали известного сопротивления известным током, можно найти коэффициент теплопроводности среды, находящейся между цилиндрами. Предполагается, что конвекция отсутствует. Использование (10.55), (10.19) и (10.4) позволяет найти и другие параметры среды, в том числе и газокинетический диаметр молекул (№ 10.35).

Если коэффициент теплопроводности зависит от температуры, например, как $\chi = \chi_0(T/T_0)^{1/2}$, то из (10.62) получаем

$$\frac{QT_0^{1/2}}{2\pi\chi_0}\frac{dr}{r} = -T^{1/2}dT. \tag{10.66}$$

При интегрировании вместо (10.65) получаем

$$T = \left[T_0^{3/2} - \frac{3QT_0^{1/2}}{4\pi\chi_0} \ln \frac{r}{r_0} \right]^{2/3}. \qquad (10.67)$$

Это позволяет найти разность температур на цилиндрах, если известен поток тепла Q (на единицу длины) и температура внешнего цилиндра (№ 10.32).

При известных температурах внешнего и внутреннего цилиндров можно найти поток тепла. Этот поток, в частности, может определять количество испарившейся жидкости между цилиндрами, либо по известному количеству испарившейся жидкости (m) можно найти (№ 10.100) время испарения при известной теплоте превращения (q) и длине цилиндра (L):

$$t = \frac{mq}{LQ}.$$

Теплопроводность некоторых материалов может сильно зависеть от температуры. Например, для кварца при низких температурах $\chi = \alpha T^3$ (№ 10.29). Подставляя это в уравнение (10.62), находим поток при известных температурах внутренней и внешней поверхностей цилиндрической трубки.

Вещество, находящееся в цилиндре, может нагреваться за счет выделения тепла в единице объема, которое отводится затем через внешнюю поверхность, имеющую постоянную температуру. Например, в газе, находящемся в длинной тонкостенной прозрачной пробирке радиусом R, в единице объема поглощается мощность внешнего излучения q, а стенка пробирки поддерживается при температуре T_0. В таком случае поток через цилиндрическую поверхность радиусом r в стационарных условиях проходит все тепло, выделившееся внутри этого радиуса. В соответствии с (10.62) для потока тепла на единице длины цилиндра имеем

$$q\pi r^2 = -\chi_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} 2\pi r \frac{dT}{dr}. \qquad (10.68)$$

Здесь χ_0 — коэффициент теплопроводности при температуре T_0.

Интегрируя и используя граничное условие, получаем распределение температуры

$$T = \left[T_0^{3/2} + \frac{3}{8} \frac{qT_0^{1/2}}{\chi_0} \left(R^2 - r^2 \right) \right]^{2/3}. \qquad (10.69)$$

Отсюда можно найти и температуру на оси цилиндра (№ 10.135).

Аналогичным образом можно рассмотреть задачу о нагреве проводника радиусом R электрическим током I за счет джоулева тепла (№ 10.16). Учитывая, что можно считать теплопроводность не зависящей от температуры, вместо (10.68) получаем

$$q\pi r^2 = -\chi 2\pi r \frac{dT}{dr}. \qquad (10.70)$$

Здесь тепло, выделяемое на единицу длины проводника в единице площади сечения,

$$q = \frac{I^2\rho}{\pi^2 R^4}.$$

Интегрируя (10.70), имеем

$$T = T_0 + \frac{1}{4}\frac{q}{\chi}\left(R^2 - r^2\right). \qquad (10.71)$$

На поверхности цилиндра радиусом r_0 тепло может выделяться в результате взаимодействия с частицами, приходящими из бесконечности за счет диффузии (q на одну частицу). Предполагая постоянными коэффициенты диффузии (D) и теплопроводности (χ) и известными температуры на цилиндре T_0 и на бесконечности T_∞ и концентрацию частиц на бесконечности n_∞ и на цилиндре $n = 0$ (все частицы взаимодействуют с поверхностью и исчезают), получаем с помощью (10.64) для потока тепла

$$Q_т = 2\pi\chi \frac{T_0 - T_\infty}{\ln\left(r_0/r_\infty\right)}$$

и для потока частиц

$$Q_д = 2\pi D \frac{n_\infty}{\ln\left(r_0/r_\infty\right)}.$$

Если бы температура на поверхности цилиндра была неизвестна (№ 10.136), то ее можно найти из условия $qQ_д = Q_т$.

Для **сферической** симметрии поток в стационарном случае

$$Q = 4\pi r^2 q = -4\pi r^2 \chi \frac{dT}{dr} = const. \qquad (10.72)$$

Разделяя переменные, получаем

$$dT = -\frac{Q}{4\pi\chi}\frac{dr}{r^2}. \qquad (10.73)$$

Если при $r = r_0$ задано $T = T_0$, то для постоянного коэффициента теплопроводности

$$T = T_0 - \frac{Q}{4\pi\chi}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right). \tag{10.74}$$

Если заданы температуры на двух сферических поверхностях (№ 10.14), то из (10.74) находим Q и получаем распределение температуры через граничные значения.

Найдем распределение температуры в шаре радиусом R из вещества с известной теплопроводностью (χ), когда в нем выделяется в единице объема тепло (q), а внешняя поверхность имеет постоянную температуру T_0 (№ 10.15). Для потока на сфере радиусом r получаем

$$\frac{4}{3}\pi r^3 q = -4\pi r^2 \chi dT dr. \tag{10.75}$$

Интегрирование дает

$$T = T_0 + \frac{1}{3}\frac{q}{\chi}\left(R^2 - r^2\right). \tag{10.76}$$

Отсюда можно найти температуру в центре шара.

Выделение тепла может происходить на поверхности шара, например, благодаря взаимодействию с поверхностью молекул диффундирующих из бесконечности, где задана их концентрация n_∞. По известной разности температур ΔT на поверхности шара и на бесконечности из (10.74) находим поток тепла $Q_т = 4\pi\chi\Delta T r_0$. Диффузия молекул из бесконечности к шару описывается уравнением, аналогичным (10.74). Так как на поверхности шара молекулы исчезают, то концентрация их равна нулю. Для потока молекул получаем $Q_д = 4\pi D n_\infty r_0$. Энергия, выделяющаяся на одну молекулу (№ 10.134),

$$q = \frac{Q_т}{Q_д} = \frac{\chi\Delta T}{D n_\infty}.$$

Если коэффициент теплопроводности зависит от температуры, например, как для идеального газа (10.55) $\chi = \chi_0 (T/T_0)^{1/2}$, то, интегрируя (10.75), вместо (10.76) получаем (№ 10.133)

$$T = \left[T_0^{3/2} + \frac{q T_0^{1/2}}{4\chi_0}\left(R^2 - r^2\right)\right]^{2/3}. \tag{10.77}$$

При интегрировании (10.73) имеем

$$T = \left[T_0^{3/2} + \frac{3}{8}\frac{QT_0^{1/2}}{\pi\chi_0}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)\right]^{2/3}. \qquad (10.78)$$

Для случая пренебрежимо малой по сравнению с T_0 температурой T при $r \gg r_0$ получаем выражение для потока, который равен подводимой к сфере радиусом r_0 тепловой мощности (№ 10.33)

$$Q = \frac{8\pi}{3}T_0 r_0 \chi_0. \qquad (10.79)$$

Подставляя его в (10.77), имеем

$$T = T_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^{2/3}. \qquad (10.80)$$

При высоких температурах для дейтериевой или тритиевой плазмы $\chi = aT^{5/2}$. Для поддержания температуры T_0 внутри объема радиусом r_0 в такой плазме при отводе тепла только за счет теплопроводности необходимый подвод тепла можно определить (№ 10.17), интегрируя (10.72):

$$Q = \frac{8}{7}\pi r_0 T_0.$$

Рассмотрим таяние сферического куска льда с начальным радиусом r_0, погруженного в большую массу воды с температурой T_∞, большей температуры фазового равновесия между льдом и водой T_0. На границе льда происходит превращение его в воду за счет тепла (удельной величины q), подводимого из воды благодаря теплопроводности с коэффициентом χ. Если таяние происходит не очень быстро, т. е. распределение температуры в воде успевает подстраиваться, то процесс передачи тепла ко льду можно считать квазистационарным. Можно воспользоваться (10.72), учитывая, что температура растет с расстоянием от центра и поток является отрицательным (т. е. направлен к центру). Интегрируя и используя условие на бесконечности, получаем

$$Q = 4\pi\chi r(T_\infty - T). \qquad (10.81)$$

Учитывая условие на поверхности льда, имеем

$$T = T_\infty + \frac{R}{r}(T_0 - T_\infty). \qquad (10.82)$$

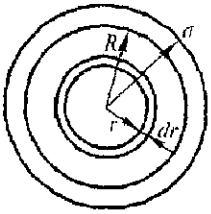

Рис. 10.14

Количество тепла, поступающее ко льду за единицу времени, определяется (10.82) при $r = R$ и $T = T_0$. Для определения времени получаем уравнение

$$4\pi R^2 dR\rho q = 4\pi\chi R(T_\infty - T_0)\,dt.$$

Интегрируя по R от R_0 до нуля, находим время расплавления льда (№ 10.28).

Сферическая капля воды, имеющая температуру равновесия между водой и льдом (T_1), попадая в среду (например, воздух) с более низкой температурой (T_2), начинает покрываться слоем льда. Тепло, выделяющееся в результате превращения воды в лед, идет через внешнюю границу льда в окружающую среду. На рис. 10.14 изображена капля в некоторый момент времени. Пренебрегая различием в плотности воды и льда, получаем, что внешняя граница льда находится от центра на расстоянии a, которое равно начальному радиусу капли и имеет температуру T_2. Граница между водой и льдом находится на расстоянии r и имеет температуру, как и вода внутри этой границы, T_1, при которой теплота превращения, выделяющаяся на этой границе, равна q. Предполагаем, что движение границы происходит настолько медленно, что распределение температур во льде, теплопроводность которого известна (χ), успевает подстраиваться к идущему через лед потоку тепла, т. е. считаем процесс теплопроводности квазистатическим. В таком случае имеем сохранение потока тепла через любую сферическую поверхность во льде радиусом R. Выделившееся в сферическом слое толщиной dr за время dt тепло уносится теплопроводностью через лед

$$4\pi r^2 dr\rho q = 4\pi R^2\chi\frac{dT}{dR}\,dt.$$

Это уравнение интегрируем по R от внешней границы льда до внутренней

$$(T_1 - T_2)\,dt = \frac{\rho q}{\chi a}(r - a)\,r dr.$$

Для вычисления времени замерзания капли τ (№ 10.25) интегрируем это уравнение по r от a до 0

$$T = \frac{\rho q a}{6\chi(T_1 - T_2)}.$$

11. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Одно и то же вещество может находиться в различных **агрегатных** состояниях. Оно может быть газообразным, жидким или твердым. Можно еще добавить плазму и жидкие кристаллы. Характер взаимодействия между частицами вещества может различаться количественно, как, например, в газе и жидкости. При увеличении плотности газа и уменьшении плотности жидкости различие между ними постепенно исчезает, и одинаково справедливо считать, что вещество является либо плотным газом, либо разреженной жидкостью. Переход от одного состояния в другое может происходить как скачкообразно, так и непрерывно. Непрерывным является также переход между жидкостью и **аморфным** (не кристаллическим) твердым телом. Аморфные тела являются как бы твердыми благодаря большой вязкости, а кристаллизация не происходит из-за очень малой скорости релаксации. Примеры аморфных тел — стекла, канифоль, вар. Это все сильно переохлажденные жидкости. Помутнение стекол и засахаривание меда — примеры наступления кристаллизации. Примером сильно переохлажденной кристаллической фазы является алмаз, который при нормальных условиях должен быть графитом. Общим для газов, жидкостей и аморфных твердых тел является беспорядочность распределения в них частиц и обусловленная этим изотропия — одинаковость их свойств по всем направлениям, а также текучесть. Этим они принципиально отличаются от кристаллических твердых тел с упорядоченной структурой, приводящей к анизотропии и сдвиговой жесткости. Большинство кристаллических тел существует не в виде монокристаллов, а в поликристаллическом виде, представляя наборы беспорядочно ориентированных кристаллических частей — **кристаллитов** или **зерен**. Это типично для металлов. Хаотичность ориентации кристаллитов приводит в целом к изотропии.

Переходы от одной кристаллической структуры к другой (в одном агрегатном состоянии), от кристалла к жидкости и от жидкости к газу (со сменой агрегатного состояния), происходящие при подводе, а обратные при отводе тепла, и имеющие скачкообразный характер, называют **фазовыми переходами (первого рода)**, а состояния,

меняющиеся при переходах, **фазами**. При заданном постоянном давлении переход происходит в момент достижения строго определенной температуры, которая при переходе остается постоянной. Фазы отделены **границами раздела**. Сосуществование фаз возможно, если на границе кроме механического **равновесия** (равенство давлений) и теплового (равенство температур) устанавливается равенство потоков вещества между фазами, т. е. не меняется соотношение между числом частиц в фазах. Вещество в одной фазе называют **гомогенным**. При наличии нескольких фаз вещество называют **многофазным**, неоднородным или **гетерогенным**.

Используя условия равновесия фаз и начала термодинамики, можно получить уравнение, описывающее фазовое равновесие, — формулу **Клапейрона—Клаузиуса**.

Так как фазовый переход происходит при постоянных значениях давления и температуры, удобно для его описания воспользоваться **термодинамическим потенциалом** (Ф), для полного дифференциала которого, зависящего от энтропии (S), объема (V) и дифференциалов температуры (T) и давления (p), из первого и второго начал термодинамики получаем

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \qquad (11.1)$$

При фазовом переходе термодинамический потенциал не меняется, так как не меняются давление и температура. Чтобы следить за изменением соотношения масс фаз, введем удельные термодинамические потенциалы для начальной фазы (масса m_1) $\varphi_1(p, T)$ и для конечной фазы (масса m_2) $\varphi_2(p, T)$. Для термодинамического потенциала имеем

$$\Phi = m_1\varphi_1(p, T) + m_2\varphi_2(p, T) = \text{const}. \qquad (11.2)$$

Удельные термодинамические потенциалы при фазовом переходе не меняются, так как постоянны p и T. Из постоянства суммарной массы фаз следует

$$dm_1 + dm_2 = 0. \qquad (11.3)$$

Дифференцируя (11.2) и используя (11.3), получаем условие равновесия фаз

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T). \qquad (11.4)$$

Для удельного термодинамического потенциала каждой фазы можно написать формулы, аналогичные (11.1), используя соответственно удельную энтропию $s = S/m$ и удельный объем $v = V/m$. Из

(11.4) следует равенство дифференциалов удельных термодинамических потенциалов. В результате имеем уравнение для описания равновесия фаз (линии фазового перехода)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \qquad (11.5)$$

Если ввести **удельную теплоту фазового превращения** (из фазы 1 в фазу 2) q_{12}, то, учитывая постоянство температуры на фазовом переходе, из (11.5) получаем уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \qquad (11.6)$$

Подводимое тепло идет на разъединение частичек (молекул) и на работу по увеличению объема.

В случае задания функции $p(T)$ **в аналитическом виде** (например, для неона или аргона кривая плавления $p = A(T - T_0)^C - B$) и разности удельных объемов можно для известной температуры найти **изменение** энтропии (№ 11.80) или необходимую **теплоту** превращения(№ 11.81) на переходе.

По формуле (11.6) можно найти смещение ΔT точки фазового перехода при изменении давления на Δp при заданных начальных условиях перехода (давлении, температуре, удельной теплоте и скачке удельного объема), в том числе и **при перестроении кристаллической структуры** (№ 11.5, 11.70).

