

УДК 530.1(075.8)

ББК 22.3

Л39

Леденев А. Н. **Физика**. В 5 кн. Кн. 2. **Молекулярная физика и термодинамика**. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 208 с. — ISBN 5-9221-0462-4.

Основой настоящего издания, в состав которого входят пять книг, является курс лекций по физике, читаемый автором слушателям Института криптографии, связи и информатики Академии ФСБ России. В данной книге излагается раздел курса «Молекулярная физика и термодинамика». В соответствии с программой дисциплины «Физика» рассматриваются наиболее важные вопросы молекулярно-кинетической теории вещества, распределения Максвелла и Больцмана, постулаты термодинамики и их статистическая трактовка, свойства неидеальных газов, фазовые равновесия, поверхностное натяжение жидкостей, явления переноса. Дается краткое, но достаточно строгое изложение учебного материала в виде системы физических понятий, определений, законов и теорем.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Информатика и вычислительная техника».

Рецензенты:

кафедра физики Московского института радиоэлектроники и автоматики;
проф. А.Н. Сафронов (Научно-исследовательский институт ядерной физики
МГУ им. М.В. Ломоносова)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	8
Глава I. Температура.	9
§ 1. Температура и термодинамическое равновесие	9
§ 2. Эмпирические температурные шкалы и термометры	11
Задачи	16
Глава II. Молекулярно-кинетическая теория.	17
§ 3. Представления молекулярно-кинетической теории о строении вещества. Масса и размеры молекул	17
§ 4. Основное уравнение кинетической теории газов	20
§ 5. Идеальный газ во внешнем поле.	25
§ 6. Распределение молекул по значениям проекции скорости на координатную ось	28
§ 7. Распределение молекул по скоростям	35
Задачи	42
Глава III. Первое начало термодинамики	44
§ 8. Уравнение состояния термодинамической системы.	44
§ 9. Работа, внутренняя энергия и теплота. Первое начало термодинамики.	48
§ 10. Теплоемкость термодинамической системы. Закон Джоуля	57
§ 11. Адиабатический процесс	61
§ 12. Политропический процесс	62
§ 13. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы. Теплоемкости газов	65
Задачи	72
Глава IV. Второе начало термодинамики	74
§ 14. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Цикл Карно	74
§ 15. Второе начало термодинамики. Теорема Карно	81
§ 16. Вторая теорема Карно. Неравенство Клаузиуса	88
§ 17. Энтропия	96
§ 18. Закон возрастания энтропии	98

§ 19. Основное уравнение термодинамики. Метод термодинамических функций	102
§ 20. Связь теплоемкостей C_P и C_V произвольной термодинамической системы	105
§ 21. Термодинамические потенциалы и их свойства	107
§ 22. Связь энтропии и вероятности	110
§ 23. Теорема Нернста	117
Задачи	120
Глава V. Неидеальные газы	121
§ 24. Модель газа Ван-дер-Ваальса	121
§ 25. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса	124
§ 26. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа. Критическое состояние вещества	127
§ 27. Процесс Джоуля–Томсона	134
Задачи	138
Глава VI. Фазовые равновесия	139
§ 28. Фазовые превращения. Условия фазового равновесия	139
§ 29. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса	142
Задачи	147
Глава VII. Поверхностные явления	148
§ 30. Поверхностное натяжение	148
§ 31. Формула Лапласа	154
§ 32. Капиллярные явления	156
Задачи	160
Глава VIII. Кинетические явления	162
§ 33. Уравнения диффузии, теплопроводности и внутреннего трения	162
§ 34. Средняя длина и среднее время свободного пробега молекул	169
§ 35. Коэффициенты переноса: диффузии, теплопроводности и внутреннего трения	172
Задачи	180
Ответы к задачам	181

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Основные определения и формулы	183
II. Постоянные твердых тел, жидкостей и газов	203
Предметный указатель	205

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге 2 курса «Физика» рассматриваются молекулярно-кинетическая теория вещества, распределения Максвелла и Больцмана, первое, второе и третье начала термодинамики, свойства неидеальных газов, фазовые равновесия, поверхностное натяжение жидкостей, явления переноса. Эти темы составляют раздел курса «Молекулярная физика и термодинамика».

