

ЧАСТЬ 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Молекулярная физика – раздел физики, изучающий свойства тел в различных агрегатных состояниях на основе рассмотрения их молекулярного строения. Задачи молекулярной физики решаются методами статистической физики и физической кинетики.

§11 Статистический и термодинамический методы исследования

Поведение отдельного атома (молекулы) не может быть изучено методами классической механики, так как число атомов (молекул) в любом теле огромно.

Материальный объект (тело), состоящее из большого количества частиц, называется **макроскопической системой** или просто **макросистемой**. В термодинамике макросистему называют термодинамической системой, в статистической физике – статистической системой. Для описания процессов, происходящих в макросистемах, используют два метода **статистический** и **термодинамический**.

При применении статистического метода учитывается внутреннее строение системы. В системе, состоящей из большого количества частиц, существуют некоторые средние значения физических величин, характеризующих всю совокупность частиц в целом. В газе существуют средние значения скоростей теплового движения молекул и их энергий, в твердом теле – средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы колебательного движения частицы. Свойства тел, непосредственно наблюдаемые на опыте (такие как давление и температура) рассматриваются как суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул.

Нахождение средних и наиболее вероятных величин, характеризующих движение частиц системы, является важной задачей, так как между этими величинами и макроскопическими свойствами системы имеется прямая связь.

С помощью термодинамического метода изучаются свойства системы, без учета её внутреннего строения. Раздел физики, изучающий физические свойства макросистем с помощью термодинамического метода, называется термодинамикой. Термодинамика основана на трех началах, которые не выводятся, а получены на основе экспериментальных данных.

§12 Характеристики атомов и молекул

1. **Относительная атомная масса (A_r) химического элемента** – отношение массы атома этого элемента к $1/12$ массы атома $^{12}_6\text{C}$ (изотопа углерода с массовым числом 12).

2. **Относительная молекулярная масса (M_r) вещества** – отношение массы молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома $^{12}_6\text{C}$.

Относительные атомная и молекулярная массы являются величинами безразмерными. Масса, равная $1/12$ массы $^{12}_6\text{C}$, называется атомной единицей массы (а.е.м.). $1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

3. **Моль** – количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул, ионов, электронов или других структурных единиц), равное числу атомов в $0,012 \text{ кг}$ изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

Число частиц, содержащихся в 1 моле вещества, называется постоянной Авогадро N_A . Численное значение постоянной Авогадро – $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

4. **Молярная масса** (M) – масса одного моля. M измеряется в кг/моль . Молярная масса и относительная молекулярная масса связаны соотношением:

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)} \quad (12.1)$$

Число молей, содержащихся в массе m вещества, определяется формулой:

$$\nu = \frac{m}{M}. \quad (12.2)$$

Если вещество представляет собой смесь, то молярная масса смеси рассчитывается как отношение массы смеси к количеству вещества всех компонентов, входящих в состав этой смеси:

$$M_{\text{см}} = \frac{m_{\text{см}}}{\nu_{\text{см}}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n}, \quad (12.3)$$

где n – число компонентов.

5. Размеры атомов и молекул принято характеризовать эффективным диаметром $d_{\text{эф}}$, зависящим от химической природы вещества ($d_{\text{эф}} \approx 10^{-10} \text{ м}$).

Эффективный диаметр – это наименьшее расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении. Его наличие говорит о том, что между молекулами действуют силы взаимного отталкивания.

§13 Параметры состояния

Для описания поведения макросистем вводят физические величины, которые называют **параметрами состояния системы**. Основными параметрами являются давление (p), объём (V), температура (T).

Давление – скалярная физическая величина, равная отношению нормальной составляющей силы давления F_{\perp} к площади поверхности S .

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad (13.1)$$

$$[p] = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па (паскаль)}.$$

В технике широко используется внесистемная единица измерения давления – техническая атмосфера (ат):

$$1 \text{ ат} = 98066,5 \text{ Па} \approx 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Для практических целей (измерение атмосферного давления, в медицине) используют миллиметры ртутного столба (мм рт. ст.):

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па,}$$

а также физическую атмосферу (атм):

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Измеряют давление манометрами, барометрами, вакуумметрами, а также различными датчиками давления.

Объём – область пространства, занимаемая системой.

$$[V] = \text{м}^3$$

Понятие температуры имеет смысл для равновесных состояний системы. Равновесным состоянием (состоянием термодинамического равновесия) называется состояние системы, не изменяющееся с течением времени.

Температура равновесного состояния – это мера интенсивности теплового движения её молекул (атомов, ионов). В термодинамике температура – это физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы.

Температурные шкалы устанавливаются опытным путём. В международной стоградусной шкале температура измеряется в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) и обозначается t . Считается, что при нормальном давлении в $1,01325 \cdot 10^5$ Па температура плавления льда равна 0°C , кипения воды – 100°C .

В термодинамической шкале температур температура измеряется в кельвинах (К) и обозначается T .

Абсолютная температура T и температура t по стоградусной шкале связаны соотношением:

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

Температура $T = 0$ ($t = -273,15^{\circ}\text{C}$) называется абсолютным нулем температуры. За абсолютный нуль температуры принимается температура, при которой прекращается тепловое движение молекул.

Параметры состояния равновесной системы зависят друг от друга. Соотношение, устанавливающее зависимость давления p в системе от объёма V и температуры T , называется **уравнением состояния**.

§14 Уравнение состояния идеального газа

Простейшей макроскопической системой является идеальный газ. Идеальный газ – это физическая модель. Чем разреженнее газ, тем он ближе по своим свойствам к идеальному.

В идеальном газе отсутствует взаимодействие между молекулами, поэтому они движутся равномерно и прямолинейно до тех пор, пока не произойдет столкновения между данной и какой-либо другой молекулой или соударения со стенкой сосуда. При столкновениях молекулы можно считать недеформируемыми. Это означает, что столкновения между молекулами происходят по законам упругих соударений. В процессе столкновения между молекулами газа, а

также между молекулами газа и молекулами вещества стенок сосуда происходит обмен кинетической энергией и импульсом.

Таким образом, с точки зрения молекулярно-кинетической теории **идеальный газ – это система молекул, которые можно считать материальными точками, взаимодействующими друг с другом только в процессе столкновений.**

Посмотрите лекционные демонстрации.

1. Хаотичность движения в газе. Модель газа.

<http://www.youtube.com/watch?v=kXT73kEgVKQ>

2. Хаотичность движения в газе. Распространение молекул на весь сосуд через отверстие в перегородке.

<http://www.youtube.com/watch?v=cMu84YJSzrE>

Параметры состояния идеального газа связаны между собой соотношением:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (14.1)$$

где p – давление, производимое газом; V – объём газа; m – масса газа; M – молярная масса; T – термодинамическая температура; $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – молярная газовая постоянная.

Уравнение (15.1) называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева–Клапейрона. Уравнение (15.1) можно свести к виду:

$$p = nkT. \quad (14.2)$$

Величина $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ называется постоянной Больцмана. N_A – число Авогадро. Величина $n = \frac{N}{V}$ дает число молекул в единице объёма и называется **концентрацией** молекул.

Из (14.2) следует, что **давление идеального газа пропорционально его абсолютной температуре и концентрации молекул.**

Если имеется несколько газов, то давление, производимое газом, будет равно:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad (14.3)$$

где p_1 – давление, которое было бы в сосуде, если бы в нем находились только молекулы первого газа; p_2 – давление, которое было бы при наличии в сосуде только молекул второго газа и т.д.

Давление, которое производил бы газ, при условии, что он один присутствует в сосуде в том количестве, в каком он содержится в смеси, называется **парциальным**.

Уравнение (14.3) представляет собой закон Дальтона:

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.

§15 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает макроскопический параметр системы – давление, с характеристиками частиц. При выводе этого уравнения предполагается, что массы всех молекул одинаковы, скорости всех молекул одинаковы по модулю, а все направления движения молекул равновероятны. В результате получается уравнение следующего вида:

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle. \quad (15.1)$$

где m_0 – масса одной молекулы; n – концентрация молекул; $\langle v^2 \rangle$ – средний квадрат скорости молекул.