На рис. 11.1 показан качественно (не в масштабе) возможный ход линий фазового равновесия, разделяющих различные фазы (фа-

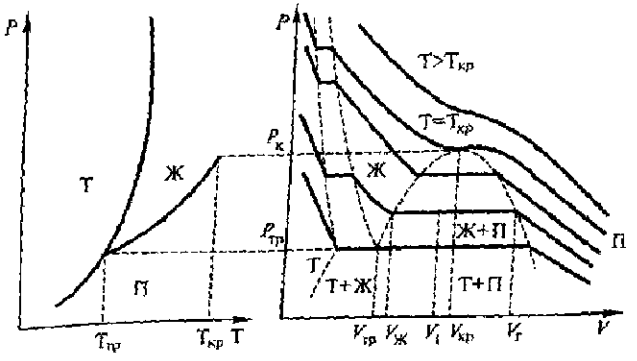

Рис. 11.1

зовая диаграмма), в координатах (p, T) и расположение областей фазового сосуществования (газовой и жидкой, жидкой и твердой) в координатах (p, v). Твердая фаза может граничить с газообразной или жидкой фазой, а также сразу с двумя (**тройная точка**). Фазовые переходы имеют следующие названия: из твердой фазы в газообразную — **сублимация** или **возгонка**, из твердой в жидкую фазу — **плавление**, а обратный — **кристаллизация** или **затвердевание**, жидкой в газообразную фазу — **испарение** или **парообразование**, а обратный — **конденсация** (иногда и в твердую фазу). Последние переходы существуют только ниже **критической точки**, в которой невозможно различить, является ли состояние плотным газом или разреженной жидкостью. На рис. 11.1 в координатах (p, v) проведены изотермы. Области, где давление не меняется, соответствуют сосуществованию фаз. Каждой точке зависимости $p(T)$ соответствует множество двухфазных состояний, отличающихся удельным объемом. При изменении удельного объема происходит изменение масс фаз. При полном переходе имеем **скачок удельного объема** $v_п - v_ж$. Скачком меняются также внутренняя энергия и энтропия. Для определения соотношения масс фаз в процессе изменения удельного объема существует **«правило рычага»**.

Для примера найдем для некоторой произвольной точки с удельным объемом v_1 **отношение массы жидкости** ($m_ж$) **к массе пара** ($m_п$). Суммарная масса $m = m_ж + m_п$. Суммарный объем $v_1 m = v_ж m_ж + v_п m_п$. Из этих соотношений получаем

$$\frac{m_ж}{m_п} = \frac{v_п - v_1}{v_1 - v_ж}. \qquad (11.7)$$

Если ампулу, в которой находятся жидкость и ее пар, разделенные границей, нагревать, то изменение **положения границы** определяется значением удельного объема вещества в ампуле. Так как объем не меняется, то в случае равенства удельного объема v_1, показанном на рис. 11.1, при нагревании попадаем на границу двухфазной области в точку, где все вещество находится в жидкой фазе, т. е. при нагревании граница между жидкостью и паром будет подниматься, пока вся ампула не заполнится жидкостью. При удельном объеме, равном критическому значению, граница между жидкостью и паром неподвижна и исчезает при достижении критической температуры (**опалесценция**). При большем удельном объеме граница между жидкостью и паром опускается, пока все не заполнится паром.

Удельная **теплота фазового перехода** переменная величина, но в критической точке она всегда равна нулю, а в тройной точке тепло-

та сублимации ($q_{тп}$) равна сумме теплоты плавления ($q_{тж}$) и испарения ($q_{жп}$). Эта связь и уравнение (11.6) позволяют находить соотношения между производными вдоль линий равновесия (№ 11.43). **Наклоны кривых фазового равновесия** в тройной точке определяются значениями теплоты и изменением удельного объема. Отклонение линии сублимации от оси температуры больше отклонения линии испарения, так как удельные объемы твердой фазы и жидкой фазы отличаются мало, а удельная теплота сублимации больше удельной теплоты испарения. Хотя теплота испарения больше теплоты плавления, но изменение удельного объема при испарении значительно больше, чем при плавлении. Поэтому отклонение линии плавления намного больше, причем для некоторых веществ (вода, чугун, висмут, галлий) наклоны линии плавления отрицательны, так как в твердой фазе плотность у них меньше.

По известному наклону линии фазового равновесия при некоторой температуре и известному при этом изменению удельных объемов можно **найти** по уравнению (11.6) **удельную теплоту перехода** (№ 11.6).

Если вещество описывается уравнением состояния **Ван-дер-Ваальса**, то

$$TdS = dE + pdV = C_V dT + a\frac{dV}{V^2} + RT\frac{dV}{V-b} - a\frac{dV}{V^2} = C_V dT + RT\frac{dV}{V-b}.$$

Предполагая, что это выполняется как в жидкой, так и в газообразной фазах, для молярной теплоты испарения получаем

$$q = \int_{ж}^{п} dQ = T(S_п - S_ж) = TC_V \ln\frac{T_п}{T_ж} + RT\ln\frac{V_п - b}{V_ж - b} = RT\ln\frac{V_п - b}{V_ж - b}.$$

Пользуясь правилом Максвелла о равенстве площадей и подставляя в интеграл изотерму Ван-дер-Ваальса, имеем

$$p(V_п - V_ж) = \int_{ж}^{п} pdV = RT\ln\frac{V_п - b}{V_ж - b} + \frac{a}{V_п} - \frac{a}{V_ж}.$$

Используя это в предыдущем равенстве и учитывая, что $V_п \gg V_ж$, получаем

$$q = pV_п + \frac{a}{V_ж} = \frac{RTV_п}{V_п - b} + \frac{a}{V_ж}.$$

По этой формуле можно найти **теплоту испарения жидкого гелия в пределе** $T \to 0$, считая, что гелий подчиняется уравнению Ван-дер-

1/2-3885

Ваальса (№ 11.76) $q \approx a/b$, так как при $T \to 0$ молярный объем жидкой фазы стремится к b (эта изотерма практически идет вертикально в координатах (p, V), а асимптотой ее является $V = b$).

Линия фазового равновесия между жидкостью и ее паром описывает процессы испарения и конденсации. Давление вдоль этой линии называют **упругостью насыщенного пара**. Если пар достаточно разрежен, то его состояние можно описывать уравнением состояния идеального газа, а в (11.6) пренебречь удельным объемом жидкой фазы. Тогда из (11.6) получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{жп}}{T\,v} = \mu q_{жп}\frac{p}{RT^2}. \qquad (11.8)$$

Для области малого изменения **теплоты перехода**, считая ее **постоянной**, можно это уравнение проинтегрировать и получить зависимость упругости насыщенного пара от температуры, когда для некоторой температуры (T_0) известно давление (p_0)

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{\mu q_{жп}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right). \qquad (11.9)$$

По этим формулам легко найти изменение **давления насыщенного пара** при изменении температуры (№ 11.7) или изменение **температуры кипения** при изменении давления насыщенного пара (№ 11.8). Давление насыщенного пара может быть задано косвенным образом. Например, в **скороварке** оно определяется весом клапана на площадь отверстия, которое закрывает клапан (№ 11.10).

Связь между разностью давлений и температур может быть использована в приборе для измерения разности близких температур. Измерительный прибор представляет запаянную U-образную трубку (рис. 11.2), содержащую эфир и его пары. При одинаковых температурах уровни эфира в обоих коленах трубки одинаковы. При разных температурах давления насыщенного пара разные. Это различие приводит к изменению уровней в коленах. Если давления измерять в длинах столба эфира, то получаем из уравнения (11.8)

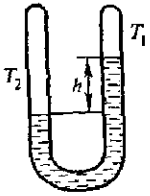

Рис. 11.2

$$\frac{h}{\Delta T} = \frac{\mu q p}{(RT)^2}$$

(№ 11.23).

При возрастании температуры давление насыщенного пара растет и может вызвать **разрушение сосуда**, в

котором находятся жидкость и пар. Если известно, что тонкостенный металлический шар радиусом r, содержащий внутри воду и насыщенный пар, обладает прочностью стенок на разрыв σ, то можно найти максимальную температуру, при нагревании до которой сосуд не разрушится (№ 11.22). Считая давление вокруг шара атмосферным, получим для максимального давления насыщенного пара $p_{нм} = p_0 + 2\sigma/r$ (вывод этой зависимости можно посмотреть в разделе о поверхностном натяжении). Подставляя это в (11.9), в котором берем $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 373$ К, получаем максимальную температуру.

Чтобы в цилиндрическом сосуде, закрытом поршнем, **не изменилось количество пара** над жидкостью при изменении температуры, надо изменить объем сосуда. Предполагая, что пар описывается уравнением состояния идеального газа, в случае неизменности массы имеем

$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}.$$

Используя (11.8), получаем необходимое относительное изменение объема (№ 11.21)

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta T}{T}\left[\frac{\mu q}{RT} - 1\right].$$

Если вода при нормальных условиях нагрета до температуры кипения, а затем **давление быстро снижается**, например, в результате быстрого подъема **на высоту** h, так что изменением температуры можно пренебречь, то нарушается равновесие, так как при уменьшении давления попадаем в область пара с температурой, превышающей равновесную при новом давлении. За счет испарения воды температура будет падать до соответствующего новому равновесию значения. Найдем долю испарившейся воды (№ 11.17). Используя (11.8) и барометрическую формулу, получаем

$$\frac{\Delta p}{p} = \mu q \frac{\Delta T}{RT^2} = -\frac{\mu g h}{RT}.$$

Выделившееся тепло идет на испарение $cm\Delta T = q\Delta m$. Отсюда находим долю испарившейся массы.

Удельный объем водяного пара при 100 °С и нормальном давлении можно найти, если известны удельная теплота парообразования при 100 °С (q) и температура кипения воды (T) при давлении (p), близком к нормальному (№ 11.12). В таком случае дифференциалы в уравнении (11.8) заменяем разностями.

Для нахождения изменения **относительной плотности насыщенного пара** при изменении температуры, если его можно считать идеальным газом, в (11.8) подставляем

$$p = \frac{\rho RT}{\mu}.$$

В результате получаем (№ 11.9)

$$\frac{d\rho}{\rho} = \left[\frac{\mu q}{RT} - 1\right]\frac{dT}{T}. \qquad (11.10)$$

По этой же формуле можно найти и относительное изменение **объема** насыщенного пара (№ 11.11).

Формулой (11.8) можно воспользоваться, чтобы установить, во что превращается насыщенный водяной пар при **адиабатическом сжатии или расширении** (№ 11.30). Предполагая, что водяной пар описывается уравнением идеального газа и, следовательно, его молярная теплоемкость равна $C_p = 4R$, получаем, что вдоль адиабаты $pV^{\gamma} = \text{const}$, которую с помощью уравнения состояния идеального газа можно представить как $p = \text{const}\ T^{C_p/R}$, в результате дифференцирования получаем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ад}} = \frac{C_p p}{RT} = \frac{4p}{T}.$$

Сравнивая это с (11.8), получаем, что линия фазового равновесия идет круче, т. е. при уменьшении давления попадаем в область пересыщенного пара, а при увеличении давления — в область ненасыщенного пара.

Кипение (бурное образование пузырьков пара по всей массе жидкости) начинается тогда, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему, например атмосферному давлению. Используя барометрическую формулу для изменения давления воздуха с высотой (h) в изотермической атмосфере с температурой T_a, для отношений давлений насыщенного пара получаем

$$\frac{p_{\text{пн2}}}{p_{\text{пн1}}} = \frac{p(h)}{p_0} = \exp\left[-\mu_{\text{возд}}\frac{gh}{RT_a}\right].$$

Из (11.9) для температур кипения на поверхности Земли T_0 и на высоте $T(h)$ имеем

$$\mu_{\text{возд}}\frac{gh}{RT_a} = \mu_{\text{пар}}\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right).$$

Отсюда находим изменение температуры кипения воды с высотой (№ 11.25, 11.26).

Если при кипении пузырьки пара образуются вблизи дна нагреваемого сосуда, то это значит, что жидкость сильнее нагрета у дна. Есть еще особый случай более раннего закипания. В неоднородной системе, например, состоящей из слоев двух несмешивающихся жидкостей, при образовании пузырька на границе жидкостей давление в нем будет равно сумме парциальных давлений паров обеих жидкостей. Эту сумму и надо сравнивать с внешним давлением. Если известно, что при атмосферном давлении p_0 одна жидкость (например, вода) кипит при температуре T_1, а другая (например, четыреххлористый углерод) при температуре T_2, и молярные теплоты их парообразования соответственно Λ_1 и Λ_2, а также известно, что закипание на их границе (несмешивающихся слоев) происходит при температуре T (№ 11.49), то по формуле (11.9) находим соответствующие парциальные давления, сумма которых по условию должна равняться внешнему давлению (в данном случае атмосферному). Предполагая, что соотношение между парциальными давлениями мало меняется при небольшом изменении внешнего давления, можем найти изменение температуры кипения ΔT на границе при заданном изменении давления Δp:

$$\Delta T = \Delta p \frac{RT^2}{p_1\Lambda_1 + p_2\Lambda_2}.$$

Здесь парциальные давления по полученному соотношению между ними (долям) $p_1 = \alpha p_0$, $p_2 = (1 - \alpha)p_0$.

Если в большом теплоизолированном сосуде в поле тяжести находятся два открытых сосуда с небольшими количествами жидкого эфира, расположенные на высотах, отличающихся на h, и весь большой сосуд заполнен только парами эфира, то благодаря изменению давления насыщенного пара с высотой меняется и температура, соответствующая равновесию. Используя (11.8) и барометрическую формулу для изменения давления насыщенного пара с высотой в предположении малого изменения температуры с высотой

$$\frac{dp_{\text{нн}}}{p_{\text{нн}}} = -\frac{\mu g}{RT}dh,$$

получаем (№ 11.27)

$$\Delta T = \frac{Tgh}{q_{\text{жп}}}.$$

20-3885

Если в замкнутом сосуде объемом V находятся вода ($m_ж$) и пар ($m_п$), то в случае, когда $\frac{V}{m_ж + m_п}$ превышает критический удельный объем, при нагревании вода будет превращаться в пар. Считая, что при увеличении температуры на ΔT объем пара не меняется, для определения относительного изменения массы пара можно воспользоваться (11.10). В случае начальной температуры, равной 100 °С, давление равно 1 атм. Это позволяет найти начальную массу пара и **количество пара, образовавшееся при нагревании** (№ 11.16).

Формулами (11.8) и (11.9) можно воспользоваться при определении количества выброшенного вещества (в виде пара) в **гейзерах** (№ 11.13). Одна из моделей гейзера состоит в том, что к подземному резервуару, заполненному грунтовой водой, из недр Земли подводится тепло, способное доводить воду до кипения, что приводит затем к выбросу пара. Периодичность выбросов пара связана с тем, что узкий канал, через который происходит выброс, заполнен водой, пока не начинается кипение воды в резервуаре, в результате которого вода выбрасывается, а канал оказывается заполненным паром. Добавкой давления столба пара в канале к атмосферному давлению можно пренебречь, а от столба воды давление превышает атмосферное на существенную величину $\Delta p = \rho g h$ (рис. 11.3). Повышение температуры (ΔT) воды в резервуаре (массы m), чтобы она закипела, вычисляется с помощью (11.8) или (11.9). Превращение воды в пар при извержении гейзера происходит за счет остывания воды в резервуаре. Кипение прекращается, когда вода остынет до температуры кипения при атмосферном давлении, т. е. на ΔT. Зная удельную теплоту перехода q и удельную теплоемкость воды c, находим, какая часть воды может быть выброшена

$$\frac{\Delta m}{m} = c\frac{\Delta T}{q}.$$

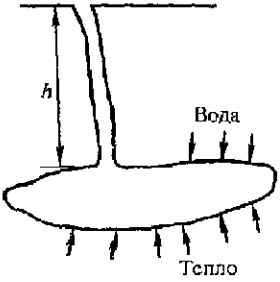

Рис. 11.3

При атмосферном давлении **лед и вода** находятся в равновесии при 0 °С ($T = 273$ К). Слой льда толщиной h создает давление, превышающее атмосферное на $\Delta p = \rho_л g h$. Это давление снижает температуру перехода (равновесия) на ΔT, определяемое по (11.6), если известны теплота плавления и удельные объемы воды и льда. Зная толщину слоя льда, например, в **Антарктиде**, можно оценить **температуру** обнаруженных подо льдом **озер** (№ 11.35).