Автор стремился сосредоточить внимание на основных вопросах молекулярной физики и термодинамики с тем, чтобы, сохранив полное соответствие учебной программе, по возможности сократить объем книги, представить материал доступно и логически последовательно. Все это сделало необходимым широкое использование модельных представлений, упрощающих факторов, частных случаев, иллюстрирующих общие закономерности.

Книга как учебное пособие рассчитана на студентов вузов, в которых физика представляет собой важную составную часть естественно-научного инженерного образования.

Помимо основного текста в книге имеется приложение, которое в сжатой форме отражает структуру и содержание всего изложенного материала и включает только определения основных физических понятий, формулировки законов и теорем, соответствующие формулы.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика изучает строение и свойства вещества, исходя из так называемых молекулярно-кинетических представлений. Согласно этим представлениям всякое тело — твердое, жидкое или газообразное — состоит из большого числа малых обособленных частиц — атомов или молекул, которые находятся в непрерывном хаотическом, то есть беспорядочном, не имеющим какого-либо преимущественного направления, тепловом движении.

Молекулярно-кинетическая теория ставит своей целью истолковать свойства тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температуру и др.), как суммарный результат действия молекул. Молекулярно-кинетическая теория пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных частиц, а только средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности.

Термодинамика — это учение о связи и взаимопревращениях различных видов энергии, теплоты и работы.

В отличие от молекулярно-кинетической теории термодинамика изучает макроскопические свойства тел и закономерности изменения состояния вещества, не интересуясь их микроскопической картиной. Не вводя в рассмотрение молекулы и атомы, термодинамика позволяет делать выводы относительно возможности протекания макроскопических процессов.

В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов (начал термодинамики), установленных путем обобщения большой совокупности опытных фактов.

Подходя к изучению изменений состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярная физика взаимно дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

ТЕМПЕРАТУРА

§ 1. Температура и термодинамическое равновесие

Понятие температуры в термодинамике. Понятие температуры — одно из важнейших понятий в термодинамике и молекулярной физике. Оно является далеко не простым, и для его определения необходимо рассмотреть ряд опытных фактов.

Температура есть одна из макроскопических характеристик состояния тел. Это понятие имеет смысл только для систем, состоящих из большого числа атомов и молекул.

На качественном уровне можно определить температуру, как величину, характеризующую *степень нагретости тел*. Наши ощущения позволяют различать градации нагретости тела: теплое, холодное, горячее и пр. Однако количественная мера степени нагретости не может быть установлена с помощью чувственных восприятий. В основу количественного определения температуры и построения точной температурной шкалы должны быть положены объективные физические явления и факты, свободные от субъективизма чувственных восприятий.

В термодинамике температура вводится через понятие *теплового равновесия*, которое является частным случаем более общего понятия *термодинамического равновесия*. Трудно дать логически строгое определение понятия термодинамического равновесия, это понятие необходимо считать первичным, фундаментальным. К нему приходят в результате обобщения конкретных опытных фактов.

Рассмотрим простой пример. Приведем в соприкосновение друг с другом два тела, температуры которых при оценке с помощью наших органов чувств сильно отличаются друг от друга. Так, если кусок нагретого металла поместить на лед, то по истечении какого-то времени металл охладится, лед частично или полностью расплавится, и в конце концов всякие макроскопические изменения прекратятся — тела придут в состояние термодинамического равновесия. Принято считать, что тела, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия, имеют одинаковые температуры. В процессе установления равновесия металл и лед обмениваются энергией. Кроме того, вследствие теплового расширения (сжатия) тел совершается механическая работа, что приводит к установлению механического равновесия. Механическое равновесие подразумевает, в частности, что давления в телах одинаковые.