Понятие среднего квадрата скорости вводится в связи с тем, что реально все частицы обладают разными скоростями. Он определяется следующим образом:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}, \quad (15.2)$$

где N – число молекул.

Уравнение (15.1) называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов. Величина

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \quad (15.3)$$

является средней кинетической энергией теплового движения одной молекулы. С учетом этого уравнение (15.3) можно переписать в виде:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle. \quad (15.4)$$

Давление, производимое идеальным газом, равно двум третьим средней кинетической энергии поступательного теплового движения всех молекул, содержащихся в единице объёма.

Посмотрите лекционные демонстрации.

1. Модель давления газа на стенку сосуда.

http://www.youtube.com/watch?v=ts_h2vuU2x0

2. "Мы Вас приветствуем!": опыт с перчаткой.

<http://www.youtube.com/watch?v=4amkKu21nq4>

§16 Молекулярно-кинетическая трактовка термодинамической температуры

Приравняем правые части уравнений (14.2) и (15.4)

$$\frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle = nkT,$$

и выразим среднюю энергию теплового движения молекулы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (16.1)$$

Отсюда следует: *термодинамическая температура – это величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.*

Средняя энергия $\langle \varepsilon \rangle$ зависит только от температуры и не зависит от массы молекулы. Если $\langle \varepsilon \rangle = 0$, то $T = 0$. Температура, при которой прекращается тепловое движение частиц вещества, называется *абсолютным нулем*.

§17 Распределение Максвелла

При столкновении молекулы газа изменяют свои скорости. Изменение скорости молекул происходит случайным образом. Нельзя заранее предсказать, какой численно скоростью будет обладать данная молекула: эта скорость случайна.

Распределение молекул по модулям скоростей описывают с помощью функции распределения $f(v)$:

$$\frac{dN_v}{N dv} = f(v), \quad (17.1)$$

где отношение $\frac{dN_v}{N}$ равно доле молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$. dv – ширина интервала (рис. 17.1).

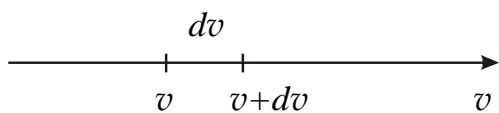


Рисунок 17.1

Зная вид $f(v)$, можно найти число молекул ΔN_v из числа данных молекул N , скорости которых попадают внутрь интервала скоростей от v до $v+\Delta v$. Отношение

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv \quad (17.2)$$

дает вероятность того, что скорость молекулы будет иметь значение в пределах данного интервала скоростей dv .

Функция $f(v)$ должна удовлетворять условию нормировки, то есть должно выполняться условие:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (17.3)$$

Левая часть выражения (17.3) дает вероятность того, что молекула обладает скоростью в интервале от 0 до ∞ . Поскольку скорость молекулы обязательно имеет какое-то значение, то указанная вероятность есть вероятность достоверного события и, следовательно, равна 1.

Функция распределения была найдена теоретически Максвеллом. Она имеет следующий вид:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2. \quad (17.4)$$

где m_0 – масса молекулы.

Выражение (17.4) называется **функцией распределения Максвелла**.

Из (17.4) следует, что вид распределения молекул по скоростям зависит от природы газа (массы молекулы) и температуры T . Давление и объём на распределение молекул по скоростям не влияют.

Схематичный график функции распределения Максвелла дан на рис. 17.2. Проведем анализ графика.

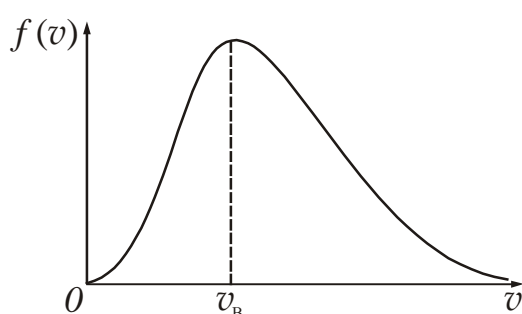


Рисунок 17.2

1. При скоростях стремящихся к нулю ($v \rightarrow 0$) и к бесконечности ($v \rightarrow \infty$) функция распределения также стремится к нулю. Это означает, что очень большие и очень маленькие скорости молекул маловероятны.
2. Скорость v_B , отвечающая максимуму функции распределения, будет наиболее вероятной. Это означает, что основная часть молекул обладает скоростями близкими к вероятной.

Можно получить формулу для расчета наиболее вероятной скорости:

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (17.5)$$

где k – постоянная Больцмана;

m_0 – масса молекулы.

3. В соответствии с условием нормировки (17.3) площадь, ограниченная кривой $f(v)$ и осью абсцисс равна единице.

4. Кривая распределения имеет асимметричный характер. Это означает, что доля молекул, имеющих скорости больше наиболее вероятной, больше доли молекул, имеющих скорости меньше наиболее вероятной.

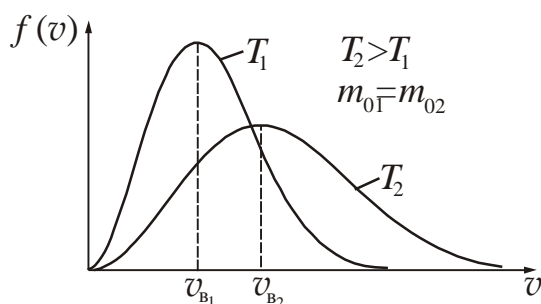


Рисунок 17.3

5. Вид кривой зависит от температуры и природы газа. На рис. 17.3 приведена функция распределения для одного и того же газа, находящегося при разных температурах. При нагревании максимум кривой понижается и смещается вправо, так как

доля «быстрых» молекул возрастает, а доля «медленных» – уменьшается. Площадь под обеими кривыми остается постоянной и равной единице.

Установленный Максвеллом закон распределения молекул по скоростям и вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии. Закон Максвелла – статистический, применять его можно только к большому числу частиц.

§18 Средние скорости

Пользуясь функцией распределения Максвелла $f(v)$, можно найти ряд средних величин, характеризующих состояние молекул.

Средняя арифметическая скорость – сумма скоростей всех молекул, деленная на число молекул:

$$\langle v \rangle = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N}. \quad (18.1)$$

Средняя квадратичная скорость, определяющая среднюю кинетическую энергию молекул (см. §15, формулу (15.3)), по определению равна

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}, \quad (18.2)$$

Расчет с использованием распределения Максвелла дает следующие формулы для расчета:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (18.3)$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (18.4)$$

Если учесть, что масса одной молекулы равна $m_0 = \frac{M}{N_A}$, где M – молярная масса;

N_A – число Авогадро, а также то, что $kN_A = R$, то выражения для наиболее вероятной, средней арифметической и средней квадратичной скоростей можно переписать следующим образом:

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}; \quad (18.5)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \quad (18.6)$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (18.7)$$

Сопоставляя (18.5), (18.6) и (18.7), можно заметить, что $v_{\text{в}}$, $\langle v \rangle$, $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ одинаково зависят от температуры газа и молярной массы, отличаясь только множителем. Их отношение выглядит следующим образом:

$$v_{\text{в}} : \langle v \rangle : \langle v_{\text{кв}} \rangle = 1 : 1,13 : 1,22.$$

§19 Идеальный газ в однородном поле тяготения

Молекулы любого газа всегда находятся в поле тяготения Земли. На распределение молекул атмосферного воздуха влияют два фактора: тепловое движение молекул и земное тяготение. Если бы не было теплового движения, то все молекулы упали бы на Землю; если бы не было тяготения, то молекулы рассеялись бы по всей Вселенной.

Совместные действия теплового движения и земного тяготения приводят к такому состоянию атмосферы, при котором концентрация молекул и давление газа убывают с возрастанием высоты над Землей.

19.1 Барометрическая формула

Закон изменения давления p идеального газа с высотой h в однородном поле тяготения описывается **барометрической формулой** Лапласа

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (19.1)$$

где p_0 – атмосферное давление на высоте $h=0$, т.е. высоте, принятой за начало отсчета;

M – молярная масса газа.