При увеличении толщины слоя льда под ним могут возникнуть условия его плавления. Чтобы произошло плавление льда, необходима энергия. Она может быть получена из потенциальной энергии слоя. При плавлении нижней части льда толщиной Δx, которая на единицу площади имеет массу $\Delta m = \rho\Delta x$, поглощается энергия $\Delta E = q\Delta m$. Эта энергия должна быть равна изменению потенциальной энергии $\Delta E = \rho g h \Delta x$. Как бы с высоты h снимается расплавившаяся часть. Это определяет **максимальную толщину ледника**, при которой достаточно энергии для процесса плавления.

Если **вертикальная труба** заполнена водой с температурой 0 °C до высоты H, то можно найти, на сколько понизится уровень содержимого трубы при понижении температуры до $t_1 = -0{,}01$ °C. При понижении температуры над водой образуется лед. Обозначая толщину слоя льда $H_л$ и толщину слоя воды $H_в$, из сохранения массы имеем $\rho_л H_л + \rho_в H_в = \rho_в H$. Увеличение давления на границе между льдом и водой

$$\Delta p = \rho_л g H_л = \frac{q\Delta T}{T\left(v_в - v_л\right)}.$$

Эти уравнения позволяют найти изменение уровня $\Delta H = H_л + H_в - H$ (№ 11.36).

Насыщенный пар, давление в котором описывается (11.8), может, например, **вытекать через малое отверстие** из тонкостенного сосуда, где он образуется за счет сублимации, причем равновесие на фазовом переходе успевает устанавливаться (№ 11.71). Масса пара, выходящего через малое (порядка длины свободного пробега) отверстие, по соотношению Кнудсена пропорциональна числу частиц в единице объема и средней скорости частиц, т. е.

$$m \sim \frac{p}{T^{1/2}}.$$

Поэтому

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{m_2}{m_1}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}.$$

Это подставляем в (11.9) для вычисления, например, теплоты сублимации

$$q = \frac{RT_1T_2}{\mu\left(T_2 - T_1\right)}\ln\left[\frac{m_2}{m_1}\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}\right].$$

Если отверстие больше, чем в предыдущем случае, то возможно стационарное истекание насыщенного пара со скоростью u, описываемое уравнением **Бернулли**. При вытекании в вакуум $u^2/2 = c_pT$. Температуру подставляем из (11.9) и находим скорость истечения (№ 11.48).

Вытекание пара в атмосферу может происходить **через** горизонтально расположенный вблизи крышки сосуда **капилляр** диаметром d и длиной l, в котором при установлении течения Пуазейля с коэффициентом трения η массовый расход за 1 с

$$M = \pi\rho\left(\frac{d}{2}\right)^4 \frac{\Delta p}{8\eta l}.$$

Если температура в сосуде постоянна и на известную малую величину ΔT отличается от температуры кипения при атмосферном давлении, то из (11.8) находим Δp. Вычисляя массовый расход и предполагая, что равновесие на фазовом переходе успевает устанавливаться, можем найти количество тепла, которое надо подводить за 1 с для стационарности процесса (№ 11.32) $Q = qM$.

Если задан уровень воды (H) в сосуде диаметром D, то можно оценить время, в течение которого через капилляр **испарится вся жидкость** (№ 11.50), так как

$$t = \rho\left(\frac{D}{2}\right)^2 \frac{H}{M}.$$

Через капилляр может вытекать не пар, а **вода**, если он вделан горизонтально в боковую стенку цилиндрического сосуда диаметром D у его дна. Найдем, через какое время уровень воды в сосуде понизится от H_1 до H_2 (№ 11.51). В некоторый момент времени, когда уровень воды равен H, давление на входе в капилляр складывается из давления пара p и столба воды ρgH. За бесконечно малое время dt уровень воды понизится на dH и эта вода протечет через капилляр

$$\rho\pi D^2 \frac{dH}{4} = \pi\rho\left(\frac{d}{2}\right)^4 (\rho gH + p - p_0)\frac{dt}{8\eta l}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим время.

Если вместо капилляра отверстие, через которое течение описывается **уравнением Бернулли** $\rho u^2/2 + p_0 = \rho gH + p$, то, используя (11.8), можно найти необходимое увеличение температуры для увеличения скорости (№ 11.52).

В случае, если входящая в (11.8) удельная теплота испарения является **линейной функцией температуры** $q = q_0 - aT$, уравнение можно проинтегрировать и получить

$$p = AT^{-a\mu/R} \exp\frac{\mu q_0}{RT}$$

(№ 11.24).

Если насыщенный пар можно считать идеальным газом, то его энтальпия зависит только от температуры. Вводя удельную теплоемкость насыщенного пара ($c_{pп}$), для изменения удельной энтальпии (i) имеем $di = c_{pп}dT$. При нагревании насыщенного пара вдоль линии фазового равновесия для удельной теплоты ($Q_{уд}$) получаем $\delta Q_{уд} = di - vdp$. Отсюда для пара, который все время остается **насыщенным** (нагревается и одновременно соответствующим образом меняется его объем), имеем для удельной теплоемкости (№ 11.61)

$$c = c_{pп} - \frac{q_{жп}}{T}. \qquad (11.11)$$

Отметим, что для водяного пара $c_{pп} = 0{,}444$ кал/(г · К), $q_{жп} = 539$ кал/г при $T = 373$ К, поэтому $c = -1$ кал/(г · К), т. е. отрицательная величина. При **адиабатическом** расширении насыщенный водяной пар охлаждается и становится пересыщенным. Долю **сконденсировавшегося** пара (№ 11.29) находим из соотношения

$$q_{жп}\Delta m = cm\Delta T = \left(c_{pп} - \frac{q_{жп}}{T}\right)\Delta T.$$

Систему, состоящую из воды ($m_в$) и **насыщенного пара** ($m_п$), при температуре $T_н$ можно перевести в целиком насыщенный пар при температуре $T_к$. Предполагая известной и постоянной теплоту парообразования q и рассматривая пар как идеальный газ, найдем **изменение энтропии системы** (№ 11.42). Вначале найдем изменение энтропии при квазистатическом и изотермическом процессе (при $T_н$)

$$\Delta S_1 = q\frac{m_в}{T_н}.$$

Тепло, необходимое для нагревания насыщенного пара, находим с помощью (11.11)

$$\delta Q = (m_п + m_в)cdT = (m_п + m_в)\left(c_{pп} - \frac{q}{T}\right)dT.$$

Подставляем это в интеграл для энтропии

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q}{T}.$$

Полное изменение энтропии складывается из этих двух изменений.

При **известной производной** dq/dT не обязательно предполагать, что насыщенный пар подчиняется уравнению состояния идеального газа (№ 11.62). Вместо (11.11) получаем

$$c = \frac{di_п}{dT} - \frac{q_{жп}}{T}.$$

Для вычисления производной энтальпии воспользуемся тем, что

$$q_{жп} = u_п - u_ж + p(v_п - v_ж) = i_п - i_ж.$$

Так как пар все время остается насыщенным, все величины, входящие в предыдущее соотношение, могут зависеть только от температуры. Поэтому получаем для производной

$$\frac{di_п}{dT} = \frac{dq_{жп}}{dT} + \frac{di_ж}{dT}.$$

Для жидкости $di_ж = c_{pж}dT + v_ж dp$, где последним слагаемым можно пренебречь. Поэтому

$$c = c_{pж} - \frac{q_{жп}}{T} + \frac{dq_{жп}}{dT}.$$

Для **системы**, состоящей **из насыщенного пара и жидкости**, при равновесии p является функцией только T. Давление и температура постоянны одновременно. Поэтому коэффициент объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty,$$

изотермическая сжимаемость

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty$$

и теплоемкость

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \pm\infty$$

(знак зависит от изменения температуры) (№ 11.58).

Чтобы найти **адиабатическую сжимаемость** системы из насыщенного пара, для которого можно пользоваться уравнением состояния идеального газа, и небольшого количества жидкости, которая находится в равновесии с паром, воспользуемся условием адиабатичности:

$$0 = \Delta Q_{\text{пара}} + q\Delta m = \Delta E + p\Delta V + q\Delta m = \Delta\left(mC_V\frac{T}{\mu}\right) + p\Delta V + q\Delta m =$$

$$= \frac{C_V}{\mu}\left(T\Delta m + m\Delta T\right) + p\Delta V + q\Delta m.$$

Отсюда

$$\Delta m = -\frac{C_V m\Delta T + \mu p\Delta V}{C_V T + \mu q}.$$

Из уравнения состояния для идеального газа имеем

$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta T}{T}.$$

Используя предыдущее соотношение для Δm и (11.8) для ΔT, получаем

$$\frac{\Delta p}{p}\left[1 - \frac{RT}{\mu q} + C_V\frac{RT^2}{\mu q\left(C_V T + \mu q\right)}\right] = -\frac{\Delta V}{V}\left(1 + \frac{RT}{C_V T + \mu q}\right). \quad (11.12)$$

Считая $C_V T \ll \mu q$, для адиабатической сжимаемости двухфазной системы, состоящей из насыщенного пара и небольшого количества жидкости (№ 11.59), получаем

$$-\frac{\Delta V}{V\Delta p} \approx \frac{1}{p}\left[1 - \frac{2RT}{\mu q} + C_p\frac{RT^2}{(\mu q)^2}\right]. \quad (11.13)$$

Формулу (11.12) можно использовать для определения относительного **изменения давления** при адиабатическом расширении при известном относительном изменении объема (№ 11.60).

Если **в цилиндре**, разделенном легким поршнем на две части, в одной из которых находится идеальный газ, а в другой небольшое количество **воды** и насыщенный водяной **пар**, то при небольшом (ΔT) нагревании всей системы (например, от 100 °С) поршень сдвинется. Найдем относительное изменение объема идеального газа, которое связано с изменением давления и температуры уравнением состояния идеального газа

$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}.$$

(№ 11.14). Изменение давления идеального газа равно изменению давления насыщенного пара, определяемому уравнением (11.8). Поэтому

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}\left[1 - \frac{q}{RT}\right].$$

Найдем **теплоемкость системы**, представляющей цилиндрический сосуд, разделенный на две части теплопроводящим невесомым поршнем, в одной из которых находится 1 моль воздуха, а в другой 1 моль воды (№ 11.63). Давление в сосуде атмосферное, температура 100 °C, теплота парообразования q. Из первого начала термодинамики для системы имеем

$$\Delta Q = C_V \Delta T - p_0 \Delta V + q\Delta m + \mu c \Delta T.$$

Здесь μ — молярная масса воды, c — удельная теплоемкость воды.

Масса образовавшегося пара определяется из

$$\Delta m \frac{RT}{\mu} = p_0 \Delta V.$$

Для воздуха и пара

$$\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T} - \frac{\Delta V}{V} = \mu q \frac{\Delta T}{RT^2}.$$

Используя эти уравнения, для теплоемкости системы получаем

$$C = C_V + R\left[\frac{\mu q}{RT} - 1\right]^2 + \mu c_0.$$

Если воздух поддерживать при постоянной температуре 100 °C, а поршень теплонепроницаемый (№ 11.64), то надо от газа отводить тепло, равное работе. Поэтому

$$\Delta Q = q\Delta m + \mu c \Delta T \quad \text{и} \quad C = \frac{(\mu q/T)^2}{R} + \mu c_0.$$

При **превращении** жидкости, например одного моля воды, находящейся в **закрытом сосуде**, объем которого не меняется (№ 11.1), в насыщенный пар при температуре кипения работа не совершается, поэтому необходимое тепло равно изменению внутренней энергии системы. Так как внутренняя энергия является функцией состояния и не зависит от пути перехода, можно вначале произвести нагрев до температуры кипения (на ΔT), затратив $Q_1 = cm\Delta T$, а затем

испарение при температуре кипения. Нужное для этого тепло равно разности внутренних энергий насыщенного пара и воды при температуре кипения $Q_2 = E_п - E_ж$. Разность внутренних энергий определяем из первого начала термодинамики: теплота испарения одного моля воды равна изменению внутренней энергии при превращении воды в пар плюс работа (A) по расширению вещества до объема сосуда ($V_п$) от объема воды, которым можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда (пара), при постоянном давлении (превращения) p

$$mq_{жп} = E_п - E_ж + A. \qquad (11.14)$$

Здесь $A = pV_п = RT$. Отсюда находится разность внутренних энергий, т. е. Q_2. И окончательно $Q = Q_1 + Q_2$.

Рассмотрим случай, когда в сосуде находится один **моль воды** при температуре T_0 и давлении p_0 и пренебрежимо **малое количество водяного пара**. Теплота парообразования при этой температуре q. Когда система нагревается до температуры T, вся вода испаряется. Найдем изменение внутренней энергии при этом процессе (№ 11.54). Система находится в равновесии при начальных значениях давления и температуры, так как в ней имеются и пар, и вода. При нагревании системы процесс перехода воды в пар описывается (11.14). Затем пар при постоянном объеме нагреваем до температуры T. При этом изменение внутренней энергии пара $E_2 - E_1 = C_V(T - T_0)$. Общее изменение внутренней энергии

$$E_п - E_ж + E_2 - E_1 = \mu q_{жп} - RT_0 + C_V(T - T_0).$$

Молярная теплоемкость водяного пара $3R$.

Найдем **удельную теплоемкость системы**, состоящей из воды в равновесии с насыщенным паром при температуре 100 °С, если известна удельная теплоемкость воды ($c_в$), удельная теплота парообразования (q) и отношение массы пара и воды $\beta = m_п/m_ж$ (№ 11.65). Обозначим массу смеси $m = m_п + m_ж$, удельные внутренние энергии пара и жидкости $e_п$ и $e_ж$ и внутреннюю энергию смеси $E = m_п e_п + m_ж e_ж$. Работа при расширении пара

$$A = p(V_п - V_ж) = pV_п = m_п \frac{RT}{\mu}.$$

Из первого начала термодинамики

$$e_п - e_ж = q - \frac{A}{m_п} = q - \frac{RT}{\mu}. \qquad (11.15)$$

Тогда для определения удельной теплоемкости смеси c имеем

$$mc = \frac{dE}{dT} = \frac{d\left[m_п e_п + (m - m_п) e_ж\right]}{dT} = \frac{d\left[m_п (e_п - e_ж)\right] + m e_ж}{dT} =$$

$$= \frac{(q - RT/\mu)\, dm_п}{dT} + m_п \left(\frac{de_п}{dT} - \frac{de_ж}{dT}\right) + m \frac{de_ж}{dT} = \qquad (11.16)$$

$$= \frac{(q - RT/\mu)\, dm_п}{dT} + \frac{3R}{\mu} m_п + c_п m_ж.$$

Далее используем уравнение Клапейрона—Клаузиуса (11.8), уравнение идеального газа для пара и примерное постоянство полного объема пара

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T v_п} = \frac{d\left[m_п RT/(\mu V_п)\right]}{dT} = \frac{R}{\mu V_п} \frac{d(m_п T)}{dT}. \qquad (11.17)$$

Отсюда находим

$$\frac{dm_п}{dT} = \frac{m_п}{T}\left(\frac{\mu q}{RT} - 1\right). \qquad (11.18)$$

Для определения c это выражение подставляем в (11.16).

В случае насыщенного пара с капельками воды, полная масса которых много меньше массы пара (редкого тумана), удельную теплоемкость при постоянном объеме получаем предельным переходом от полученного выше результата при $\beta \to \infty$ (№ 11.66).