Механическое равновесие не является необходимым условием теплового равновесия. Пусть, например, газы в двух частях сосуда, раз-

деленных жесткой теплопроводящей перегородкой, имеют одинаковые температуры и различные давления. Тепловое равновесие между газами устанавливается за счет обмена внутренней энергией, однако оно не сопровождается совершением механической работы и установлением механического равновесия, то есть выравниванием давлений.

В любой изолированной (замкнутой) системе тел по истечении какого-то времени устанавливается состояние *термодинамического равновесия*, основным признаком которого является отсутствие каких бы то ни было макроскопических процессов. Это утверждение представляет собой постулат, получивший название *общего начала термодинамики*. Так, два или больше тел, приведенных в соприкосновение друг с другом, в конце концов придут в состояние термодинамического равновесия.

Пусть два тела приведены в так называемый *тепловой контакт* через разделяющую их абсолютно жесткую теплопроводящую оболочку, которая обеспечивает обмен энергией, но не позволяет устанавливаться механическому и химическому равновесию. По прошествии достаточного времени рассматриваемая система, как любая другая изолированная система, придет в состояние термодинамического равновесия. Между телами установится так называемое *тепловое равновесие*, при котором механическое или химическое равновесие, вообще говоря, не имеет места.

Введем понятие *температуры* тела. Если два тела находятся в состоянии теплового равновесия, то их температуры, по определению, считаются одинаковыми. Тело *A* считается более нагретым, то есть имеет более высокую температуру по сравнению с телом *B*, если при установлении теплового контакта между телами энергия переходит от тела *A* к телу *B*.

Для определения температуры приходится пользоваться понятием энергии, под которой имеется ввиду не механическая энергия тела как целого, а его внутренняя энергия. В рамках молекулярной физики внутреннюю энергию можно определить как сумму кинетической энергии теплового движения и потенциальной энергии взаимодействия друг с другом микроскопических частиц, из которых состоит тело, в частности, атомов и молекул. Термодинамическое определение внутренней энергии будет дано ниже.

Чтобы сравнить температуры двух тел, нужно привести их в тепловой контакт. Если при этом какие-либо макроскопические процессы не наблюдаются, то есть термодинамическое равновесие системы в целом не нарушается, то говорят, что тела находятся в состоянии теплового равновесия и их температуры одинаковы. Если же теплового равновесия при контакте не получается и для его достижения требуется время, то говорят, что тела до контакта имели разные температуры.

Пример. Рассмотрим при атмосферном давлении нагретое до красного каления железо (*A*); кипящую воду (*B*); газообразный азот массой 28 г, занимающий объем 22,415 л (*B*); плавящийся лед (*Г*);

кипящий жидкий азот (D); кипящий жидкий гелий (E). Расположим эти тела таким образом, чтобы при тепловом контакте между ними внутренняя энергия тела, расположенного левее, уменьшалась, а тела, расположенного правее, увеличивалась (рис. 1). Направление стрелок на рисунке указывает направление передачи энергии при тепловом контакте. Чем левее расположено тело, тем выше его температура. Тела B и G находятся в тепловом равновесии, между ними нет передачи энергии, следовательно, их температуры по определению одинаковы.

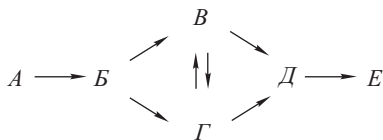


Рис. 1

§ 2. Эмпирические температурные шкалы и термометры

Итак, описанный выше принципиальный способ, позволяющий убедиться в равенстве или различии температур двух тел, состоит в том, чтобы привести тела в тепловой контакт друг с другом и определить, происходит ли при этом обмен энергией между ними. Однако для того чтобы определение температуры было количественным и однозначным, требуется установить температурную шкалу.

Температурной шкалой называется система правил, с помощью которых каждому равновесному состоянию тела можно приписать определенное числовое значение температуры.