Данная формула получена в предположении, что газ находится в состоянии термодинамического равновесия, т.е. его температура $T = \text{const}$.

Таким образом, давление идеального газа, находящегося в однородном поле тяготения в состоянии статистического равновесия, убывает с высотой по экспоненциальному закону.

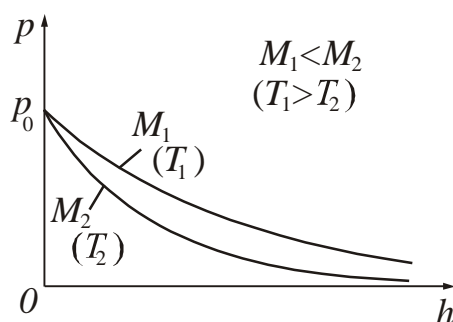


Рисунок 19.1

Из (19.1) следует, что давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше молярная масса M) и чем ниже температура. На рис. 19.1 представлены две кривые, описанные уравнением (19.1). Их можно рассматривать, как соответствующие разным M (при одинаковой температуре T), или как соответствующие разным T (при одинаковой молярной массе M).

Формулу (19.1) можно преобразовать. Для этого сделаем следующие замены:

$$M = m_0 N_A, \quad R = k N_A,$$

где m_0 – масса молекулы;

N_A – число Авогадро;

k – постоянная Больцмана.

Преобразуем показатель экспоненты

$$\frac{Mgh}{RT} = \frac{m_0 N_A g h}{k N_A T} = \frac{m_0 g h}{k T}.$$

Барометрическая формула после этого примет вид:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}, \quad (19.2)$$

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

19.2 Распределение Больцмана

Согласно барометрической формуле (19.2)

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}.$$

Произведем замену в соответствии с формулой (14.2):

$$p = nkT, \quad p_0 = n_0 kT,$$

где n_0 – концентрация молекул при $h = 0$;

n – концентрация молекул на высоте h .

Получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (19.3)$$

Из анализа формулы (19.3) можно сделать следующие выводы.

1. С понижением температуры концентрация молекул на высотах, отличных от нуля, убывает. При $T=0$ концентрация молекул в пространстве равна нулю, т.е. $n=0$. Это значит, что при абсолютном нуле все молекулы под действием сил притяжения расположились бы на поверхности Земли.
2. Чем выше температура, тем равномернее распределяются молекулы. При $T \rightarrow \infty$, $n=n_0$. Это означает, что при высоких температурах молекулы распределились бы по высоте равномерно.

На разной высоте молекулы обладают разным запасом потенциальной энергии $\varepsilon_{\text{п}} = m_0 g h$, следовательно, распределение молекул по высоте является вместе с тем распределением их по значениям потенциальной энергии.

С учетом этого формулу (19.3) можно записать следующим образом:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{п}}}{kT}}, \quad (19.4)$$

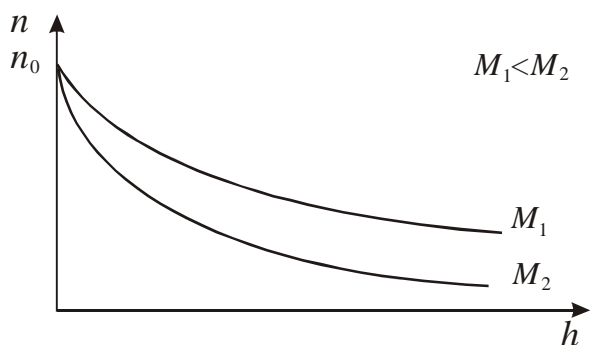


Рисунок 19.2

где n_0 – концентрация молекул, соответствующая тем точкам пространства, в которых потенциальная энергия равна нулю: $\varepsilon_{\text{п}} = 0$;

n – концентрация молекул, соответствующая тем точкам пространства, где потенциальная энергия равна $\varepsilon_{\text{п}}$.

Распределение (19.4) называют *распределением Больцмана*. Из (19.4) следует, что молекулы располагаются с большей концентрацией там, где меньше их потенциальная энергия, и, наоборот, с меньшей концентрацией в местах, где их потенциальная энергия больше.

Посмотрите лекционную демонстрацию.

Модель распределения Больцмана.

<http://www.youtube.com/watch?v=lgp4RoKcMpg>

Физические основы термодинамики

Термодинамика опирается на основные законы (начала), установленные экспериментально.

Первое начало термодинамики является законом сохранения энергии, примененным к тепловым процессам, т.е. оно устанавливает количественные соотношения между превращениями энергии из одних видов в другие.

Второе начало определяет условия, при которых эти превращения возможны, т.е. определяет возможные направления этого процесса.

§20 Состояние термодинамической системы. Термодинамический процесс

Термодинамическая система – это совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с другими телами. Примером системы является жидкость и находящийся с ней в соприкосновении пар или газ.

Состояние системы характеризуют параметрами состояния (давлением p , объёмом V , температурой T и т.д.). Состояние, в котором все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени, называется *равновесным*.

Состояние системы называется *неравновесным*, если оно без всякого воздействия извне самопроизвольно меняется со временем. В неравновесном состоянии всем или некоторым параметрам нельзя приписать определенные значения. Система, находящаяся в неравновесном состоянии и предоставленная самой себе, постепенно переходит в равновесное состояние.

Термодинамический процесс – это переход системы из одного состояния в другое. Процесс, состоящий из последовательности равновесных состояний, называют *равновесным*. Равновесный процесс – это физическая модель. Процессы будут равновесными, если они протекают бесконечно медленно и при этом внешние воздействия изменяются непрерывно, без скачков.

Равновесный процесс, который допускает возможность возвращения системы в первоначальное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, называется *обратимым*. При этом в окружающих телах не должно оставаться никаких изменений (не изменяется взаимное расположение тел, окружающих систему, их термодинамическое состояние и т.д.).

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

Все реальные процессы необратимы. Необратимы смешение жидкостей, газов; передача тепла от нагретого тела к холодному; диффузия и т. д.

§21 Работа, совершаемая системой при изменении объёма

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем. Допустим, что газ начал медленно расширяться и переместил поршень на расстояние dh (рис. 21.1). Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на величину dh равна

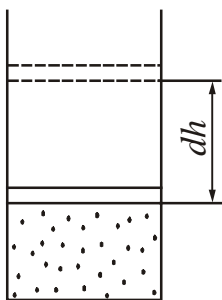


Рисунок 21.1

$$\delta A = F dh,$$

где F – сила, с которой газ давит на поршень. Заменив силу произведением давления p на площадь S поршня, получим:

$$\delta A = p dV. \quad (21.1)$$

Если газ расширяется, то $dV > 0$. Работа будет положительной. Если газ сжимается, то $dV < 0$. Работа будет отрицательной.

Если давление газа при изменении объёма не остается постоянным, то работа, совершаемая при изменении объёма от V_1 до V_2 , вычисляется интегрированием:

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p dV. \quad (21.2)$$

Процесс изменения объёма можно представить на диаграмме (pV). Элементарной работе $\delta A = p dV$ соответствует площадь узкой заштрихованной полоски (рис. 21.2). Площадь фигуры, ограниченной осью V , кривой $p = f(V)$ и ординатами V_1 и V_2 , численно равна работе, совершаемой газом при изменении его объёма от V_1 до V_2 .

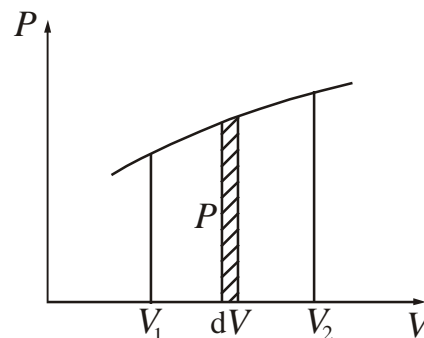


Рисунок 21.2

§22 Внутренняя энергия термодинамической системы

Внутренняя энергия (U) тела определяется как энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии этого тела в различных силовых полях. Следовательно, внутренняя энергия складывается из:

- 1) кинетической энергии хаотического движения молекул;
- 2) потенциальной энергии взаимодействия между молекулами;

3) внутримолекулярной энергии (т.е. энергии электронных оболочек атомов и внутриядерной энергии).