В качестве рабочего тела в машине, работающей по циклу Карно, можно использовать воду, которая превращается в пар, а затем пар в воду. Этот цикл изображен на рис. 11.4. Найдем, какую работу совершает машина за один цикл 1—2—3—4—5—6—1, используя один моль воды (№ 11.2). Пунктиром показана область сосуществования двух фаз. В точке 5 пар, в точке 6 — вода. На изотерме T_1 подводится тепло Q_1 (вода превращается в пар), и изменение энтропии $\Delta S_1 = Q_1/T_1$. Аналогичное соотношение имеем на изотерме $T_2 \Delta S_2 = Q_2/T_2$. Отводимое тепло здесь равно теплоте превращения μq. Так как для цикла Карно (обратимого процесса) $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$, получаем

$$Q_1 = -T_1 \frac{Q_2}{T_2} = T_1 \mu \frac{q}{T_2}.$$

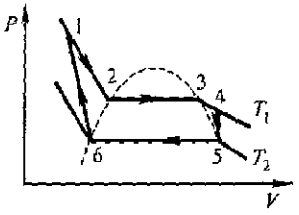

Рис. 11.4

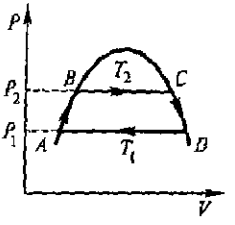

Рис. 11.5

Воспользовавшись формулой для КПД цикла Карно, получаем

$$A = (T_1 - T_2)\frac{Q_1}{T_1} = (T_1 - T_2)\mu\frac{q}{T_2}.$$

Теоремой Карно можно воспользоваться для **получения уравнения фазового равновесия между жидкостью и насыщенным паром** (№ 11.4). Рассмотрим цикл, включающий две бесконечно близкие изотермы с температурами T и $T + dT$. Коэффициент полезного действия цикла

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{dA}{q_{жп}}.$$

При близких изотермах работой на адиабатах можно пренебречь по сравнению с работой на изотермах. Поэтому для полезной работы получаем $dA = dp(v_п - v_ж)$. Подставляя это в выражение для КПД, находим нужное соотношение, совпадающее с (11.6).

Воспользуемся циклом, показанным на рис. 11.5 и состоящим из двух изотерм при температурах T_1 и T_2 и кусков границы области двух фаз, для определения **удельной теплоты парообразования** $q_{жп1}$ на изотерме T_1, если известна $q_{жп2}$ на изотерме T_2 и удельные теплоемкости жидкости $c_ж$ и пара $c_п$ (№ 11.19).

Для работы и подведенного тепла на участках цикла имеем следующие выражения: на участке AB работа $A_{AB} = 0$, так как объем жидкости меняется мало из-за малой сжимаемости, подведенное тепло $Q_{AB} = c_ж(T_2 - T_1)$, на участке BC работа

$$A_{BC} = p_2(v_{пC} - v_{жB}) = p_2 v_{пC} = \frac{RT_2}{\mu},$$

подведенное тепло $Q_{BC} = q_{жп2}$, на участке CD работа A_{CD}, подведенное тепло $Q_{CD} = c_п(T_1 - T_2) + A_{CD}$, на участке DA работа

$$A_{DA} = p_1(v_{жA} - v_{пD}) \approx -p_2 v_{пD} = -\frac{RT_1}{\mu},$$

подведенное тепло $Q_{DA} = -q_{жп}$. Подведенное тепло за цикл равно сумме работ. Из этого равенства находим теплоту парообразования.

Ту же самую задачу можно решить и другим способом, исходя из того, что $q = T\Delta s$ (№ 11.18). Для изменения q вдоль линии фазового равновесия можно написать

$$\frac{dq}{dT} = T\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right) + \Delta s = \Delta c_p - T\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{dp}{dT}\right) + \Delta s. \quad (11.19)$$

Здесь использовано соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Если пар можно считать идеальным газом $pv_п = \nu RT$, то для линии фазового перехода имеем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{v_п}.$$

В таком случае из (11.19) получаем

$$\frac{dq}{dT} = \Delta c_p = c_{pп} - c_{pж}.$$

При постоянных удельных теплоемкостях

$$q_1 = q_2 + (c_{pж} - c_{pп})(T_2 - T_1).$$

Если в сосуде кроме жидкости и ее пара находится **воздух**, то необходимо учитывать его парциальное давление. Например, на дне сосуда, закрытого поршнем и заполненного воздухом, имеется вода. При медленном выдвигании поршня и поддерживании постоянной температуры (T_0) вода испаряется, воздух расширяется, а давление пара, пока не испарится вся вода, остается равным давлению насыщенного пара при заданной температуре. Найдем давление насыщенного пара ($p_{пн}$), полную массу воды (m) (в жидкой и газообразной фазах) и массу воздуха ($m_в$), если известно, что в начале процесса полное давление в сосуде было $p_1 = 3$ атм, а после увеличения начального объема ($V_0 = 22{,}4$ л) в два раза и полного испарения воды в этот момент $p_2 = 2$ атм (№ 11.15). Для давлений можно написать

$$p_1 = p_{пн} + \frac{m_в}{\mu_в}\frac{RT_0}{V_0} \quad \text{и} \quad p_2 = p_{пн} + \frac{m_в}{\mu_в}\frac{RT_0}{2V_0}. \quad (11.20)$$

Отсюда для данного конкретного случая получаем $p_{пн} = 1$ атм. Как известно, такое давление имеет насыщенный водяной пар при 100 °С. Следовательно, $T_0 = 373$ К. Из (11.20) и условия полного испарения воды следует, что

$$p_{пн} = \frac{m_в}{\mu_в}\frac{RT_0}{2V_0} = \frac{m}{\mu_{воды}}\frac{RT_0}{2V_0},$$

что позволяет найти массы.

Если в закрытом сосуде находится влажный воздух с относительной влажностью φ, то давление пара при температуре T_1 будет $p_п = \varphi p_{пн1}$. Найдем, при какой температуре T_2 на стенках сосуда появится роса, т. е. давление пара будет равно насыщенному $p_{пн2}$ (№ 11.47). Так как объем и количество пара не меняются, то

$$p_{пн2} = T_2\varphi\frac{p_{пн1}}{T_1}. \qquad (11.21)$$

Считая пар идеальным газом, используем для линии фазового равновесия уравнение (11.8). В качестве первого приближения заменяем производные разностью давлений насыщенного пара и температур

$$\frac{T_2 - T_1}{p_{пн2} - p_{пн1}} = \frac{RT_1^2}{\mu q p_1}.$$

Отсюда определяем

$$T_2 - T_1 = (\varphi - 1)\frac{RT_1^2}{\mu q - \varphi RT_1}.$$

Для более точного определения температуры надо в уравнении (11.8) разделить переменные и проинтегрировать его, что приведет к (11.9).

Давление насыщенного пара в зависимости от температуры можно найти из (11.9), если подставить $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 373$ К. Если при определении влажности по точке росы установлено, что конденсация водяного пара наблюдается при охлаждении поверхности гигрометра до температуры T, то находим соответствующие этой температуре давление насыщенного пара $p_{пн}$ и по уравнению состояния идеального газа плотность насыщенного пара

$$\rho_{пн} = \mu\frac{p_{пн}}{RT}.$$

Так как при охлаждении **количество пара** в объеме не менялось, то **абсолютное** его количество $M = \rho_{пн} V$ (№ 11.20).

Если известно, что в воздухе помещения при температуре T_1 и некоторой относительной влажности **масса пара** m_1, то можно найти, при какой температуре T_2 и той же относительной влажности масса пара будет равна m_2 (№ 11.53). Пользуясь (11.9) и уравнением состояния идеального газа, получаем в случае одинаковой относительной влажности

$$\ln\frac{p_{п1}}{p_{п2}} = \ln\frac{p_{пн1}}{p_{пн2}} = \mu\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln\frac{m_1 T_1}{m_1 T_2}.$$

Отсюда находим

$$T_2 = T_1\left[\frac{\mu q}{RT_1} - \frac{m_1}{m_2}\right]\left[\frac{\mu q}{RT_1} - 1\right].$$

Рассмотрим **теплоизолированный цилиндрический сосуд, разделенный** на две равные части **теплопроводящей перегородкой**. В одной части находится 1,2 моля азота и 1 моль паров воды с относительной влажностью $\varphi = 0{,}9$, а в другой, закрытой поршнем, 4 моля неона. Начальная температура газов $T_0 = 373$ К. Найдем, при каком относительном увеличении объема второй части в первой части начнется конденсация водяного пара. Задана молярная теплота парообразования воды $q_м = 41$ кДж/моль.

Обозначая температуру конденсации $T_к$ и изменение температуры пара $\Delta T = T_к - T_0$, для которого из условия задачи следует $\Delta T \ll T_0$, получаем, что и для изменения объема будет $\Delta V_2 = V_2 - V_{20} \ll V_2$. Из адиабатичности процесса следует

$$\Delta Q = \Delta u_{азот} + \Delta u_{пар} + \Delta u_{неон} + p_2 \Delta V_2 = 0.$$

Изменение внутренней энергии определяется формулой $\Delta u = \nu C_V \Delta T$. Оценивая теплоемкости по числу степеней свободы молекул и используя начальные данные и уравнение состояния идеального газа, получаем

$$\frac{\Delta V_2}{V_2} = -3\frac{\Delta T}{T_0}.$$

Так как объем первой части сосуда и масса пара в ней не меняются, воспользуемся (11.21) и (11.8), чтобы получить

$$\frac{\Delta p}{p_{пн1}} = \varphi\frac{\Delta T}{T_0},$$

и затем

$$\frac{\Delta T}{T_0} = (\varphi - 1)\frac{RT_0}{q_м - \varphi RT_0}.$$

Это позволяет по полученной ранее формуле найти относительное изменение объема неона для начала конденсации водяного пара в первой части сосуда (№ 11.31).

Если **кусок льда**, который помещен в адиабатическую оболочку при температуре 0 °С и атмосферном давлении, **сжимать адиабатически**, то уменьшение температуры (ΔT) при увеличении давления на Δp определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса (11.6)

$$\Delta T = \Delta p T \frac{v_в - v_л}{q_{лв}}. \qquad (11.22)$$

Температура уменьшается, так как удельный объем льда больше удельного объема воды. Выделяющееся тепло идет на плавление льда. Обозначая массу льда m, массу расплавленного льда Δm и удельную теплоемкость льда c из соотношения $\Delta mq = mc\Delta T$ получаем долю расплавленного льда (№ 11.34).

Если задано, что при 0 °С давление насыщенного водяного пара надо льдом $p_l = 4{,}58$ мм рт. ст., удельная теплота плавления льда $q_{лв}$ и удельная теплота испарения воды $q_{вп}$, то по формуле (11.6) можно найти **понижение давления насыщенного водяного пара** при понижении температуры (№ 11.33), используя уравнение состояния идеального газа и то, что удельная теплота возгонки вблизи тройной точки $q_{лп} = q_{лв} + q_{вп}$.

Равновесие фаз определяется равенством их удельных термодинамических потенциалов (11.4). Если в прочном сосуде находятся **лед и пары воды**, то, накачивая в сосуд еще **воздух**, можно при постоянной температуре увеличить давление внутри льда на Δp, т. е. в соответствии с (11.1) увеличить удельный термодинамический потенциал льда на $\Delta\varphi_л = v_л\Delta p$. На столько же должен возрасти удельный термодинамический потенциал пара. Воспользовавшись для описания пара уравнением состояния идеального газа, получаем

$$\Delta\varphi_п = v_п\Delta p_п = RT\frac{\Delta p_п}{\mu p_п}.$$

Теперь можно, например, найти, какое должно быть давление воздуха, чтобы получить заданное относительное **увеличение давления пара** (№ 11.37).

Аналогичным образом действуем в случае, когда в цилиндре под поршнем помещена **вода**, над которой находится **смесь воздуха и насыщенных паров воды**. Если задано, что начальное давление на поршень, равное 1 атм, увеличивается в два раза (Δp = 1 атм), то можно найти увеличение удельного термодинамического потенциала для воды. Так же должен увеличиться удельный термодинамический потенциал водяного пара, для которого используем уравнение состояния идеального газа. В итоге относительное изменение давления насыщенного пара (№ 11.46) определяется уравнением

$$\frac{\Delta p_{\text{п}}}{p_{\text{п}}} = \frac{\mu v_{\text{в}} \Delta p}{RT}.$$

Для определения температуры плавления льда при заданном давлении p (например, давлении собственного пара) (№ 11.38) надо воспользоваться (11.6), зная удельные объемы воды и льда, теплоту и давление перехода при 0 °С.

Аналогичным образом действуем, если на льду при температуре, например, –1 °С находится тяжелый предмет. Чтобы узнать вес предмета, при котором лед начнет плавиться (№ 11.40), надо воспользоваться (11.6).

Давление на лед может оказать и движущийся относительно льда воздух, например, когда сделанная изо льда пуля летит с некоторой скоростью V (№ 11.39). Давление внутри летящей пули равно давлению атмосферы с боков. Температура плавления льда при 1 атм равна $T_{\text{п}}$ = 273 К (0 °С). Такой должна быть температура в критической точке на пуле, обтекаемой воздухом с температурой T. Из уравнения Бернулли $c_p(T_{\text{п}} - T) = V^2/2$ находим необходимую для плавления температуру T.

Зная, что равновесие между льдом и водой существует при давлении 1 атм и температуре 0°С и что давление насыщенного пара при низких температурах значительно ниже атмосферного, можно оценить **температуру в тройной точке** (№ 11.41). Из (11.22) получаем повышение температуры тройной точки над 0 °С при понижении давления на 1 атм.

Отметим, что на диаграмме в координатах (p, t) вблизи тройной точки линия равновесия между льдом и водой идет значительно круче линии равновесия между водой и паром (рис. 11.6).

Если задано, что давление насыщенного пара над жидкой водой при температуре t_1 = 0 °С равно p_1 = 4,579 мм рт. ст., а при t_2 = 1 °С p_2 = 4,926 мм рт. ст., удельный объем льда при 0 °С (T = 273 К) и нормаль-

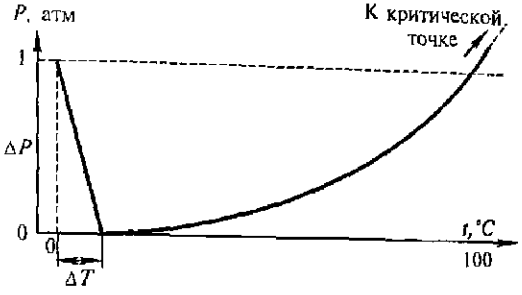

Рис. 11.6

ном давлении (p_0 = 760 мм рт. ст.) $v_л$ = 1,091 см³/г и удельный объем воды при тех же условиях $v_в$ = 1 см³/г, удельная теплота плавления q = 80 кал/г (№ 11.44), тогда для **определения тройной точки** (p, t) получаем

$$\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} = \frac{p - p_1}{t - t_1}$$

— условие прохождения линии фазового равновесия между водой и паром через тройную точку и

$$\frac{p_0 - p}{t} = \frac{q}{T\left(v_л - v_в\right)}$$

— условие прохождения линии фазового равновесия между льдом и водой через тройную точку ($\Delta T = t$). Из этих уравнений находим **координаты тройной точки.**

В тройной точке для наклона линии равновесия между льдом и паром (возгонки) имеем

$$\frac{dp_{лп}}{dT} = \frac{q_{лп}}{T\left(v_п - v_л\right)} \approx \frac{q_{лп}}{T v_п},$$

а для наклона линии равновесия между водой и паром (испарение)

$$\frac{dp_{вп}}{dT} = \frac{q_{вп}}{T\left(v_п - v_в\right)} \approx \frac{q_{вп}}{T v_п}.$$

Так как $q_{лп} = q_{лв} + q_{вп}$, то $q_{лп} > q_{вп}$. Следовательно, в тройной точке **линия возгонки идет круче**, чем линия испарения. Заменяя линии равновесия в окрестности тройной точки касательными и задав t — отклонение температуры тройной точки (T = 273 К) от 0 °С, для

разности давлений насыщенного пара над переохлажденной водой (p_1) и надо льдом (p_2) получаем (№ 11.45)

$$p_1 - p_2 = t\left(\frac{dp_{\text{лп}}}{dT} - \frac{dp_{\text{вп}}}{dT}\right) = t\,\frac{dp_{\text{лв}}}{dT} = \frac{q_{\text{лв}}}{T\nu_{\text{п}}} > 0.$$

Если заданы параметры тройной точки (p, T), наклон линии возгонки и удельная теплота плавления, а также можно считать пар идеальным газом, то, пользуясь тем, что теплота возгонки равна сумме теплоты плавления и теплоты испарения, из формулы, аналогичной (11.8), для возгонки можно найти теплоту испарения (№ 11.57).