Эмпирической называется температурная шкала, устанавливаемая с помощью *термометра* — прибора, предназначенного для измерения температуры. Температура, определяемая с помощью термометра, называется *эмпирической температурой*.

Основной частью любого термометра, независимо от его конкретного устройства, служит *термометрическое тело*. Оно приводится в тепловое равновесие с телом, температуру которого необходимо измерить. Масса термометрического тела должна быть достаточно мала, чтобы при контакте с другим телом температура последнего практически не менялась. При этом изменение температуры самого термометрического тела может быть очень большим. Примером термометрического тела служит капля ртути в медицинском градуснике.

Температурным параметром называется любая зависящая от температуры физическая характеристика термометрического тела, которая может служить индикатором (показателем) его температуры.

При изменении температуры меняются объем, давление, электрическое сопротивление и многие другие характеристики тел. Любая из них может служить температурным параметром. Так, в медицинском градуснике температурный параметр — длина столбика ртути в капиллярной трубке.

Обозначим температурный параметр буквой y . Для однозначного определения температуры этот параметр должен изменяться с температурой непрерывно и монотонно.

Построение температурной шкалы по сути дела представляет собой градуировку термометра: каждому значению параметра y , которое соответствует равновесному состоянию термометрического тела, приписывается определенное числовое значение температуры. Термометр приводится в контакт с телом, температуру которого нужно измерить. По установившемуся равновесному значению параметра y определяется температура термометра и тела.

Метод построения эмпирической температурной шкалы рассмотрим на примере шкалы Цельсия.

Шкала Цельсия. При построении температурной шкалы Цельсия используются два хорошо воспроизводимых равновесных состояния вещества, которым приписаны определенные значения температуры (*реперные температурные точки*), а именно: плавящемуся при нормальном атмосферном давлении льду (нормальная точка плавления льда) приписана температура 0 градусов Цельсия (0 °C), кипящей при нормальном атмосферном давлении воде (нормальная точка кипения воды) — 100 градусов Цельсия (100 °C).

Термометрическое тело поочередно приводят в тепловое равновесие с плавящимся льдом и парами кипящей воды и определяют значения температурного параметра y_0 и y_{100} в этих состояниях. Интервал значений y между y_0 и y_{100} делят на сто равных частей, каждая из которых соответствует изменению температуры термометрического тела на один градус Цельсия. Таким образом устанавливается единица температуры по шкале Цельсия — 1 °C.

Связь между значением температуры t в градусах Цельсия и значением температурного параметра y_t , соответствующего этой температуре, является линейной:

$$y_t = y_0 + \frac{y_{100} - y_0}{100} t.$$

Температура t в градусах Цельсия по значению температурного параметра y_t определяется по формуле:

$$t = \frac{y_t - y_{100}}{y_{100} - y_0} \cdot 100 \text{ [}^\circ\text{C]}. \quad (2.1)$$

Градуированный описанным способом термометр можно использовать для измерения температуры любого тела: нужно привести его в контакт с телом, измерить y_t , и вычислить температуру t по формуле (2.1).

Шкала Фаренгейта. Отличие шкалы Фаренгейта от шкалы Цельсия состоит в том, что температурный интервал между нормальными точками плавления льда и кипения воды делят не на 100, а на 180 частей — градусов Фаренгейта (°F), причем точке плавления льда

приписано значение температуры 32°F , а точке кипения воды — 212°F . Шкала Фаренгейта применяется в США, Великобритании и некоторых других странах.

Шкала Реомюра. Единица температуры по шкале Реомюра — градус Реомюра ($^{\circ}\text{R}$) — равен $1/80$ части температурного интервала между нормальными точками плавления льда (0°R) и кипения воды (80°R). Шкала применялась в России до 1917 г.