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что энергия в данном состоянии имеет присущее этому состоянию значение. Приращение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое всегда равно разности значений внутренней энергии в конечном и начальном состояниях и не зависит от процесса, которым осуществляется переход.

22.1 Число степеней свободы. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы

Числом степеней свободы (i) механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы в пространстве.

Экспериментально установлено, что при определении числа степеней свободы молекул, атомы нужно рассматривать как материальные точки.

1. Одноатомная молекула (He, Ne, Ar и т.д.). $i = 3$.

Положение одноатомной молекулы задается тремя пространственными координатами (x, y, z). Степени свободы одноатомной молекулы называют поступательными степенями свободы.

2. Двухатомная молекула с жесткой связью (H_2, O_2, N_2 и т.д.). $i = 5$.

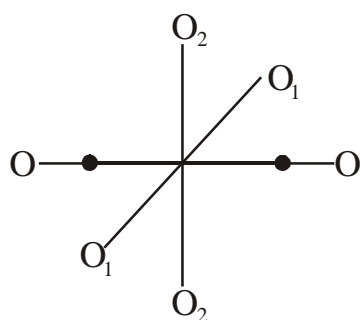


Рисунок 22.1

Такая молекула кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг взаимно перпендикулярных осей O_1-O_1 и O_2-O_2 (рис. 22.1). Вращение вокруг третьей оси $O-O$ рассматривать не надо, так как момент инерции атомов относительно этой оси ничтожно мал. Следовательно, ничтожно мала и кинетическая энергия молекулы, связанная с этим вращением. Таким образом, для двухатомной молекулы $i=3+2=5$ (3 – поступательные степени свободы; 2 – вращательные степени свободы).

3. Если число атомов в молекуле с жесткой связью три и больше трех (NH_3, CH_4), то число степеней свободы $i = 6$. $i=3+3=6$ (3 – поступательные степени свободы; 3 – вращательные степени свободы).

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы согласно формуле (16.1)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Так как поступательных степеней свободы три, то в соответствии с законом равнораспределения энергии хаотического движения молекул по степеням свободы на одну степень свободы приходится энергия

$$\varepsilon = \frac{1}{2} kT. \quad (22.1)$$

На каждую степень свободы (поступательную, вращательную) в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Из закона равнораспределения энергии по степеням свободы вытекает, что средняя кинетическая энергия молекулы определяется формулой:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (22.2)$$

22.2 Внутренняя энергия идеального газа

Молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом, поэтому его внутренняя энергия складывается из кинетических энергий отдельных молекул:

$$U = \langle \varepsilon \rangle N, \quad (22.3)$$

где N – число молекул.

$\langle \varepsilon \rangle$ – средняя кинетическая энергия одной молекулы.

Заменив в (22.3) энергию молекулы по формуле (22.2) и число молекул по формуле $N = \frac{m}{M} N_A$ (N_A – число Авогадро), получим:

$$U = \frac{i}{2} kT \frac{m}{M} N_A. \quad (22.4)$$

Произведение постоянной Больцмана на число Авогадро даст молярную газовую постоянную: $k N_A = R$. Тогда

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT. \quad (22.5)$$

Из (22.5) следует, что *внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления и объёма, а определяется природой газа и его температурой*. На практике важно знать изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1). \quad (22.6)$$

§23 Первое начало термодинамики

Изменить внутреннюю энергию системы можно за счёт совершения над телом работы A' и передачи ему тепла Q .

Тепло (Q) – количество энергии, переданное от одного тела к другому посредством теплопередачи. Количество тепла измеряется в джоулях.

Из закона сохранения энергии следует, что

$$Q = \Delta U + A, \quad (23.1)$$

где $A = -A'$ – работа, которую совершает система над внешними телами. Этот закон в термодинамике называется первым началом термодинамики. Формулируется он следующим образом:

Количество тепла, сообщённое системе, идёт на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

Первое начало можно также формулировать следующим образом:

Невозможен вечный двигатель первого рода, то есть такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем полученная им извне энергия.

Для элементарного процесса первое начало термодинамики записывается в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (23.2)$$

где dU – элементарно малое приращение внутренней энергии.

§24 Теплоёмкость

1. **Теплоёмкость тела** – скалярная физическая величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы нагреть его на один кельвин:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (24.1)$$

$$[C_{\text{тела}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

2. **Удельная теплоёмкость** – скалярная физическая величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить 1 кг вещества, чтобы нагреть его на один кельвин:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (24.2)$$

$$[c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

3. **Молярная теплоёмкость** – скалярная физическая величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить одному молю вещества, чтобы нагреть его на один кельвин:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (24.3)$$

$$[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Удельная и молярная теплоёмкости связаны соотношением:

$$c = \frac{C}{M}, \quad (24.4)$$

где M – молярная масса.

Теплоёмкость газов зависит от условий, при которых производилось нагревание тела. Если нагревание производилось при постоянном объёме, то теплоёмкость называется теплоёмкостью при постоянном объёме и обозначается C_V . Если нагревание производилось при постоянном давлении, то теплоёмкость называется теплоёмкостью при постоянном давлении и обозначается C_P .

§25 Тепловые машины

25.1 Круговые процессы (циклы)

Круговым процессом (или **циклом**) называется такой процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние. На графике (рис. 25.1) цикл изображается замкнутой кривой. На участке 1–2 (расширение от объёма V_1 до объёма V_2) работа положительна и равна площади, отмеченной наклоненной вправо штриховкой. На участке 2–1 (сжатие от V_2 до V_1) работа отрицательна и равна площади, отмеченной наклоненной влево штриховкой. Следовательно, работа за цикл численно равна площади, охватываемой кривой.

После совершения цикла система возвращается в исходное состояние, поэтому изменение внутренней энергии системы равно нулю.

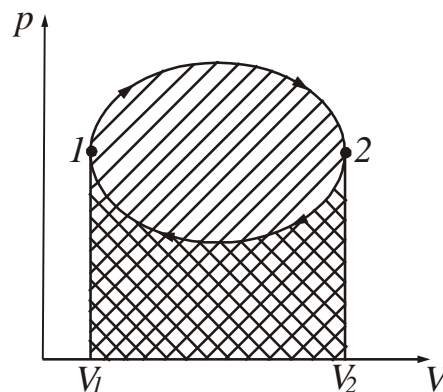


Рисунок 25.1

25.2 Тепловая машина. Кпд тепловой машины

Тепловая машина – периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла.

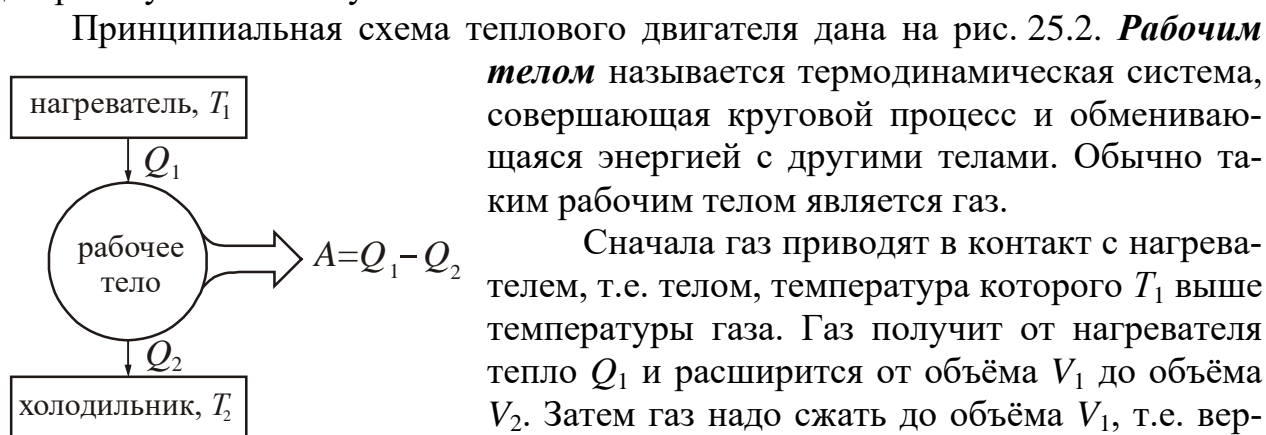


Рисунок 25.2

Рабочим телом называется термодинамическая система, совершающая круговой процесс и обменивающаяся энергией с другими телами. Обычно таким рабочим телом является газ.