Для некоторых веществ, например бензола C_6H_6, давление насыщенного пара вблизи тройной точки описывается **формулой Кирхгофа**

$$\ln p = A - B/T. \qquad (11.23)$$

Здесь A и B — экспериментальные постоянные, которые для кривой испарения $A_{\text{и}}$ и $B_{\text{и}}$, а для кривой возгонки $A_{\text{в}}$ и $B_{\text{з}}$. Дифференцируя (11.23) и подставляя в (11.8), находим удельную теплоту испарения $q_{\text{и}} = RB_{\text{и}}/\mu$ и возгонки $q_{\text{в}} = RB_{\text{в}}/\mu$, также удельную теплоту плавления, которая вблизи тройной точки $q_{\text{п}} = q_{\text{в}} - q_{\text{и}}$. Равенство давлений и температур в тройной точке позволяет их определить из (11.23) $A_{\text{в}} - B_{\text{в}}/T = A_{\text{и}} - B_{\text{и}}/T$, а затем и давление.

Граница фазового превращения может перемещаться по веществу. В одной из моделей строения Земли предполагается, что ядро Земли состоит из внешней, расплавленной части и внутренней твердой. Ядро остывает со скоростью $u = dT/dt$. Поток тепла, выделяющегося при затвердевании расплавленной части, направлен к поверхности Земли. При понижении температуры на фазовом переходе понижается также и давление. Для линии фазового равновесия из (11.6) имеем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta v} = \frac{q\rho^2}{T\Delta\rho}.$$

Предполагая гидростатическое распределение давления в Земле по глубине: $dp = -\rho g(r)dr$, постоянство плотности Земли, которое приводит к линейной зависимости: $g = g_0 r/R$, где $g_0 = (4/3)\pi\gamma\rho R$, получаем для изменения давления с расстоянием от центра Земли $dp/dr = -(4/3)\pi\gamma\rho r$. Используя полученные соотношения, находим (№ 11.75)

$$\frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{\Delta r}{\Delta p}\frac{\Delta p}{\Delta T}\frac{\Delta T}{\Delta t} = 3q\,\frac{u}{4\pi\gamma\Delta\rho r T}.$$

Перемещение границ фазовых областей наблюдается также, например, при **разрезании куска льда** проволокой, соответствующим образом нагруженной. Если температура льда 0 °С, то повышение давления под проволокой приводит к попаданию в область жидкой фазы. Необходимое тепло в начальный момент отбирается у соседних участков льда с помощью хорошо проводящей тепло металлической проволоки, а при установлении стационарного процесса также через проволоку от затвердевания той воды, которая образуется под проволокой, обтекает ее и располагается затем над ней. Если вместо металлической проволоки взять капроновую нить того же диаметра, плохо проводящую тепло, то лед практически не режется. Предполагая стационарность процесса, оценим скорость движения проволоки u при заданном давлении проволоки p, ее диаметре D, плотности ρ, коэффициенте теплопроводности χ и теплоте плавления льда q. Из (11.6) следует, что температура плавления снижается на

$$\Delta T = \frac{p\left(\mathrm{v}_{\text{л}} - \mathrm{v}_{\text{в}}\right)T}{q}.$$

Предполагая однородность (одномерность) потока тепла, получаем для тепла, прошедшего через единицу длины проволоки (поперек проволоки) за время Δt:

$$Q = D\chi\frac{\Delta T}{D}\Delta t.$$

Количество расплавленного льда определяется смещением проволоки $\Delta x = u\Delta t$. Поэтому $Q = \chi\Delta T\Delta t = \rho_{\text{л}} u\Delta t D q$. Отсюда находим u (№ 11.56).

Если **на** большой **кусок льда**, находящийся в теплоизолированном сосуде при $T_0 = 273$ К (0 °С), **давить** медным **стержнем** площадью S с силой F, то лед под стержнем будет плавиться и стержень будет продвигаться в лед. На рис. 11.7 показано положение стержня в некоторый момент времени t. При увеличении давления состояние переходит из равновесия в жидкую фазу. Лед при этом должен переходить в воду. Равновесию соответствует более низкая температура T. Тепло, необходимое для превращения льда в воду, подводится по стержню, теплопроводность которого χ значительно больше теплопроводности льда. Предполагая, что температура стержня надо льдом постоянна и равна 0 °С, для тепла, проходящего по стержню за время dt, получаем

$$dQ = \chi\frac{\Delta T}{x}Sdt.$$

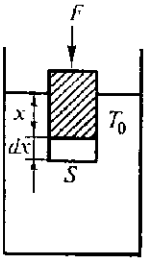

Рис. 11.7

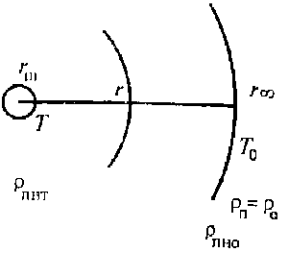

Рис. 11.8

Это тепло расплавляет лед $dQ = q\rho_л Sdx$. Зная изменение давления $\Delta p = F/S$, из (11.6) находим

$$\Delta T = T_0 - T = \Delta p T_0 \frac{1/\rho_л - 1/\rho_в}{q}.$$

В результате находим время продвижения стержня на глубину H (№ 11.55) из интегрирования

$$t = \int_0^H q^2 \rho_л^2 \rho_в Sx \frac{dx}{\chi T_0 F \Delta\rho}.$$

Предполагается, что образовавшаяся вода каким-то образом перемещается вдоль стержня (стержень в ней тонет) и затем где-то на верхней границе льда превращается в лед.

Движение границы между фазами может определяться **потоками вещества и тепла**. Рассмотрим шарик из воды, вокруг которого воздух и пары воды. От шарика идет поток пара, а к нему через воздух поступает тепло, необходимое для превращения воды в пар. Эта сферически симметричная картина изображена на рис. 11.8. На больших расстояниях от шарика плотность пара ρ_0, а плотность насыщенного пара $\rho_{пн0}$, соответствующая температуре на большом расстоянии T_0. Коэффициент диффузии паров в воздухе D, коэффициент теплопроводности воздуха χ и теплота испарения воды q.

Предполагая неподвижность воздуха и стационарность процессов, из постоянства потока пара

$$\frac{dm}{dt} = -D\frac{d\rho}{dr}4\pi r^2 = A = \text{const}$$

следует после разделения переменных и интегрирования

$$A = 4\pi D(\rho_{пнT} - \rho_0) r_ш.$$

Аналогичные уравнения можно написать для потока тепла, необходимого для образования потока пара. В результате получим

$$D(\rho_{\text{пнт}} - \rho_0)q = \chi(T_0 - T).$$

Из уравнения Клапейрона—Клаузиуса, например (11.9), следует

$$\frac{p_{\text{пнт}}}{p_{\text{пн0}}} = \frac{\rho_{\text{пнт}}}{\rho_{\text{пн0}}}\frac{T}{T_0} = 1 + \mu q\frac{T - T_0}{RTT_0}.$$

Предполагая, что температуры отличаются мало, для разности температур (№ 11.77) получаем

$$T_0 - T = \frac{qD}{\chi}\frac{\rho_{\text{пн0}} - \rho_0}{1 + (qD/\chi)\rho_{\text{пн0}}\mu q/\left(RT_0^2\right)}.$$

Отметим, что это была **одномерная** (по пространству) сферически симметричная задача. Рассмотрим теперь одномерную **плоскую** задачу.

На дне цилиндрического сосуда находится слой льда толщиной l. Пространство надо льдом откачивается до высокого вакуума. На верхней границе льда устанавливается температура T_1. При этой температуре заданы удельная теплота сублимации q и давление насыщенного пара в отсутствие откачки p. Тепло, необходимое для превращения льда в пар, идет от нижней границы льда, поддерживаемой при постоянной температуре T, которую надо найти, если задан коэффициент теплопроводности льда χ. Поток пара у верхней границы находим из условия, что насыщенный пар имеет среднюю скорость, определяемую распределением Максвелла для компоненты скорости,

$$u = \left(\frac{kT_1}{2\pi m}\right)^{1/2}.$$

Количество образовавшегося и ушедшего пара за единицу времени, умноженное на теплоту сублимации, равно потоку тепла за счет теплопроводности льда

$$q\rho u = \chi\frac{T - T_0}{l}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа для пара, находим температуру T (№ 11.3).

Уравнение **линии фазового равновесия** можно найти в некотором диапазоне, где заданы зависимости для параметров, описывающих

21-3885

состояния. Например, для He^3 известна точка (p_1, T_1), через которую проходит линия фазового равновесия между твердым и жидким состоянием, молярная энтропия жидкого состояния $S_ж = RT/\theta$, где $\theta = 0{,}46$ К и молярная энтропия твердого состояния $S_т = R\ln 2$, а также разность молярных объемов $V_ж - V_т$ (№ 11.73, 11.74). Используя (11.5), получаем дифференциальное уравнение. Интегрирование его дает

$$p - p_1 = \frac{R}{\theta}\frac{\left(T^2 - T_1^2\right)/2 - \left(T - T_1\right)\theta\ln 2}{V_ж - V_т}. \qquad (11.24)$$

Эта линия – парабола, имеющая минимум при $T_{мин} = \theta\ln 2$. При этом, как следует из (11.6), $q = 0$.

Молярную теплоту плавления можно найти по формуле

$$q = T\left(S_ж - S_т\right) = RT\left(\frac{T}{\theta} - \ln 2\right).$$

При $T = T_{мин}$ $q = 0$, а при более низких температурах отрицательная величина. Изменение знака теплоты плавления называют эффектом Померанчука. Линия фазового равновесия (11.24) имеет отрицательный наклон при положительной разности $V_ж - V_т$ (в отличие, например, от перехода лед—вода).

Из (11.24) можно также найти, на сколько нужно увеличить давление, чтобы температура фазового равновесия упала в нужное число раз (№ 11.72).

При увеличении давления часть жидкости затвердевает с поглощением тепла, что используется иногда для получения еще более низких температур. Из (11.24) можем найти температуру T_2 по заданному увеличению давления и начальной температуре T_1 (меньшей $T_{мин}$). При адиабатическом увеличении давления энтропия не меняется. Предполагая начальное состояние жидким и обозначая долю затвердевшего гелия x, получаем $S_ж(T_1) = (1 - x)S_ж(T_2) + xS_т(T_2)$. Используя формулы для энтропии, определяем x.

12. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

С увеличением плотности вещества более существенным становится взаимодействие между молекулами. В частности, притяжение между молекулами обеспечивает компактность твердых и жидких сред, возможность возникновения граничных поверхностей. Для молекул, находящихся внутри среды, сумма сил, на них действующих со стороны окружающих молекул, равна нулю. На молекулы, находящиеся на границе, например на свободной поверхности, действуют силы молекулярного притяжения, направленные внутрь среды. Если у молекулы есть возможность уйти с поверхности внутрь, то совершается работа и энергия поверхностного слоя уменьшается. Для выхода молекулы на поверхность (увеличения площади поверхности S_n) нужно совершить работу

$$dA = -\sigma dS_n. \qquad (12.1)$$

Здесь σ — **коэффициент поверхностного натяжения**, не зависящий от S_n, в отличие, например, от того, что имеет место для резиновой пленки. Знак «—» связан с тем, что dA — работа молекул (среды), а не внешняя работа. Когда поверхностные молекулы совершают работу, то площадь поверхности уменьшается.

Таким образом, поверхностный слой как бы сопротивляется увеличению площади поверхности. Это можно описывать **силой поверхностного натяжения** F, которая препятствует увеличению длины контура свободной поверхности l

$$F = \sigma l. \qquad (12.2)$$

Для примера можно рассмотреть **круглое отверстие в мыльной пленке**. Создать отверстие можно с помощью резинового колечка, которое помещают на пленку (при этом очертание колечка имеет случайную форму), а затем прокалывают пленку внутри колечка. Колечко силами поверхностного натяжения растягивается в окружность. На рис. 12.1 показано резиновое колечко длиной l с поперечным сечением S, подчиняющееся при небольших растяжениях закону Гука (модуль Юнга E), которое превратилось в окружность радиусом r под действием поверхностного натяжения мыльной плен-

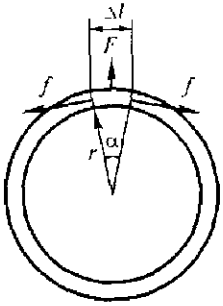

Рис. 12.1

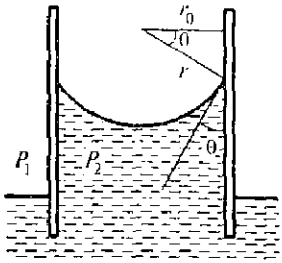

Рис. 12.2

ки. Сила поверхностного натяжения, определяемая (12.2), уравновешивается упругими силами в резиновом колечке:

$$F = \sigma\Delta l = 2f\frac{\alpha}{2} = ES\frac{(2\pi r - l)}{l}\frac{\Delta l}{r}.$$

Отсюда можно найти σ (№ 12.2).

В разных средах силы поверхностного натяжения разные. Это влияет на форму границы между различными средами. Например, молекулы стекла притягивают молекулу воды сильнее, чем другие молекулы воды. Поэтому вода растекается по стеклу или поднимается по **капилляру** (трубке, в которой проявляются силы поверхностного натяжения) в поле тяжести, как показано на рис. 12.2. Молекулы ртути между собой притягиваются сильнее, чем к молекулам стекла. Капля ртути по стеклу не растекается, а лишь деформируется под действием силы тяжести, как показано на рис. 12.3. В капилляре ртуть опускается ниже уровня ее вне капилляра. По отношению к стеклу вода является **смачивающей** жидкостью, а ртуть – **несмачивающей**. На рис. 12.4 показано, как действуют силы поверхностного натяжения **на границах трех сред**, когда между двумя жидкостями находится капля третьей жидкости в виде чечевицы (обозначенной 2). Малый элемент контура общей границы, перпендикулярный плос-

Рис. 12.3

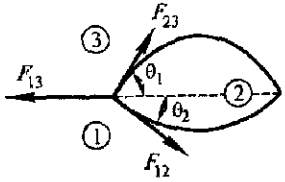

Рис. 12.4

кости рисунка, обозначим Δl. Для сил имеем: $F_{12} = \sigma_{12}\Delta l$, $F_{13} = \sigma_{13}\Delta l$, $F_{23} = \sigma_{23}\Delta l$. При равновесии

$$F_{13} = F_{23}\cos\theta_1 + F_{12}\cos\theta_2, \quad 0 = F_{23}\sin\theta_1 + F_{12}\sin\theta_2.$$

Углы θ_1 и θ_2 называют **краевыми**. Если жидкость 2 абсолютно смачивающая, то

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 = 0.$$

На рис. 12.2 также показан краевой угол, который позволяет связать радиус кривизны мениска r с радиусом капилляра r_0

$$\frac{r_0}{r} = \cos\theta. \tag{12.3}$$

В дальнейшем в основном будем считать жидкости **абсолютно** смачивающими или абсолютно **несмачивающими**. При этом краевой угол равен нулю.