Абсолютная температурная шкала. На рубеже XVIII и XIX веков французскими учеными Ж. Шарлем и Ж. Гей-Люссаком было экспериментально установлено соотношение, связывающее давление, объем и температуру идеального газа:

$$PV = P_0V_0(1 + \alpha t), \quad (2.2)$$

где P и V — давление и объем газа при некоторой температуре t ; P_0 и V_0 — то же при температуре 0°C ; t — температура в градусах Цельсия; α — числовой коэффициент, одинаковый для всех идеальных газов. Соотношение (2.2), по существу, представляет собой уравнение состояния идеального газа и содержит в себе три газовых закона — закон Шарля (зависимость давления газа от температуры при постоянном объеме), закон Гей-Люссака (зависимость объема газа от температуры при постоянном давлении), закон Бойля-Мариотта (соотношение между объемом и давлением газа при постоянной температуре). В соответствии с (2.2), если объем газа остается постоянным ($V = V_0 = \text{const}$), его давление линейно зависит от температуры:

$$P = P_0(1 + \alpha t). \quad (2.3)$$

Коэффициент α в выражении (2.3) представляет собой так называемый термический коэффициент давления (см. § 8) и равен относительному увеличению давления газа при повышении его температуры на 1°C при постоянном объеме. Опытным путем установлено, что $\alpha = 1/273,15^{\circ}\text{C}^{-1}$. График зависимости (2.3) показан на рис. 2.

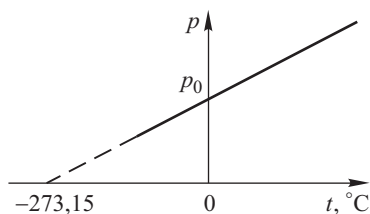


Рис. 2

Из (2.3) следует, что при температуре $-273,15^{\circ}\text{C}$ давление идеального газа должно обратиться в нуль. Температурная точка, при которой давление идеального газа в соответствии с законом (2.3) должно обратиться в нуль, называется *абсолютным нулем температур*. Это самая низкая из всех возможных температур. Согласно представлениям классической физики при абсолютном нуле прекращаются все атомно-молекулярные движения.

Вывод о существовании абсолютного нуля температур верен, но основан на экстраполяции зависимости (2.3) в область низких темпе-

ратур. Однако по мере приближения к абсолютному нулю наблюдаются заметные отступления от законов (2.2), (2.3). Еще до достижения абсолютного нуля все газы конденсируются. Обоснование невозможности существования тел при температуре ниже абсолютного нуля и, тем самым, доказательство существования этой самой низкой температурной точки, можно провести на основании второго начала термодинамики (см. § 15).

Абсолютной температурной шкалой называется шкала, в которой за начало отсчета принята точка абсолютного нуля температур. Температура, отсчитываемая от абсолютного нуля, называется *абсолютной температурой* и обозначается буквой T . Единицей температуры по абсолютной шкале служит *кельвин* (К). Величина кельвина однозначно определяется требованием, чтобы температура тройной точки воды (реперная температурная точка, при которой в равновесии существуют жидкая, твердая и газообразная фазы вещества) была равна 273,16 К. Тогда нормальным точкам плавления льда и кипения воды по абсолютной шкале соответствуют температуры 273,15 и 373,15 К, и температурный интервал в 1 К равен температурному интервалу в 1 °С.

Абсолютная температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением:

$$T \text{ [K]} = t \text{ [°C]} + 273,15. \quad (2.4)$$

Ниже будет показано, что физический смысл абсолютной температуры заключается в том, что средняя кинетическая энергия теплового движения частиц вещества (атомов или молекул) пропорциональна T .

Виды термометров. В *газовых термометрах* в качестве термометрического тела используются разреженные газы, например, водород, гелий, близкие по своим свойствам к идеальному газу. Как правило, температурным параметром является давление при постоянном объеме заполненного газом резервуара термометра. Газовый термометр пригоден для измерения температуры в интервале примерно от 1 °К до нескольких тысяч кельвинов.

В *жидкостных термометрах* термометрическим телом служит заключенная в стеклянный резервуар жидкость, например, пентан, этиловый спирт, толуол, ртуть. Температурный параметр — объем жидкости. Жидкостные термометры применяются в области температур примерно от -200 до $+600$ °С.