Сначала газ приводят в контакт с нагревателем, т.е. телом, температура которого T_1 выше температуры газа. Газ получит от нагревателя тепло Q_1 и расширится от объёма V_1 до объёма V_2 . Затем газ надо сжать до объёма V_1 , т.е. вернуть его в исходное состояние. Для этого его приводят в контакт с холодильником, т.е. телом, температура которого T_2 ниже температуры газа. При этом газ отдает холодильнику тепло Q_2 .

Совершаемая за цикл работа равна

$$A = Q_1 - Q_2, \quad (25.1)$$

так как изменение внутренней энергии в круговом процессе равно нулю.

Коэффициент полезного действия (кпд) тепловой машины равен отношению совершаемой за один цикл работы A к получаемому от нагревателя за цикл количеству тепла Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (25.2)$$

С учетом формулы (25.1) выражение для кпд можно записать в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (25.3)$$

Из определения кпд следует, что он не может быть больше единицы.

25.3 Цикл Карно

Цикл Карно – это обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Изотермический процесс – это процесс, происходящий при постоянной температуре, адиабатный – это процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой. Этот цикл впервые введен в рассмотрение французским инженером Сади Карно. Если рабочим телом является идеальный газ, то цикл Карно имеет вид, изображенный на рис. 25.3.

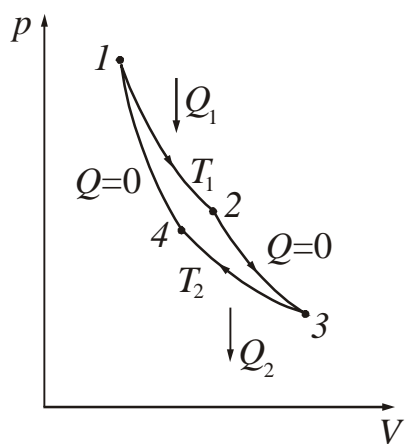


Рисунок 25.3

В процессе 1–2 газ находится в тепловом контакте и равновесии с нагревателем (теплоотдатчиком). Температура нагревателя T_1 . От нагревателя газ получит тепло Q_1 ($Q_1 > 0$). Температура нагревателя при этом не изменится. В процессе 2–3 газ теплоизолируется, и работа по его расширению происходит за счет изменения внутренней энергии. В процессе 3–4 газ приводится в контакт с холодильником (теплоприемником), температура которого T_2 не меняется ($T_2 < T_1$). При этом газ сжимается и передает холодильнику тепло Q_2 .

В процессе 4–1 газ снова теплоизолируется и сжимается до первоначального состояния 1.

Кпд цикла Карно определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (25.4)$$

Теорема Карно: *Кпд всех обратимых машин, работающих при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника, одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника и не зависит от природы рабочего тела.*

Для увеличения КПД тепловой машины необходимо увеличивать температуру нагревателя и уменьшать температуру холодильника. КПД необратимой машины всегда меньше, чем КПД обратимой машины, работающей с тем же нагревателем и холодильником.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (25.5)$$

Знак равенства относится к обратимым машинам, знак неравенства – к необратимым.

§26 Второе начало термодинамики

26.1 Термодинамические формулировки второго начала термодинамики

Второе начало термодинамики определяет возможные направления процессов превращения энергии из одного вида в другой. Также как и первое начало, оно имеет несколько формулировок.

Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого была бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.

Это не означает, что второе начало вообще запрещает переход тепла от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому. Такой переход возможен, но он не будет единственным результатом процесса. Это значит, что одновременно произойдут изменения в окружающих телах, так как для осуществления этого перехода над системой должна совершиться работа.

Невозможен такой процесс, единственным конечным результатом которого явилось бы отнятие от какого-то тела некоторого количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу.

Рассмотрим, например, расширение газа при постоянной температуре. По первому началу термодинамики $Q = \Delta U + A$. Температура газа не меняется, значит $\Delta T = 0$. Из соотношения (22.6) следует, что изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$. Получается, что все полученное тепло перешло в работу: $Q = A$. Но получение тепла и превращение его в работу не единственный конечный результат процесса. Кроме того, в результате изотермического процесса происходит изменение объёма газа.

Периодически действующий двигатель, который основан на первом начале термодинамики и совершает работу за счет охлаждения одного источника тепла (например, внутренней энергии больших водоемов), называется **вечным двигателем второго рода**. Следующая формулировка второго начала термодинамики утверждает невозможность создания такого двигателя.

Невозможен вечный двигатель второго рода, то есть периодически действующий двигатель, который получал бы теплоту от одного резервуара и превращал бы её полностью в работу.

26.2 Приведённое количество тепла. Энтропия

Чтобы определить возможные направления процессов, необходимо ввести физическую величину, которая количественно охарактеризовала бы эту возможность. Такую термодинамическую функцию ввёл Клаузиус и назвал её **энтропия** (в переводе с греч. – одностороннее направление).

Энтропия (S) – скалярная физическая величина, являющаяся функцией состояния системы, элементарное изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое определяется соотношением:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (26.1)$$

Для обратимого процесса

$$\frac{\Delta Q_{\text{обр}}}{T} = \Delta S. \quad (26.2)$$

Отношение количества тепла, полученного системой от какого-либо тела, к температуре этого тела, называется **приведённым количеством тепла**.

Энтропия величина аддитивная. Это значит, что энтропия системы равна сумме энтропий отдельных её частей.

Клаузиусом были сформулированы следующие свойства энтропии изолированной (замкнутой) системы:

1. Энтропия замкнутой системы остается постоянной, если в системе протекает обратимый процесс.

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0$$

2. Энтропия замкнутой системы возрастает, если в системе протекает необратимый процесс.

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

Данные свойства являются статистической формулировкой второго начала термодинамики. Их можно обобщить:

Энтропия изолированной системы при любых происходящих в ней процессах не убывает

$$\Delta S \geq 0. \quad (26.3)$$

Знак «=» относится к обратимому процессу, знак «>» – к необратимому.

26.3 Энтропия и вероятность

Л. Больцман дал статистическое толкование понятия «энтропия» и предложил измерять энтропию логарифмом термодинамической вероятности W состояния с коэффициентом пропорциональности k – постоянной Больцмана.

$$S = k \log W. \quad (26.4)$$

Энтропия – это скалярная физическая величина, равная произведению постоянной Больцмана на логарифм термодинамической вероятности.

Термодинамическая вероятность (W) – число различных способов, которыми реализуется данное состояние.

Соотношение (26.4) означает: чем более вероятно состояние, тем больше энтропия этого состояния. Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Все процессы в изолированной системе идут так, чтобы перевести систему из менее вероятного состояния в более вероятное, то есть перевести систему из состояния порядка в состояние беспорядка.

26.4 Границы применимости второго начала термодинамики

Второе начало термодинамики, будучи статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему. Если система состоит из небольшого числа частиц, то будут наблюдаться отклонения от второго начала.

Второе начало, установленное для замкнутых систем на Земле, нельзя распространять на всю Вселенную. Такое распространение приводит к неправильному, с физической и философской точек зрения, выводу о том, что температура всех тел во Вселенной должна выровняться. В действительности, в связи с её бесконечностью, Вселенная является незамкнутой системой, и в некоторых её частях неизбежны флуктуации (отклонения), нарушающие тепловое равновесие.

§27 Термодинамическое описание процессов в идеальных газах

Термодинамические процессы, происходящие в системе с постоянной массой при каком-либо одном постоянном параметре, называются *изопроцессами*.