Под искривленной граничной поверхностью при равновесии давление больше с внутренней стороны. На рис. 12.5 показан в разрезе цилиндрический элемент $\Delta x\Delta l$ (Δl перпендикулярен поверхности рисунка), имеющий радиус кривизны r. **Увеличение давления** под поверхностью определяется из равновесия с использованием (12.2)

$$\Delta p = \frac{F_0}{\Delta x\Delta l} = \frac{2\sigma\Delta l\alpha}{\Delta x\Delta l} = \frac{2\sigma\Delta x}{\Delta x 2r} = \frac{\sigma}{r}.$$

В общем случае кривизна поверхности определяется двумя радиусами. Поэтому имеем формулу **Лапласа**

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \tag{12.4}$$

На мениске **капиллярной трубки** постоянного, круглого сечения получаем

$$\Delta p = 2\sigma/r. \tag{12.5}$$

Точно такое же изменение давления на границе **сферической полости в жидкости** или **сферической капли** (№ 12.11).

На рис. 12.6 показана трансформация поверхности жидкой капли в пипетке. При выдвижении капли за край пипетки вначале радиус кривизны ее поверхности уменьшается. Это обеспечивает возможность устойчивого (уравновешенного) положения поверхности

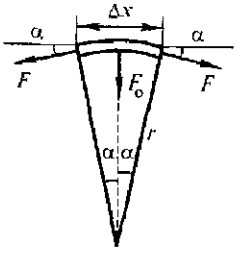

Рис. 12.5

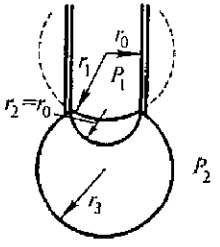

Рис. 12.6

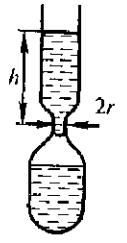

Рис. 12.7

капли. Наибольший перепад давлений, который удерживает поверхностное натяжение, определяется радиусом капилляра

$$\Delta p = p_1 - p_2 = 2\sigma/r_0. \qquad (12.6)$$

Если известна **масса** отрывающейся **капли** m и радиус капилляра r (№ 12.1), то из соотношения $mg = (2\sigma/r)\pi r^2$ можно **вычислить** σ.

Больший, чем в (12.6), перепад давления приводит к неустойчивости (так как радиус кривизны увеличивается, а поверхностное натяжение уменьшается) и отрыву капли.

Давление в жидкости может быть связано с весом ее столба ($\Delta p = \rho_ж gh$), расположенного над выходом из капилляра. Так определяется, например, уровень жидкости h, удерживаемый **в решете** с заданным радиусом отверстий (r) в его дне, $2\sigma/r = \rho_ж gh$. Получаем, что масса удерживаемой жидкости в решете площадью S не зависит от плотности жидкости (№ 12.13):

$$M = \rho_ж hS = \frac{2\sigma S}{rg}.$$

В **медицинском термометре**, чтобы уровень ртути не менялся после отсоединения от горячего тела, сделана специальная **перетяжка** (сужение), как показано на рис. 12.7. Чтобы ртуть опустилась в резервуар, термометр «стряхивают» – тормозят с замедлением a. Это торможение создает в перетяжке давление, которое удерживается (до определенной величины замедления) силой поверхностного натяжения $2\sigma/r = \rho_ж ah$ (№ 12.16).

Падающая в воздухе **капля** дождя (радиусом r и массой m) достигает установившегося движения со скоростью v, которая определяется, например, из заданного условия для силы (№ 12.45)

$$F = \rho_{возд} v^2 \pi r = mg = \frac{4}{3}\pi\rho_ж r^3 g.$$

При торможении капли давление в критической точке превышает атмосферное на $\Delta p = \rho_{возд} v^2/2$. Используя (12.6), можно найти радиус отверстия в поверхности, на которую падает капля, пропускающее воду, либо при известном радиусе отверстия определить радиус капли.

В падающей равномерно капле **давления в верхней и нижней ее точках** отличаются весом столба жидкости в капле. Чтобы уравновешивать эти давления поверхностным натяжением, должны быть разные радиусы кривизны, определяемые (12.6) (№ 12.35). Отсюда находится разница радиусов.

Через **трещину в дне сосуда** жидкость (как смачивающая, так и несмачивающая) не будет протекать, т. е. будет висеть цилиндрическая капля, пока высота уровня жидкости в сосуде (№ 12.14) не превысит

$$h \approx \frac{2\sigma}{\rho_ж g a},$$

где a — ширина щели.

Увеличение давления **под сферической пленкой**, например мыльной, с учетом двух поверхностей (№ 12.12) равно

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}. \qquad (12.7)$$

Если давление окружающего воздуха увеличивать, то мыльный пузырь, в котором находится тот же воздух, будет сжиматься. Найдем, **при каком давлении** радиус пузыря **уменьшится в α раз** (№ 12.26). Обозначая начальное давление окружающего воздуха p_{01}, получаем давление в пузыре $p_1 = p_{01} + 4\sigma/r_1$. При увеличении давления окружающего воздуха $p_2 = p_{02} + 4\sigma/r_2$. Если температура постоянна, то

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = \alpha^3.$$

Это позволяет найти p_{02}.

Для газа внутри пузырька, **поднимающегося в воде** с глубины h на поверхность, можно воспользоваться неизменностью массы газа внутри и уравнением состояния, чтобы определить изменение радиуса пузырька (№ 12.24). Обозначая атмосферное давление p_0, получаем

$$\left(p_0 + \rho_ж g h + \frac{4\sigma}{r_1}\right) r_1^3 = \left(p_0 + \frac{4\sigma}{r_2}\right) r_2^3.$$

Отсюда можно найти изменение радиуса пузырька.

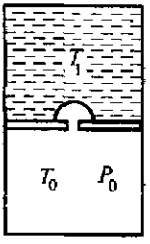

Рис. 12.8

На рис. 12.8 показан сосуд, разделенный на две части горизонтальной теплонепроницаемой перегородкой, в которой имеется маленькое отверстие с размером много меньше длины свободного пробега молекул газа, который заполняет нижнюю часть сосуда. Давление в нижней части сосуда равно p_0, температура T_0. Верхняя часть сосуда высотой h заполнена маслом плотностью ρ с коэффициентом поверхностного натяжения σ и температурой T_1. Над отверстием в масле образовался пузырь радиусом r. Для равновесия пузыря (№ 12.47) необходимо, чтобы **давление** в нем (p_1), **определяемое соотношением Кнудсена** (10.21)

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{1/2},$$

уравновешивало поверхностное натяжение ($2\sigma/r$) и давление столба масла ($\rho g h$). Аналогичным образом можно рассмотреть задачу, в которой одна часть сосуда отделена от другой мыльной пленкой (№ 12.48).

Воздух из надутого **мыльного пузыря** радиусом r_0 может **вытекать через трубку** длиной l и радиусом $r_т$. Найдем время вытекания, если в трубке осуществляется вязкое течение Пуазейля с коэффициентом вязкости η, а изменением плотности воздуха можно пренебречь (№ 12.33).

Изменение объема пузыря определяется течением по трубке радиусом $r_т$

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = -\pi^2 \frac{r_т^4}{8\eta\pi} \frac{dp}{dx}.$$

Фактически вытекание происходит, пока давление в пузыре, создаваемое поверхностным натяжением, существенно больше атмосферного, в которое происходит истечение. Будем считать, что

$$\frac{dp}{dx} \approx \frac{\Delta p}{l} \approx \frac{4\sigma}{lr}.$$

Поэтому

$$r^3 dr = -\sigma r_т^4 \frac{dt}{8\eta l}.$$

И, следовательно,

$$t = 2\eta l \frac{R_0^4}{\sigma r_т^4}.$$

Если бы **вытекание** происходило **через отверстие** площадью S стационарным образом и подчинялось уравнению Бернулли (№ 12.34), то

$$\Delta p = \rho \frac{v^2}{2} = 4\frac{\sigma}{r},$$

откуда

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = Sv = S\left(\frac{8\sigma}{\rho r}\right)^{1/2}.$$

Разделяя переменные и используя уравнение идеального газа, находим время вытекания воздуха из пузыря в этом случае.

Система из двух масляных пузырей, наполненных газом и соединенных трубкой, является неустойчивой, так как при уменьшении пузыря давление в нем за счет поверхностного натяжения увеличивается и способствует еще большему его уменьшению. Считая процесс перетекания **изотермическим**, а газ идеальным, и обозначая начальные радиусы пузырей r_0 и конечный радиус образующегося одного пузыря $r_к$, используя (12.7), получаем

$$\frac{4\sigma}{r_к}\frac{4}{3}\pi r_к^3 = \frac{4\sigma}{r_0}2\cdot\frac{4}{3}\pi r_0^3. \qquad (12.8)$$

Отсюда $r_к = 2^{1/2}r_0$. Для изотермического процесса изменение энтропии (№ 12.38)

$$\Delta S = \nu R \ln\frac{V_к}{V_0} = \frac{1}{2}\nu R \ln 2.$$

Если не предполагать процесс изотермическим, то вместо (12.8) будет

$$\frac{4\sigma}{r_к}\frac{4}{3}\pi\frac{r_к^3}{T_к} = \frac{4\sigma}{r_0}2\cdot\frac{4}{3}\pi\frac{r_0^3}{T_0}. \qquad (12.9)$$

Отсюда

$$\frac{T_к}{T_0} = \frac{r_к^2}{2r_0^3}. \qquad (12.10)$$

Пренебрегая теплоемкостью пленки и трубки по сравнению с теплоемкостью газа и учитывая теплоизоляцию вакуумной камеры, в которой находится система (№ 12.39), получаем

$$dE + pdV = 0.$$

Для идеального газа

$$C_V \int_{T_0}^{T_к} dT = 8\pi\sigma\left(r^2\Big|_{r_0}^{r_к} + r^2\Big|_{r_0}^{0}\right) = 0,$$

откуда

$$C_V\left(T_к - T_0\right) + 8\pi\sigma\left(r_к^2 - 2r_0^2\right) = 0.$$

Учитывая (12.10), имеем $T_к = T_0$, т. е. конечное состояние, как и в предыдущем примере, лежит на изотерме.

Найдем, насколько **температура** воздуха **внутри** мыльного **пузыря** радиусом r должна превышать температуру окружающего воздуха, чтобы **пузырь начал подниматься** (№ 12.25). Пренебрегая массой пленки, получаем, что пузырь всплывает, если масса воздуха внутри пузыря меньше массы воздуха, вытесненного пузырем. Это значит, что плотность воздуха внутри пузыря ρ_1 меньше плотности окружающего воздуха ρ_0. Используя уравнение состояния идеального газа

$$\rho = \frac{p\mu}{RT},$$

имеем

$$\frac{p_1}{T_1} < \frac{p_0}{T_0}$$

или

$$\frac{p_0 + \Delta p}{p_0} < \frac{T_0 + \Delta T}{T_0},$$

откуда

$$\frac{\Delta T}{T_0} > \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{4\sigma}{rp_0}.$$

Оценим **изменение энтропии мыльного пузыря** при поднятии его в изотермической атмосфере с температурой T и давлением у поверхности Земли p_0, при котором его радиус у поверхности, равный r, увеличивается вдвое (№ 12.32). Для изменения энтропии при постоянной температуре получаем

$$dS = \frac{pdV + qdS_п}{T}.$$

При постоянной температуре для давления в пузыре имеем

$$p = p_0 \frac{V_0}{V}.$$

Выражая объем и поверхность через радиусы и интегрируя выражение для энтропии, получаем результат.

Если коэффициент **поверхностного натяжения** σ_0 масляного **пузыря** радиусом r_0, содержащего идеальный газ (ν молей) и находящегося в вакуумной камере, **уменьшается** в α раз, то, чтобы температура внутри пузыря осталась неизменной, нужно подвести тепло δQ. При постоянной температуре подводимое тепло равно работе

$$\delta Q = pdV = \nu RT \frac{dV}{V}.$$

Изменение объема определяем из равновесия пузыря

$$p = \frac{4\sigma}{r} = 3\nu \frac{RT}{4\pi r^3}.$$

Отсюда находим

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = \frac{\sigma_0}{\sigma}$$

(№ 12.31).

Поверхностное натяжение влияет на теплоемкость газа, находящегося внутри, например, мыльного пузыря. Оценим молярную **теплоемкость** ν молей идеального газа, находящихся **внутри мыльного пузыря** радиусом r. С учетом (12.7) для уравнения состояния газа внутри пузыря получаем

$$\left(p_0 + \frac{4\sigma}{r}\right)\frac{4}{3}\pi r^3 = \nu RT.$$

Отсюда получаем соотношение между дифференциалами

$$\nu R dT = \frac{4}{3}\pi r\left(3p_0 r + 8\sigma\right)dr.$$

Из первого начала термодинамики, предполагая, что коэффициент поверхностного натяжения не зависит от температуры, имеем

$$dQ = \nu C_V dT + \left(p_0 + \frac{4\sigma}{r}\right)4\pi r^2 dr.$$

Используя связь между дифференциалами и определение теплоемкости, получаем (№ 12.27, 12.29, 12.30)

$$C = C_p + 4\sigma \frac{R}{p_0 r + 8\sigma}.$$

Приведенное выше уравнение состояния позволяет найти радиус пузыря **при изменении температуры** (№ 12.28).

В случае смачивающей жидкости мениск в капилляре подходит к поверхности трубки под краевым углом θ, как показано на рис. 12.2, а при абсолютной смачиваемости по касательной, и в этом случае радиус его кривизны равен радиусу трубки, На поверхности жидкости вокруг капилляра и на том же уровне внутри капилляра (как в сообщающихся сосудах) давление одинаковое p_1 (можно считать атмосферным) и равно также давлению на верхней поверхности мениска. Под поверхностью мениска давление определяется (12.5) и весом столба жидкости высотой h

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r} = \rho_ж gh. \qquad (12.11)$$

Отсюда определяется **высота поднятия** жидкости в капилляре (№ 12.43). Жидкость внутри капилляра растянута.

Если известны высота поднятия жидкости в капилляре и его диаметр (№ 12.37), то можно определить коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Из (12.11) можно найти **разность уровней в капиллярах разного радиуса**, опущенных в жидкость:

$$h_1 - h_2 = \frac{2\sigma}{\rho_ж g}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

(№ 12.18). Отсюда определяется изменение этой разности при изменении коэффициента поверхностного натяжения (№ 12.15).

Если **капилляр сверху запаян**, то высота подъема будет сдерживаться увеличением давления газа над капилляром, определяемым уравнением состояния газа. Давление под мениском определяется поверхностным натяжением и высотой поднятия жидкости. Это все и позволяет найти высоту поднятия жидкости в данном случае (№ 12.19).

Капля смачивающей жидкости **в сужающемся вертикальном капилляре** будет подниматься (№ 12.44), пока не станет минимальной ее энергия $E = mgh + 2\sigma S_п$. При заданной зависимости радиуса капилляра от высоты можно найти высоту подъема, приравнивая $dE/dh = 0$.

Смачивающая жидкость поднимается также между помещенными в нее **двумя** параллельными **вертикальными пластинками**. Высота подъема определяется (12.3), (12.4) и (12.11) без двойки перед σ, так как в цилиндрическом случае один из радиусов равен бесконечности (№ 12.20).

В случае двух вертикальных пластин, образующих очень **малый двугранный угол** α, высота подъема жидкости будет меняться в зависимости от расстояния от вершины угла x (№ 12.21). Вместо расстояния между пластинами d подставляем $d = x\sin(\alpha/2)$.

Смачивающая жидкость между двумя вертикальными параллельными пластинами, опущенными в нее, растянута, и давление с высотой линейно уменьшается до значения под цилиндрическим мениском меньше атмосферного на

$$\Delta p = \frac{\sigma\cos\theta}{d/2}.$$

Здесь d — расстояние между пластинами. Пренебрегая краевыми эффектами, для **силы, сдвигающей пластины** длиной l, получаем (№ 12.17)

$$F = hl\Delta p_{\text{ср}} = \frac{2\sigma\cos\theta l\sigma\cos\theta}{(\rho_{ж} gd)d} = \frac{2\sigma^2 l\cos^2\theta}{\rho_{ж} gd^2}.$$

Если **между двумя параллельными пластинами**, находящимися на расстоянии d, поместить **каплю** абсолютно смачивающей жидкости массой m, как показано на рис. 12.9, то возникнет сила притяжения (№ 12.22), которую можно оценить следующим образом. Предполагаем, что радиус капли r значительно больше расстояния между пластинами d. В этом случае давление в капле меньше атмосферного на

$$\Delta p = \frac{\sigma}{d/2}.$$

Площадь капли S равна

$$S = \frac{m}{\rho_{ж} d}.$$

Отсюда определяем силу.