В *термометрах сопротивления* в качестве термометрического тела используется проволока из чистого металла (платина, медь) или металлического сплава. Температурным параметром является электрическое сопротивление, которое с увеличением температуры возрастает. Платиновый термометр сопротивления применяется в интервале температур от 10 до 1100 °С, медный — от -259 до 120 °С.

В *полупроводниковых термометрах* термометрическим телом служит полупроводник, например, кристалл германия. Сопротивление по-

лупроводников (температурный параметр) уменьшается с повышением температуры. Полупроводниковые термометры сопротивления применяются при температурах ниже 20 К.

В *термоэлектрических термометрах* термометрическим телом служит область соединения (спая) двух проволок из разнородных металлов или сплавов, например, меди и константана, платины и иридия (рис. 3). Температурным параметром является термо-ЭДС, возникающая при наличии разности температур спаев *А* и *В*. ЭДС определяют косвенно с помощью чувствительного гальванометра *Г*, сила тока через который пропорциональна ЭДС. Интервал измеряемых температур составляет для разных термометров от -200 до 1500°C .

В зависимости от выбора термометрического тела и температурного параметра можно построить множество эмпирических температурных шкал. Вообще говоря, они будут совпа-

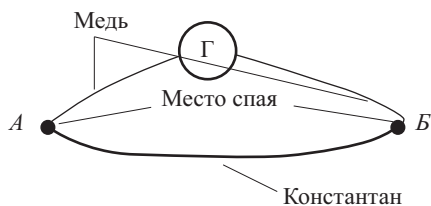


Рис. 3

даться между собой только в реперных температурных точках (тройной точке воды, если шкала строится по одной реперной точке; нормальных точках плавления льда и кипения воды для шкалы на основе двух реперных точек). Промежуточные температурные точки шкал, для построения которых используются разные термометрические тела, могут не совпадать. Причиной этого является неодинаковая зависимость температурных параметров от температуры. Это означает, что различные термометры, например, ртутный и спиртовой, или термометры сопротивления с медной и железной проволокой, при измерении температуры одного и того же тела будут давать, как правило, несколько отличающиеся показания. Разница может достигать десятых долей градуса.

Зависимость от выбранного температурного параметра является существенным недостатком эмпирических температурных шкал. Для устранения неоднозначности в измерении температуры можно один термометр принять за основной, а все остальные термометры градуировать по нему. В широком температурном интервале наиболее точным и чувствительным является газовый термометр с давлением газа в качестве температурного параметра. Построенная с его использованием шкала называется *идеальногазовой температурной шкалой*. На основе второго начала термодинамики может быть установлена температурная шкала, которая вообще не зависит от свойств термометрического тела. Она называется *абсолютной термодинамической шкалой*. С ее помощью проблема неоднозначности определения температуры решается принципиально (см. § 15).

Задачи

1.1. Вертикальная цилиндрическая трубка длиной l наполовину погружена в ртуть. Верхнее отверстие закрывают и вынимают трубку из ртути. Какой длины x столбик ртути останется в трубке? Атмосферное давление P_0 , плотность ртути ρ .

1.2. Фабричная труба высотой $l = 50$ м выносит дым при температуре $t_1 = 60^\circ\text{C}$. Определить статическое давление P , производящее тягу в трубе. Температура воздуха $t_2 = -10^\circ\text{C}$. Плотность воздуха при нормальных условиях $\rho_0 = 1,29 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

1.3. Найти такое число ходов n поршня, чтобы поршневым воздушным насосом можно было откачать сосуд емкостью V от давления P_1 до давления P_2 , если емкость хода поршня равна V_1 .

1.4. Закрытый сосуд объемом 1 л наполнен водой при температуре 27°C . Чему стало бы равным давление P внутри сосуда, если бы взаимодействие между молекулами воды внезапно исчезло?