27.1 Изохорный процесс

Изохорный процесс происходит при постоянном объёме, т.е. $V = \text{const}$ и $m = \text{const}$ (рис. 27.1). Описывается законом Шарля:

$$\frac{P}{T} = \text{const}. \quad (27.1)$$

Для двух состояний уравнение (27.1) запишется в виде

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Сформулируем первое начало термодинамики для изохорного процесса. Согласно (23.1):

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

Так как $V = \text{const}$, то изменение объёма равно нулю. Работа по расширению газа также будет равной нулю.

В этом случае

$$Q = \Delta U. \quad (27.2)$$

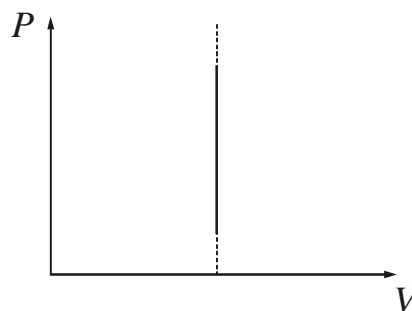


Рисунок 27.1

Количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии.

Молярная теплоёмкость при $V = \text{const}$.

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (27.3)$$

Изменение энтропии.

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (27.4)$$

27.2 Изобарный процесс

Изобарный процесс происходит при постоянном давлении, т.е. $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$ (рис. 27.2). Описывается законом Гей-Люссака:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (27.5)$$

Для двух состояний уравнение (27.5) запишется в виде

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

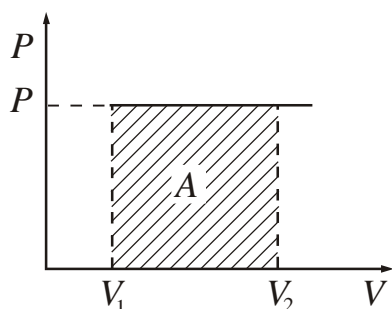


Рисунок 27.2

Запишем первое начало термодинамики для изобарного процесса:

$$Q = \Delta U + A. \quad (27.6)$$

Количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии и совершение системой работы над внешними телами.

Найдем работу, которая совершается системой при изобарном процессе.

$$A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1). \quad (27.7)$$

Работа численно равна площади заштрихованного прямоугольника (рис. 27.2).

Молярная теплоёмкость при $p = \text{const}$:

$$C_p = C_V + R. \quad (27.8)$$

Полученное выражение называют **уравнением Майера**. Выразим молярную теплоёмкость при постоянном давлении через число степеней свободы. Для этого заменим в (27.8) C_V по формуле (27.3) и получим:

$$C_p = \frac{(i+2)}{2} R. \quad (27.9)$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (27.10)$$

27.3 Изотермический процесс

Изотермический процесс происходит при постоянной температуре, т.е. $T = \text{const}$ и $m = \text{const}$ (рис. 27.3). Описывается законом Бойля – Мариотта:

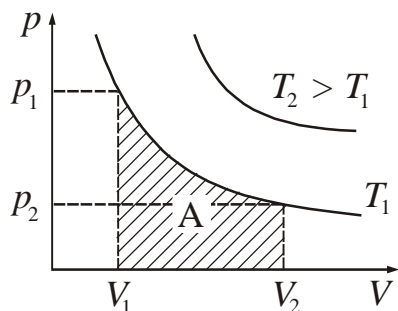


Рисунок 27.3

$$pV = \text{const}. \quad (27.11)$$

Для двух состояний уравнение (27.11) запишется в виде

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Сформулируем первое начало термодинамики для изотермического процесса:

Так как $T = \text{const}$, то изменение температуры и, следовательно, внутренней энергии равно нулю.

Следовательно,

$$Q = A. \quad (27.12)$$

Количество тепла, сообщенное системе, идет на совершение системой работы над внешними телами.

Работу, которая совершается системой при изотермическом процессе:

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (27.13)$$

Молярная теплоёмкость при $T = \text{const}$

$$C_T = \frac{\delta Q_T}{\nu dT} = \infty. \quad (27.14)$$

Это означает, что понятие теплоёмкости при изотермическом процессе смысла не имеет.

Изменение энтропии

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (27.15)$$

27.4 Адиабатный процесс

Адиабатным называется процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой. Это означает, что $\delta Q = 0$, т.е. $Q = 0$. Адиабатный процесс описывается следующим уравнением:

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (27.16)$$

Для двух состояний оно записывается в следующем виде:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma. \quad (27.17)$$

Соотношение (27.17) называется уравнением Пуассона.

Буквой γ обозначают величину, называемую **показателем адиабаты**. Показатель адиабаты равен отношению молярной теплоёмкости при постоянном давлении к молярной теплоёмкости при постоянном объёме:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma. \quad (27.18)$$

Показатель адиабаты можно рассчитывать через число степеней свободы:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(i+2)2R}{2iR} = \frac{i+2}{i}. \quad (27.19)$$

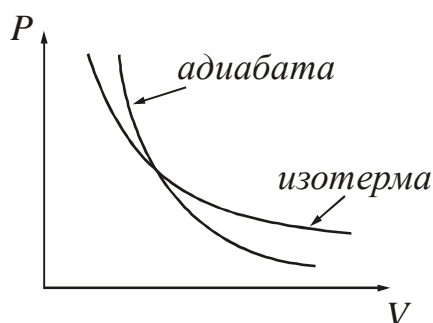


Рисунок 27.4

Уравнение адиабаты можно записывать в переменных T и V .

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (27.20)$$

Для двух состояний:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

Сравнительные диаграммы изотермы и адиабаты приведены на рис. 27.4.

Количество тепла, которым обменивается тело с внешней средой, будет тем меньше, чем быстрее протекает процесс. Следовательно, близкими к адиабатному, могут быть достаточно быстро протекающие процессы.

Первое начало для адиабатного процесса будет иметь вид:

$$A = -\Delta U. \quad (27.21)$$

При адиабатном процессе работа совершается за счет убыли внутренней энергии.

Если газ расширяется, то внутренняя энергия уменьшается, при этом газ охлаждается. Если газ сжимается, то внутренняя энергия увеличивается, при этом газ нагревается.

Молярная теплоёмкость газа при адиабатном процессе равна нулю:

$$C_{\text{ад}} = \frac{\delta Q}{\nu dT} = 0, \quad \text{так как} \quad \delta Q = 0.$$

Работа, совершаемая газом, при адиабатном процессе:

$$A = -\nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V (T_1 - T_2). \quad (27.22)$$

Сделав замену с использованием уравнения Менделеева – Клапейрона, можно получить еще одну формулу для расчета работы:

$$A = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (27.23)$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad \text{так как} \quad \delta Q = 0.$$

Если $\Delta S = 0$, то $S = \text{const}$ (для обратимого процесса). Так как значение энтропии S для обратимого адиабатного процесса остается постоянным, то его также называют *изоэнтропийным*.

Посмотрите лекционную демонстрацию.

Адиабатическое охлаждение: образование тумана.

<http://www.youtube.com/watch?v=4KEp5RxwYf0>

§28 Реальные газы

28.1. Силы межмолекулярного взаимодействия

Реальным называется газ, между молекулами которого действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Законы идеальных газов, примененные к реальным газам, выполняются очень приближенно. Отступления от них проявляются в том, что реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояние, а идеальные – нет. Уравнение состояния $pV = \nu RT$ соблюдается для реальных газов приближенно.