Для превращения **капли ртути** в лепешку между двумя несмачиваемыми **пластинами** нужно приложить силу (№ 12.23), которая оценивается аналогичным образом, при необходимости с учетом краевого угла по формуле (12.3).

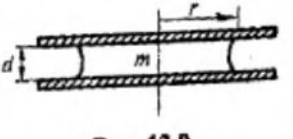

Рис. 12.9

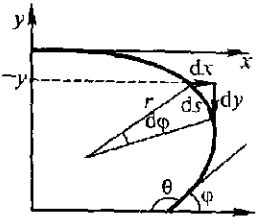

Рис. 12.10

Найдем **глубину** h **ртутной лужицы** на плоском горизонтальном стекле (несмачиваемая поверхность с краевым углом θ), предполагая, что она значительно меньше поперечного размера лужицы (№ 12.42). На рис. 12.10 показан разрез капли. Считаем, что капля имеет осевую симметрию. Ось x направлена по радиусу, а ось y — по оси симметрии. Давление под поверхностью капли определяется кривизной поверхности. Учитывая, что радиус капли значительно больше радиуса кривизны r в диаметральной плоскости, получаем для давления

$$-\rho g y = \sigma K = \frac{\sigma}{r} = -\sin\varphi \frac{d\varphi}{dy},$$

так как из рис. 12.10 следует

$$r d\varphi = ds = -\frac{dy}{\sin\varphi},$$

$\sin\varphi = \sin\theta$, $\theta = 180^\circ - \varphi$, $d\theta = -d\varphi$. Интегрируем по y от 0 до $-h$, а по θ от нуля до краевого угла. В результате $\rho g h^2/2 = \sigma(1 - \cos\theta)$.

Дифференциальное уравнение можно проинтегрировать до произвольных y и θ, т. е. получить зависимость $y(\theta)$. Из рис. 12.10 следует также

$$-\rho g y = -\cos\varphi \frac{d\varphi}{dx}.$$

Заменяя φ на θ и подставляя полученное $y(\theta)$, находим зависимость $x(\theta)$. Таким образом, получается **профиль границы капли в** параметрическом виде.

При определении **энергии**, необходимой для образования **поверхностного слоя** вещества, удобно воспользоваться свободной энергией F, которая выражается через внутреннюю энергию E, температуру T и энтропию S:

$$F = E - TS.$$

Для дифференциала получаем

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - dA = -SdT + \sigma dS_п. \quad (12.12)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{S_п} = -S \quad (12.13)$$

и

$$F = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{S_n}. \tag{12.14}$$

В случае постоянной температуры из (12.12)

$$F = \sigma S_n, \tag{12.15}$$

а из (12.14) в этом случае находим (№ 12.6)

$$E = \left(\sigma - \frac{d\sigma}{dT}\right)S_n. \tag{12.16}$$

Для образования поверхности при постоянной температуре, как следует из первого начала термодинамики, требуется подвести тепло

$$\delta Q = dE - \sigma dS_n = -T\frac{d\sigma}{dT}dS_n. \tag{12.17}$$

Теплота образования единицы площади поверхности

$$q = \frac{\delta Q}{dS_n} = -T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{12.18}$$

В общем случае для внутренней энергии поверхности имеем

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{S_n} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial S_n}\right)_T dS_n = CdT + \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)dS_n. \tag{12.19}$$

Здесь C — теплоемкость при постоянной площади поверхности.

Подвод тепла для образования поверхности в общем случае

$$\begin{aligned}\delta Q = dE + dA = C_{S_n}dT + \sigma dS_n - T\frac{d\sigma}{dT}dS_n - \sigma dS_n = \\ = C_{S_n}dT + qdS_n.\end{aligned} \tag{12.20}$$

Отметим, что через C_{S_n} здесь обозначена теплоемкость при постоянной S_n.

Отсюда получаем для изменения **температуры пленки при адиабатическом расширении** (№ 12.7)

$$dT_S = \frac{qdS_n}{C_{S_n}} = \frac{\left(T/C_{S_n}\right)d\sigma}{dT}. \tag{12.21}$$

В случае растяжения **мыльной пленки** (№ 12.8), у которой две поверхности, (12.21) надо удвоить.

Если необходимо учитывать зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры, то из (12.7) для изменения давления внутри пузыря при $r = r_0$ и $\sigma = \sigma_0$ имеем

$$dp = 4\frac{d\sigma}{r} - 4\sigma_0\frac{dr}{r_0^2}.$$

Используя (12.18) в виде

$$d\sigma = -q_0\frac{dT}{T_0}$$

и уравнение состояния газа

$$\frac{pr^3}{T} = \frac{p_0 r_0^3}{T_0},$$

получаем

$$\frac{dp}{p_0} + 3\frac{dr}{r_0} - \frac{dT}{T_0} = 0.$$

Отсюда можно найти **производную радиуса по температуре** (№ 12.36).

При **дроблении масляной капли** (массы M и плотности ρ) при постоянной температуре (№ 12.40) на очень мелкие капельки (радиусом r) работа, которую надо произвести, равна $A = \sigma\Delta S_п$. Пренебрегая площадью поверхности начальной капли по сравнению с вновь образующейся, получаем

$$A = \sigma\frac{4\pi r 3M}{4\pi r^3\rho} = 3M\frac{\sigma}{\rho r}.$$

При постоянной температуре изменение энтропии

$$\Delta S = 3M\frac{\sigma}{\rho r T}.$$

При **объединении капель** жидкости очень малого радиуса r, которые образуют некоторое облако, в одну большую каплю радиусом R с удельной теплоемкостью $c_{уд}$ и массой

$$M = \frac{4}{3}\pi R^3\rho$$

(№ 12.57) выделяется энергия за счет изменения площади. Воспользовавшись (12.16) для вычисления внутренней энергии и считая,

что вся она идет на увеличение температуры капли при адиабатическом процессе, получаем

$$\Delta T = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\frac{S_n}{c_{уд}M}.$$

Для изменения площади имеем

$$S_n \approx 4\pi\left(R^2 - r^2\frac{R^3}{r^3}\right).$$

Изменение энтропии связано с теплом, необходимым для образования пленки

$$\Delta S = |q|\frac{\Delta S_n}{T}.$$

Если в сосуде с адиабатическими стенками находится мыльный пузырь радиусом r, то после того, как пузырь лопнет, температура всего воздуха, который был в сосуде, в том числе и внутри пузыря (вместе ν молей) и имел одинаковую температуру T, увеличится. Предполагая известными коэффициент поверхностного натяжения σ и его производную по температуре $d\sigma/dT$, найдем изменение температуры ΔT (№ 12.9). Изменение температуры воздуха происходит за счет внутренней энергии поверхностей пузыря (12.16)

$$\nu C_V \Delta T = 2\cdot 4\pi r^2\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right). \qquad (12.22)$$

Здесь берется внутренняя энергия внешней и внутренней поверхностей пленки при постоянной температуре. Теплоемкостью образовавшихся капель можно пренебречь.

Производную коэффициента поверхностного натяжения по температуре можно найти, рассмотрев цикл Карно для пленки жидкости в предположении, что температуры нагревателя и холодильника бесконечно мало отличаются друг от друга, и применив теорему Карно (№ 12.5). Пленка будет играть роль рабочего тела в цикле, подобно той, которую играл, например, цилиндр с поршнем, наполненный идеальным газом. Работа пленки определяется (12.1), где коэффициент поверхностного натяжения σ зависит только от температуры, причем с увеличением температуры уменьшается. Удобно поэтому цикл изобразить в координатах σ, S_n. Это сделано на рис. 12.11. Из начального состояния в точке 1, когда пленка находится в контакте с нагревателем, имеющим температуру T_1, начинаем ее изотерми-

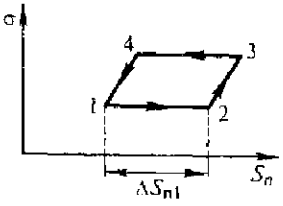

Рис. 12.11

ческое растяжение. Внешняя сила в соответствии с (12.1) совершает работу $\Delta A_в = -\Delta A_1 = \sigma(T_1)\Delta S_{п1}$. Когда при растяжении пленки температура ее становится меньше температуры нагревателя, нарушается равновесие, и тепло идет от нагревателя к пленке. При медленном растяжении осуществляется квазистатический, обратимый процесс, что и необходимо для цикла Карно. Чтобы температура пленки оставалась постоянной, надо подвести тепло $\Delta Q_1 = q\Delta S_{п1}$, где q — тепло, нужное для образования единицы площади поверхности пленки, а $\Delta S_{п1}$ — изменение площади поверхности пленки от состояния 1 до состояния 2. Так как σ зависит только от температуры, то изотермический процесс на рис. 12.11 изобразится прямой, параллельной оси $S_п$. В точке 2 пленка отсоединяется от нагревателя и растягивается адиабатически, как и полагается в цикле Карно. При этом температура ее уменьшается, а σ возрастает. Точка 3 соответствует температуре холодильника T_2. В контакте с холодильником даем возможность пленке уменьшить площадь поверхности и совершить положительную работу $\Delta A_2 = \sigma(T_2)\Delta S_{п2}$ и передать холодильнику тепло $\Delta Q_2 = q\Delta S_{п2}$. Точка 4 определяется тем, чтобы по адиабате вернуться в точку 1. При малом различии температур нагревателя и холодильника работой на адиабатах можно пренебречь по сравнению с работой на изотермах. Поэтому, считая $\Delta S_{п1} \approx \Delta S_{п2} \approx \Delta S_п$, для работы по замкнутому циклу имеем

$$\Delta A \approx \Delta A_1 + \Delta A_2 \approx \left[\sigma(T_2) - \sigma(T_1)\right]\Delta S_{п1} \approx \frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\Delta S_п.$$

По теореме Карно

$$\frac{\Delta A}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta A}{q\Delta S_п} = \frac{d\sigma}{dT}\frac{T_2 - T_1}{q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отсюда, обозначая температуру, к которой близки T_1 и T_2, T, получаем

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{q}{T}.$$

Это соотношение, совпадающее с (12.18), позволяет показать, что **при абсолютном нуле температуры** коэффициент поверхностного натяжения перестает зависеть от температуры (№ 12.10). Так как q/T является приращением энтропии пленки ΔS при увеличении площади ее поверхности на единицу, а при абсолютном нуле темпера-

уры все процессы идут без изменения энтропии, то и получаем, что производная равна нулю, т. е. отсутствует зависимость от температуры.

Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры приводит к некоторым легко **наблюдаемым эффектам**. Если в горизонтально расположенный капилляр поместить воду и нагреть один конец, то вода станет перемещаться в сторону холодного конца. Из влажного прутика, опущенного в костер одним концом, вода начинает капать с другого.

Теплоту образования поверхностного слоя можно оценить и из некоторых модельных представлений. Например, в качестве модели жидкого гелия можно принять **плотную упаковку шаров** (№ 12.60). В таком случае внутренние молекулы окружены 12 молекулами. На рис. 12.12 показано, как может быть сделан подсчет. Если в плоскости диаметра расположены шесть молекул, то на них можно положить сверху только три (на рис. 12.12 отмечены проекции их центров 1, 2, 3) и снизу три. Для молекул на поверхности отсутствуют три верхних, т. е. уменьшается на четвертую часть молекул. Как бы для пленки массой m, площадью $S_п$ и толщиной в одну молекулу диаметром d работа образования поверхности $\sigma S_п$ равна только четвертой части испарения той же массы:

$$\frac{1}{4}gm = \frac{1}{4}gS_п d\rho.$$

Здесь ρ — плотность вещества пленки. Диаметр молекулы можно выразить через молекулярный вес μ и число Авогадро N_A, выражая через них массу молекулы

$$\frac{\rho\pi d^3}{6} = \frac{\mu}{N_A}.$$

Из этих соотношений находим q.

Соотношения, полученные для поверхностного натяжения и капиллярных явлений, могут быть использованы для получения некоторых закономерностей, например, зависимости **парциального давления насыщенного пара от кривизны поверхности** фазовой границы жидкости и пара.

Прямой расчет кинетики молекул на изогнутой границе раздела жидкости и пара весьма сложен.

Воспользуемся тем, что и высота подъема жидкости в капилляре, и парциальное давление насыщенного пара зависят от кривизны мениска жидкости. Вы-

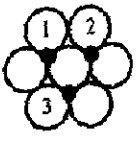

Рис. 12.12

сота подъема жидкости в капилляре, изображенном на рис. 12.2, из (12.11)

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho_ж g}. \qquad (12.23)$$

Давление насыщенного пара меняется с высотой в соответствии с распределением Больцмана

$$p_{нп2} = p_{нп1} \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right). \qquad (12.24)$$

Здесь μ — молекулярный вес пара.

Обозначая плотность насыщенного пара $\rho_{нп}$ и используя для пара уравнение состояния идеального газа, получаем **изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью**:

$$p_{нп2} = p_{нп1} \exp\left(-\frac{2\sigma\rho_{нп}}{r p_{нп1}\rho_ж}\right) \approx p_{нп1} - \frac{2\sigma\rho_{нп}}{r\rho_ж}. \qquad (12.25)$$

Отсюда следует, что в **пузырьке** пара **внутри жидкости** давление насыщенного пара меньше, чем над плоской поверхностью, на

$$\Delta p_{нп} = \frac{2\sigma\rho_{нп}}{r\rho_ж}. \qquad (12.26)$$

Вокруг сферической капли жидкости радиусом r давление насыщенного пара на эту же величину больше.

Используя для пара уравнение идеального газа, из (12.26) получаем (№ 12.49)

$$\Delta p_{нп} = \frac{2\sigma\rho_{нп}}{r\rho_ж} = \frac{2\sigma p_{нп}\mu}{rRT\rho_ж}. \qquad (12.27)$$

Отсюда можно найти **размер капли**, при котором **скорость испарения** с единицы поверхности капли **не зависит от радиуса** капли (№ 12.54). Изменением парциального давления вокруг капли можно пренебречь, если $\Delta p_{нп} \ll p_{нп}$. Из (12.27) находим

$$r \gg \frac{2\sigma\mu}{RT\rho_ж}.$$

При известном радиусе капелек тумана (№ 12.58) из (12.27) можно найти, насколько должен быть **пересыщен** пар в окружающем пространстве, чтобы капли находились **в равновесии**.

Когда капля и окружающий ее насыщенный пар находятся в небольшом объеме V, таком, что при испарении капли существенно увеличивается давление насыщенного пара в объеме, то возможно равновесие капли (№ 12.59). При испарении капли (уменьшении ее размера) возрастает давление насыщенного пара вокруг капли. Если при этом таким же образом увеличивается давление пара вокруг капли, то будет равновесие. Из (12.25) или (12.26) для изменения давления насыщенного пара в зависимости от радиуса капли дифференцированием по r получаем

$$\frac{dp_{нп}}{dr} = -\frac{2\sigma\rho_{нп}}{r^2\rho_ж}.$$

Для давления пара, окружающего каплю, $p_п$ используем уравнение идеального газа. Обозначая суммарную массу жидкости и пара M, получаем

$$p_п = \left(M - \frac{4}{3}\pi r^3\rho_ж\right)\frac{RT}{\mu V}.$$

При уменьшении размера капли давление насыщенного пара у поверхности капли увеличивается и увеличивается отрицательный наклон зависимости его от радиуса капли. Давление пара вокруг капли при уменьшении ее радиуса также увеличивается, а производная давления по радиусу капли (также отрицательная) уменьшается. В какой-то момент давление пара в объеме может сравняться с давлением насыщенного пара у капли. Для устойчивого равновесия при этом должны совпадать и производные зависимостей давлений по радиусу капли

$$4\pi r^2\rho_ж\frac{RT}{\mu V} = \frac{2\sigma\rho_{нп}}{r^2\rho_ж}.$$

Отсюда находим объем V.