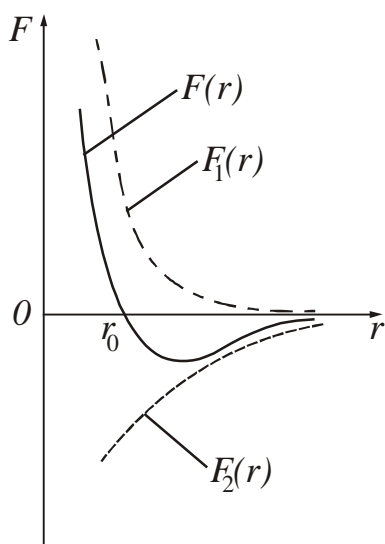


Рисунок 28.1

Во всех телах (твердых, жидких, газообразных) молекулы **взаимодействуют** друг с другом. Способность твердых тел сопротивляться растяжению говорит о том, что между молекулами действуют силы взаимного **притяжения**. Малая сжимаемость сильно уплотненных газов, а также способность твердых и жидких тел сопротивляться сжатию, указывают на то, что между молекулами также действуют силы взаимного **отталкивания**. Эти силы действуют **одновременно**. Иначе тела не были бы устойчивыми: молекулы или разлетались бы в разные стороны, или «слипались» бы. На очень близких расстояниях преобладают силы отталкивания, на более далеких – силы взаимного притяжения. Примерный характер зависимости сил от расстояния r между взаимодействующими молекулами показан на рис. 28.1.

Силы отталкивания $F_1(r)$ условлено считать положительными, силы притяжения $F_2(r)$ – отрицательными. $F(r)$ – результирующая этих сил. Из графика видно, что существует некоторое расстояние $r=r_0$, при котором силы уравновешивают друг друга, т.е. $F_1=F_2$. При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания, при $r > r_0$ – силы притяжения.

28.2 Уравнение Ван-дер-Ваальса

Из большого числа уравнений, предложенных для описания реальных газов, самым простым и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты, оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение получено путем внесения поправок в уравнение состояния идеального газа и имеет следующий вид:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT, \quad (28.1)$$

где p – давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда); a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения и определяемые опытным путем.

$$[a] = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Поправка $\frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}$ характеризует добавку к внешнему давлению, обусловленную взаимодействием между молекулами. Если бы взаимодействие между молекулами прекратилось, то для того, чтобы удержать газ в пределах того же объёма, понадобилось бы увеличить внешнее давление на величину, равную этой поправке.

Поправка $\frac{m}{M} b$ характеризует ту часть объёма, которая недоступна для движения молекул, так как молекулы обладают собственными размерами. Она равна учетверённому объёму молекул, содержащихся в данном объёме V .

На рис. 28.2 представлены изотермы реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, при различных температурах: $T' < T'' < T_{\text{кр}} < T'''$.

При некоторой температуре $T_{\text{кр}}$ все три точки V_1' , V_2' , V_3' , соответствующие решению уравнения (28.1), сливаются в одну точку К. Точка К называется критической. Соответствующие критической точке температура $T_{\text{кр}}$, давление $p_{\text{кр}}$, объём $V_{\text{кр}}$ называются критическими параметрами. По известным постоянным Ван-дер-Ваальса a и b можно рассчитать значения критических параметров:

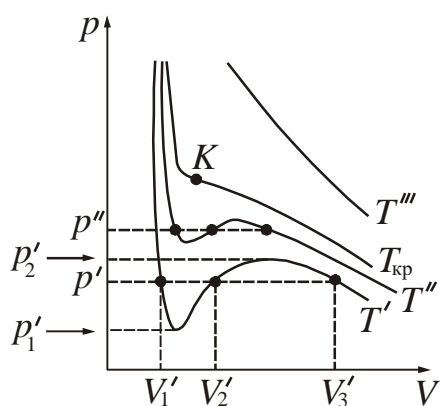


Рисунок 28.2

$$T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (28.2)$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (28.3)$$

$$V_{\text{кр}} = 3b \quad (28.4)$$

Изотерма, снятая при $T_{\text{кр}}$ называется критической изотермой.

28.3 Экспериментальные изотермы

Первые экспериментальные изотермы были получены Т. Эндрюсом. Он исследовал зависимость объёма одного моля углекислого газа от давления. Полученная кривая изображена на рис. 28.3. Вначале с уменьшением объёма давление газа растёт, подчиняясь уравнению Ван-дер-Ваальса. Начиная с объёма V_{Γ} , изотерма перестаёт следовать уравнению (28.1): давление перестаёт расти с уменьшением объёма (горизонтальный участок изотермы). Само вещество при этом перестаёт быть однородным: часть газа конденсируется в жидкость. Иначе говоря, вещество расслоилось на две **фазы**: жидкую и газообразную. Фазой в термодинамике называют часть системы, обладающей одинаковым химическим составом и находящуюся в одном состоянии.

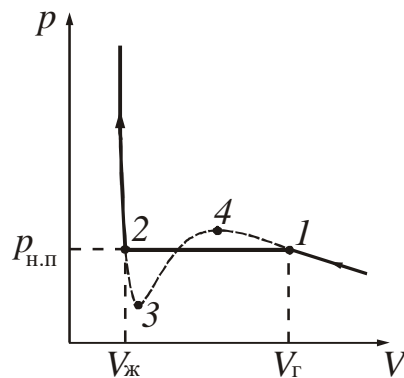


Рисунок 28.3

По мере уменьшения давления все большая часть вещества переходит в жидкую фазу. Давление при этом не изменяется и равно $p_{\text{н.п.}}$. При достижении объёма $V_{\text{ж}}$ конденсация заканчивается. Дальнейшее уменьшение объёма приводит к резкому росту давления. Ход изотермы на этом участке соответствует уравнению (28.1). Вещество на этом участке будет однородным, но это уже не газ, а жидкость.

Сопоставление экспериментальной изотермы с изотермой Ван-дер-Ваальса показывает, что они хорошо совпадают на участках, которые отвечают однофазным состояниям вещества и не совпадают на участке двухфазного состояния.

В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы, наблюдается равновесие между жидкой и газообразной фазой вещества. Газ (пар), находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным паром**. Давление $p_{\text{н.п.}}$, при котором существует равновесие при данной температуре, называется давлением насыщенного пара. V_{Γ} — это объём, занимаемый газом, $V_{\text{ж}}$ — это объём, занимаемый жидкостью.

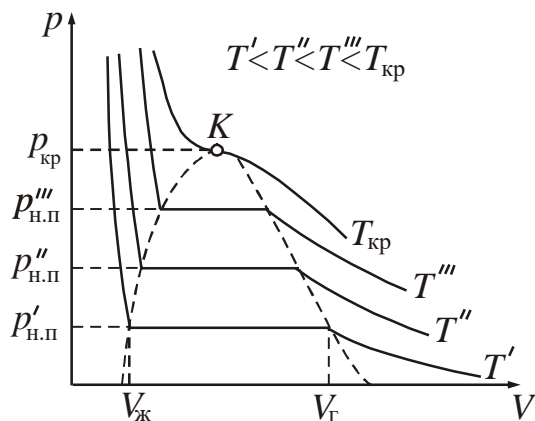


Рисунок 28.4

На рис. 28.4 приведены экспериментальные изотермы для нескольких температур. С повышением температуры горизонтальные участки уменьшаются. Это означает, что уменьшается разница между объёмами V_{Γ} и $V_{\text{ж}}$. При критической температуре $T_{\text{кр}}$ горизонтальный участок стягивается в точку. Это означает, что исчезает всякое различие между жидкостью и паром. При температуре выше критической понятие насыщенного пара теряет смысл.

Если соединить крайние точки горизонтальных участков изотермы, то получится кривая, которая делит диаграмму pV на три части (рис. 28.5). Левая часть (ж) кривой соответствует жидкому состоянию, правая часть (п) – парообразному. Область под кривой (ж-п) соответствует двухфазному состоянию жидкость – пар. Любое состояние в области (п) отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии вещество, находящееся в этом состоянии, сжижается. Если вещество находится в одном из состояний при температуре выше критической, то оно не может быть сжато никаким сжатием (область г).