Если известно, что минимальная устойчивая капля содержит N молекул, то радиус ее определяем из выражения для массы

$$\frac{4}{3}\pi r^3\rho_ж = \mu\frac{N}{N_A}.$$

Зная это, можно оценить, используя (12.27), например, максимальное давление, при котором водяной пар остается пересыщенным при температуре 100 °C, находясь в сосуде с несмачиваемыми стенками (№ 12.55).

Кипение жидкости (в частности, воды) — это бурное образование пузырьков пара по всей массе жидкости. Если бы пузырьки образовывались, начиная с нулевого радиуса, то для преодоления поверхностного натяжения потребовалось бы бесконечное давление. Кипение не сможет начаться в жидкости, из которой удалены растворенные газы и твердые частички. Для пузырька, размер которого определяется радиусом r некоторой частицы (вкрапленной в жидкость), давление p, сдерживающее расширения пузырька, складывается из внешнего p_0 (например, атмосферного) и создаваемого поверхностным натяжением, т. е. в целом $p = p_0 + 2\sigma/r$. Этому давлению должно равняться давление насыщенного пара. Пренебрегая влиянием кривизны поверхности и считая пар идеальным газом, определяем зависимость давления насыщенного пара от температуры из уравнения Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{q}{TV_{\text{п}}} = \frac{qp}{RT^2}. \qquad (12.28)$$

Здесь q — теплота испарения.

Учитывая (12.5), для **повышения температуры кипения** (№ 12.50) получаем

$$\Delta T = \frac{R}{q} T^2 \ln\left(1 + \frac{2\sigma}{p_0 r}\right). \qquad (12.29)$$

Из этих же уравнений можно найти **размер песчинки**, при котором происходит **вскипание воды** при известных температуре и давлении (№ 12.51).

Конденсация пара на поверхности определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса, например, в виде (12.28). На рис. 12.13 показан участок линии фазового равновесия между паром и жидкостью. Точка 1 соответствует равновесию и, следовательно, конденсации на плоской охлаждаемой поверхности. На **вогнутой** поверхности уменьшение давления насыщенного пара определяется (12.26). Соответствующая **линия фазового равновесия пройдет ниже**. При той же температуре через точку 2. Для одного и того же давления температура конденсации (№ 12.52) оказывается выше (точка 3). Используя (12.26) и (12.28), имеем

$$\Delta T = 2T \frac{\sigma}{qr\rho_{\text{ж}}}.$$

Этими же соотношениями можно воспользоваться для определения минимального **размера капли**, которая должна образоваться, чтобы произошла **конденсация переохлажденного пара** (№ 12.56).

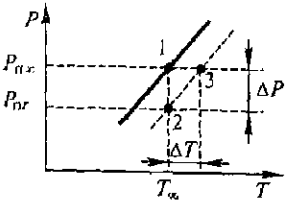

Рис. 12.13

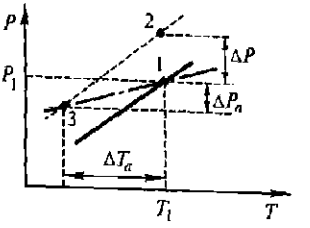

Рис. 12.14

Давление насыщенного пара над сферической каплей превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью, которое определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса (на рис. 12.14 обозначено p_1). Равновесие на поверхности капли определяется пунктирной линией, проходящей через точку 2, находящуюся выше точки 1 на Δp, которое получаем из (12.25). Для **образования капли** давление p_1 надо понизить, например, **с помощью адиабатического расширения** (№ 12.53). Адиабата для идеального газа имеет вид

$$p \sim T^{\gamma/(\gamma-1)}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{ад} = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{p_1}{T_1} = \frac{C_p}{R}\frac{p_1}{T_1}. \qquad (12.30)$$

Адиабата пересекается с линией фазового равновесия в точке 3. Из треугольников, используя (12.26), получаем

$$\frac{2\sigma\rho_п}{R\rho_ж} = \left(\frac{q}{T_1 V_п} - \frac{C_p}{R}\frac{p_1}{T_1}\right)\Delta T_{ад}.$$

Из (12.30) для адиабатического снижения давления находим

$$\Delta p_{ад} = \frac{C_p}{R}p_1\frac{2\sigma}{r}\frac{V_ж}{q - C_p T_1}.$$

Если **капля** воды находится **в пересыщенной** водяным **паром** атмосфере, то возникает диффузионный поток пара в направлении капли (коэффициент диффузии паров воды в воздухе D), а от капли через воздух отводится тепло, выделяющееся при конденсации пара (коэффициент теплопроводности воздуха λ, теплота конденсации водяного пара q). На рис. 12.15 показана капля и вводимые обозначения. Парциальная плотность водяного пара на большом расстоя-

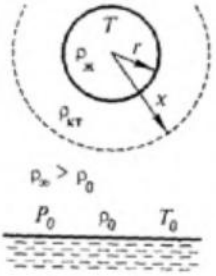

Рис. 12.15

нии от капли $\rho_\infty > \rho_0$ известной плотности насыщенного пара над плоской поверхностью при заданной температуре T_0 в $f = \rho_\infty/\rho$ раз.

Считая процесс изменения размера капли квазистатическим, оценим для заданного радиуса капли r **разницу** (ΔT) между **температурой вблизи поверхности капли** (T) и температурой **на большом расстоянии** от капли T_0 (№ 12.64).

Для квазистатического процесса переноса массы в случае сферической симметрии сохранение потока дает на некотором расстоянии x от центра

$$4\pi x^2 D\frac{d\rho}{dx} = A = \text{const}. \tag{12.31}$$

Разделяя переменные и интегрируя от радиуса капли до бесконечности, получаем

$$4\pi D\left(\rho_\infty - \rho_{кт}\right) = \frac{A}{r}. \tag{12.32}$$

Здесь $\rho_{кт}$ — плотность насыщенного пара над поверхностью капли при температуре T.

Таким образом, для увеличения массы капли получаем

$$\frac{dm}{dt} = A = 4\pi D\left(\rho_\infty - \rho_{кт}\right)r. \tag{12.33}$$

Используя (12.27), для отношения плотностей насыщенного пара над каплей и над плоской поверхностью при температуре T получаем

$$\frac{\rho_{кт}}{\rho_\infty} = 1 + \frac{2\sigma\mu}{rRT\rho_ж} \approx 1 + \frac{2\sigma\mu}{rRT_0\rho_ж}\left(\frac{1-\Delta T}{T_0}\right). \tag{12.34}$$

Из (12.28) для уравнения Клапейрона—Клаузиуса имеем

$$\frac{\Delta p}{p} = \mu q\frac{\Delta T}{RT_0^2}.$$

Для изменения на плоской поверхности

$$\frac{\rho_\infty T}{\rho_0 T_0} - 1 = \mu q\frac{\Delta T}{RT_0^2}.$$

Отсюда

$$\frac{\rho_\infty}{\rho_0} = \frac{T_0}{T}\left(1 + \mu q \frac{\Delta T}{RT_0^2}\right) \approx \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0}\right)\left(1 + \mu q \frac{\Delta T}{RT_0^2}\right).$$

Умножая это на (12.34), получаем

$$\frac{\rho_{кт}}{\rho_0} = 1 + \frac{2\sigma\mu}{rRT_0\rho_ж} + \left[\frac{\mu q}{RT_0} - \frac{4\sigma\mu}{rRT_0\rho_ж} + \frac{2\sigma\mu^2 q}{rR^2T_0^2\rho_ж} - 1\right]\frac{\Delta T}{T_0}. \quad (12.35)$$

Для потока тепла от капли можно написать уравнения, аналогичные (12.31), (12.32) и (12.33). В результате, учитывая тепло, выделяющееся при конденсации, и изменение массы из (12.33), получаем

$$\lambda\Delta T = qD(\rho_\infty - \rho_{кт}) = qD(f\rho_0 - \rho_{кт}). \quad (12.36)$$

Исключая из этого и уравнения (12.35) $\rho_{кт}$, можем найти ΔT.

С помощью (12.33) и (12.34) можно найти время **уменьшения радиуса капли**, находящейся **над слоем жидкости** в замкнутом сосуде (№ 12.61).

Если сферическая **капля** воды радиусом b находится **в центре сферы** радиусом a, на которой имеется тонкий слой воды, то в пространстве между каплей и сферой, заполненным насыщенным паром, происходит диффузия этого пара от капли к поверхности сферы, описываемая (12.31). Интегрируя от b до a, для уменьшения массы капли получаем

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi D(\rho_b - \rho_a)}{1/b - 1/a}.$$

Используя для пара уравнение состояния идеального газа и зависимости для плотности насыщенного пара (12.27), имеем

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi D\mu 2\sigma\rho_п(a+b)}{RT\rho_ж(a-b)}. \quad (12.37)$$

Отсюда можно определить время изменения массы капли (№ 12.62) на заданную величину.

В случае $a \gg b$ из (12.37) получаем

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{8\pi D\mu\sigma\rho_п}{RT\rho_ж}.$$

При более высокой температуре (№ 12.63) меняется $D \sim (T)^{1/2}\rho_п$, а для определения σ необходимо задать $\Delta\sigma/\Delta T$.

Силы поверхностного натяжения, стремящиеся уменьшить площадь поверхности жидкости, т. е. вернуть поверхность к начальному состоянию после отклонения, вызывают **колебательные движения** поверхности и **распространение** по поверхности **волн**. Форма капли в невесомости может меняться от сферической к вытянутой и обратно благодаря поверхностному натяжению. Зависимость **периода колебаний** (T) от определяющих параметров: коэффициента поверхностного натяжения (σ), плотности (ρ) и радиуса (r), можно найти, пользуясь методом теории размерности. В данном случае предполагаем, что

$$T \sim \sigma^{\alpha}\rho^{\beta}r^{\gamma}. \tag{12.38}$$

Используя обозначения размерностей основных величин: массы (M), длины (L) и времени (T), получаем $[\sigma] = M/T^2$, $[\rho] = M/L^3$, $[r] = L$. Подставляем это в (12.38) и находим значения показателей степеней, удовлетворяющих этому соотношению. В результате (№ 12.3)

$$T \sim \sigma^{-1/2}\rho^{1/2}r^{3/2}. \tag{12.39}$$

Учитывая, что $m \sim \rho r^3$, можем получить $\sigma \sim m/T^2$ и воспользоваться для оценки **соотношения между коэффициентами поверхностного натяжения** различных объектов (например, звезд) (№ 12.4).

Аналогичным образом для **скорости распространения капиллярных волн** (c) в зависимости от коэффициента поверхностного натяжения (σ), плотности (ρ) и длины волны (λ) получаем

$$c \sim \left(\frac{\sigma}{\rho\lambda}\right)^{1/2}. \tag{12.40}$$

Скорость зависит от длины волны. В отличие от гравитационных волн, у которых волны большей длины распространяются быстрее, скорость капиллярных волн увеличивается с уменьшением длины волны. Наблюдать это можно, подставив палец под тонкую струю воды из крана. При вертикальном движении гравитационных волн нет, а капиллярные бегут против течения воды. Видно, что чем дальше от пальца, тем меньше расстояния между волнами, которые хорошо видны.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатический процесс 15, 17

Бегущая волна 46

Волна 44
Волновое уравнение 45
Внутренняя энергия 14
— — при адиабатическом расширении 18
— — смеси газов 21
Второе начало термодинамики 65

Газовая постоянная 9
Гармоническая волна 46

Давление в центре Земли 10
— воздуха в поле тяжести 14
— насыщенного пара над искривленной поверхностью 348
— при взрыве атомной бомбы 9
Двухступенчатый компрессор 25
Динамическое отопление 77
Диссоциация 9, 20, 22
Дифференциальные связи начальных параметров 39
Длина волны 47
Длина свободного пробега 250

Закон Авогадро 9
— Бойля—Мариотта 8
— Гей-Люссака 8
— Дальтона 14
— Дюлонга и Пти 43, 213
— Ньютона для вязкого трения 269
— Паскаля 14
— соответственных состояний 131
— Фика 256
— Фурье для стационарной теплопроводности 284
— Шарля

Идеальный газ 9
Изменение частоты звука в батискафе 48
— температуры кипения с высотой 308
Измерение теплоемкости газа 16
Изотермический процесс 15
Ионизация 9
Интегрирующий множитель 8

Колебания поршней 32
— жидкости в U-образной трубке 32, 33
Коэффициент вязкого трения в идеальном газе 270
— диффузии в идеальном газе 256
— объемной изотермической сжимаемости 40
— объемного теплового расширения 40
— полезного действия 55
— теплопроводности идеального газа 284
Критическая точка при обтекании тел 54

Лазер для термоядерного нагрева 43

Максимальная скорость газа при истечении в вакуум 53
Молекулярный вес 8
— смеси 14

Напряжение в накачиваемой оболочке 13
Начальные и граничные условия 46
Неравенство Клаузиуса 67

Объем аэростата при нагревании 13
Объемный модуль изотермического сжатия 40
Одиночная волна 46
Откачивание газа 11
Оценка возраста Вселенной 122

Параметры критической точки уравнения Ван-дер-Ваальса 129
Парциальное давление 14
Потенциал Леннарда—Джонса 128, 271
Первое начало термодинамики 14
Подвижность 276
Показатель адиабаты 17
— адиабаты смеси газов 23
— политропы 27
Политропа 26
Политропический процесс 15, 26
Полный дифференциал 7
Постоянная Больцмана 9
Правило рычага (Максвелла) 148, 304
Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса 131
Процесс Джоуля—Томсона 108, 152
Пуля как поршень 26

Работа 8
— идеального газа в политропическом процессе 29
— при циклическом процессе 30
Рабочее тело 55
Распределение биномиальное 227
— Больцмана 188
— Гаусса 231
— Максвелла по компонентам скорости 158
— — по кинетической энергии 164
— — по модулю скорости 159
— Пуассона 231
Расширение газа в вакуум 39
— по политропе 94
Распространение волны в атмосфере при изменении температуры (и скорости звука) с высотой 49
Резонанс звука в органной трубе 47
Ртутный манометр 10

Свободная энергия 104
Связь адиабатической и изотермической сжимаемости 41, 112
— теплоемкости с производными функций состояний 42
Сжатие идеального газа при увеличении давления скачком 19
Скорость волны 44
— — в идеальном газе 47
Скорость звука в газе Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки 146
— — в смеси газов 48
— — при диссоциации и ионизации 48
Слабая (звуковая) волна 44, 253
Создание полости с помощью взрыва 18
Соотношение Майера 15
Соотношения Максвелла (взаимности) 105
Среднеквадратичная флуктуация 219

Температура Бойля 132
Температурный коэффициент давления 40
Тепло при разряде батареи аккумуляторов 25
Теплоемкость 15
— при постоянном давлении смеси газов 21
— при постоянном объеме 20
— — — — смеси газов 21
— твердых тел при низких температурах 213
Теплота образования единицы площади поверхности 343

Термодинамический потенциал (Гиббса) 104
Термодинамические потенциалы 105
Тяга в печной трубе 14

Удар свинцовой пули о стальную плиту 43
Удельные теплоемкости смеси 21
Упругость насыщенного пара 306
Уравнение Бернулли для идеального газа 51
— Ван-дер-Ваальса 128
— Клайперона—Клаузиуса 303
— состояния идеального газа 8
Условия Коши 7

Формула Лапласа (поверхностное натяжение) 333
Фотонный газ 120

Функция распределения (плотность вероятности) 157
— состояния 7

Характеристики волнового уравнения 46

Цикл Карно 55
— Отто 69
Циклы политропические 72
Цуг волн 46

Число Авогадро 8

Энтальпия 15, 104
Энтропия 66
Эффективность теплового насоса 59
— холодильной машины 58
Эффект Кнудсена 261
Эффузия 261