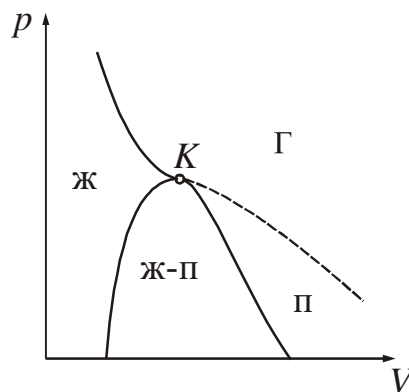


Рисунок 28.5

Волнообразный участок изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 28.3) более точно описывает переход вещества из газообразного состояния в жидкое, чем горизонтальные участки экспериментальных изотерм. Состояния, соответствующие участкам 2-3 и 1-4 могут реализоваться, но только при определенных условиях, так как они являются неустойчивыми (метастабильными). Участок 1-4 соответствует состоянию **пересыщенного пара**, возникающего при медленном изотермическом сжатии в отсутствие центров конденсации. Если такие центры (пылинки, ионы) вводятся в пересыщенный пар, то происходит быстрая конденсация.

Участок 2-3 соответствует **перегретой жидкости**, которую можно получить, если задержать начало кипения в точке 2. На участке 3-4 с ростом давления растет объём. Такие состояния вещества невозможны.

§29 Явления переноса

29.1 Среднее число столкновений молекул в единицу времени.

Средняя длина свободного пробега молекул

Минимальное расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры молекул, называют **эффективным диаметром молекулы** (рис. 29.1). Площадь круга радиусом d называется эффективным сечением молекулы:

$$\sigma = \pi d^2.$$

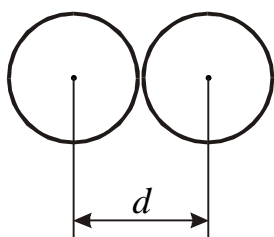


Рисунок 29.1

При движении молекула сталкивается с другими молекулами газа. За единицу времени рассматриваемая молекула испытывает число столкновений с другими молекулами, равное

$$\langle z \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n,$$

где n – концентрация молекул, т.е. число молекул в единице объёма. $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость молекулы.

Если учесть распределение Максвелла, то появится дополнительный множитель $\sqrt{2}$, т.е.

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (29.1)$$

Расстояние, которое молекула пролетает за время свободного пробега от одного столкновения до следующего, называется **длиной свободного пробега**. Длина свободного пробега является случайной величиной, поэтому вводится **средняя длина свободного пробега** $\langle \lambda \rangle$ – среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (29.2)$$

Состояние газообразной среды, в котором средняя длина свободного пробега молекул соизмерима с размерами сосуда, называется **вакуумом**.

Низкий вакуум – давление меняется от атмосферного до 10^{-3} мм рт. ст.

Средний вакуум – давление меняется от 10^{-3} мм рт. ст. до 10^{-6} мм рт. ст.

Высокий вакуум – давление меняется от 10^{-6} мм рт. ст. до 10^{-9} мм рт. ст.

29.2 Явления переноса в газах

Участвуя в тепловом движении, молекулы переходят из одних точек пространства в другие. При этом они переносят присущую им энергию, массу и импульс. Это приводит к возникновению процессов, которые называются **явлениями переноса**. К ним относятся: теплопроводность (обусловленная переносом энергии в виде тепла), диффузия (обусловленная переносом массы) и внутреннее трение или вязкость (обусловленная переносом импульса).

29.2.1 Теплопроводность газов

Теплопроводность – это направленный перенос тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию их температуры.

Перенос тепла описывается законом Фурье (1822 г.):

$$\delta Q = -K \frac{dT}{dx} dS_{\perp} dt, \quad (29.3)$$

где δQ – количество тепла, переносимого за время dt через площадку dS_{\perp} , расположенную перпендикулярно направлению переноса тепла;

$\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры (величина, показывающая, на сколько отличаются температуры двух точек, отстоящих друг от друга на единицу длины);
 K – коэффициент теплопроводности.

Знак «минус» указывает на то, что перенос тепла происходит в направлении убывания температуры.

Коэффициент теплопроводности (K) характеризует способность вещества проводить тепло и показывает, какое количество тепла переносится через единичную площадку за единицу времени при градиенте температуры равном единице.

В кинетической теории газов показано, что коэффициент теплопроводности газов можно рассчитывать по формуле:

$$K = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho c_v, \quad (29.4)$$

где $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекул, $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость, ρ – плотность газа, c_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме.

Единица измерения коэффициента теплопроводности в СИ

$$[\hat{E}] = \frac{\hat{A} \cdot \hat{\lambda}}{\hat{v} \cdot \hat{E}}.$$

Газы являются наихудшими проводниками тепла. Коэффициент теплопроводности газов зависит от температуры. С повышением температуры он возрастает.

Посмотрите лекционные демонстрации.

1. Теплопроводность газов: бутан-воздух. При одинаковом давлении, бутан при наименьшем давлении.
<http://www.youtube.com/watch?v=frGYUB31mbY>
2. Теплопроводность газов: неон-воздух. При одинаковом давлении.
<http://www.youtube.com/watch?v=3msku99Gw10>
3. Теплопроводность газов: воздух-воздух. При разном давлении.
<http://www.youtube.com/watch?v=RaE1BmvkGA4>

29.2.2 Диффузия в газах

Диффузия в газе – процесс перемешивания молекул, сопровождающийся переносом массы из мест с большей концентрацией данных молекул в места с меньшей концентрацией этих молекул.

В химически чистом газе при постоянной температуре диффузия возникает вследствие неодинаковой плотности в разных частях объёма газа и заключается в переносе массы газа из мест с большей плотностью в места с меньшей плотностью.

В химически однородном газе перенос вещества при диффузии подчиняется закону Фика (1855 г.)

$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} dS_{\perp} dt, \quad (29.5)$$

где dm – масса вещества, диффундировавшего за время dt через площадку dS_{\perp} , расположенную перпендикулярно направлению переноса вещества;

$\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности (величина, показывающая, на сколько отличаются плотности двух точек, отстоящих друг от друга на единицу длины);

D – коэффициент диффузии.

Знак «минус» указывает на то, что перенос массы осуществляется в сторону убывания плотности.

Коэффициент диффузии (D) показывает, какая масса вещества переносится через единичную площадку за единицу времени при градиенте плотности, равном единице.

Единица измерения коэффициента диффузии в СИ

$$[D] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

В кинетической теории газов показано, что коэффициент диффузии можно рассчитывать по формуле:

$$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle, \quad (29.6)$$

Коэффициент диффузии газов растет с температурой пропорционально \sqrt{T} , а с ростом давления коэффициент диффузии уменьшается.

Посмотрите лекционную демонстрацию.

Диффузия аммиака.

<http://www.youtube.com/watch?v=BBGo0Qh0i8s>

29.2.3 Внутреннее трение (вязкость) газов

Внутреннее трение (вязкость) – взаимодействие между слоями газа, движущимися с различными скоростями, сопровождающееся переносом импульса направленного движения из более быстрых слоев в более медленные.

Для явления внутреннего трения справедлив закон Ньютона (1687 г.):

$$dp = -\eta \frac{dv}{dx} dS_{\perp} dt, \quad (29.7)$$

где dp – импульс, переносимый за время dt через площадку dS_{\perp} , расположенную перпендикулярно направлению переноса импульса;

$\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости;

η – коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость).

Знак «минус» указывает на то, что перенос импульса происходит в направлении убывания скорости.

Коэффициент внутреннего трения (η) показывает, какой импульс переносится через единичную площадку за единицу времени при градиенте скорости равном единице.

Единица измерения коэффициента внутреннего трения (вязкости) в SI

$$[\eta] = \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\text{м} \cdot \text{с}} = \text{Па} \cdot \text{с} / \text{м}, \text{ (читается: "паскаль-секунда")}. \quad (29.7)$$

В кинетической теории газов показано, что коэффициент внутреннего трения можно рассчитывать по формуле:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho. \quad (29.8)$$

Коэффициент внутреннего трения газов не зависит от давления, но увеличивается с ростом температуры пропорционально \sqrt{T} .

Сопоставляя формулы (29.4), (29.6) и (29.8), можно получить связь между коэффициентами переноса:

$$\eta = D \rho, \quad (29.9)$$

$$K = \eta c_V = D \rho c_V. \quad (29.10)$$

Посмотрите лекционную демонстрацию

Вязкость газов: опыт с дисками.

<http://www.youtube.com/watch?v=qG3-xKrr-QQ>