1.5. Имеется смесь различных идеальных газов с массами m_1, m_2, m_3, \dots и молярными массами $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ соответственно. Показать, что уравнение состояния такой смеси можно записать в виде $PV = (m/\mu)RT$, где $m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots$ — масса смеси, а постоянная μ — средняя молярная масса. Найти μ .

1.6. Какую скорость V должна иметь свинцовая пуля, чтобы при ударе о стальную плиту она расплавилась? Температура пули $t_0 = 27^\circ\text{C}$, температура плавления свинца $t_1 = 327^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления свинца $q = 5$ кал/г, удельная теплоемкость свинца $c = 0,03$ кал/(г $\cdot^\circ\text{C}$).

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

§ 3. Представления молекулярно-кинетической теории о строении вещества. Масса и размеры молекул

Основные положения. Согласно представлениям молекулярно-кинетической теории все тела состоят из отдельных мельчайших частиц — атомов и молекул, находящихся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения; частицы вещества взаимодействуют друг с другом посредством молекулярных сил.

Впервые атомистическая гипотеза, согласно которой все вещества состоят из мельчайших частиц — атомов, была высказана древнегреческим философом Демокритом в IV в. до нашей эры. В середине XVIII в. М.В. Ломоносов (1711–1765) развивал представления о том, что всякое вещество состоит из корпускул — шариков с шероховатыми поверхностями, которые беспорядочно двигаются, сталкиваются, передают друг другу вращательное движение. Молекулярно-кинетическая теория в ее современной форме была создана во второй половине XIX в. трудами Клаузиуса (1822–1888), Максвелла (1831–1879), Больцмана (1844–1906) и др.

Одним из первых и важнейших опытных фактов, служащих наглядным доказательством молекулярного движения и его зависимости от температуры, является так называемое броуновское движение. В 1827 г. английский ботаник Броун наблюдал в микроскоп мелкие частицы — споры папоротника, взвешенные в воде. Он обнаружил, что каждая частица непрерывно движется по траектории в виде ломаной линии, и объяснил такой характер движения влиянием беспорядочных ударов, получаемых частицами со стороны молекул жидкости.

Другой опытный факт, косвенно доказывающий молекулярное строение вещества, — явление диффузии, то есть самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких различных веществ, обусловленное тепловым движением молекул. Две жидкости, приведенные в соприкосновение так, что между ними имеется резкая граница, например, капля чернил в сосуде с чистой водой, с течением времени проникают друг в друга, и граница исчезает. Диффузия наблюдается также в твердых и газообразных средах.

В 1920 г. в опытах немецкого ученого О. Штерна (1888–1970) с атомными пучками была измерена скорость движения атомов и молекул и экспериментально установлено, что средняя тепловая скорость пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры вещества. В опытах Эдриджа (1927 г.) удалось экспериментально

доказать, что частицы находящегося при определенной температуре газообразного вещества обладают различными скоростями, а также измерить их распределение по скоростям (распределение Максвелла).

В настоящее время накоплено огромное количество опытных фактов, прямо и косвенно подтверждающих представления молекулярно-кинетической теории. В частности, получены фотографии крупных молекул с помощью электронного микроскопа, методом рентгено-структурного анализа изучено строение кристаллических веществ и т. д. и т. п.

Силы взаимодействия молекул и различия в характере теплового движения молекул в газах, жидкостях и твердых телах.

Находящиеся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения атомы и молекулы вещества взаимодействуют между собой. Силы взаимодействия имеют электрическую природу. На больших расстояниях — это силы притяжения. По имени голландского ученого Ван-дер-Ваальса (1837–1923), заложившего основы молекулярной теории реальных газов, силы притяжения между молекулами называются *ван-дер-ваальсовыми силами*. Если расстояние r между молекулами велико по сравнению с их размерами, силы Ван-дер-Ваальса убывают пропорционально $1/r^7$, при этом потенциальная энергия взаимодействия молекул пропорциональна $1/r^6$. На малых расстояниях, когда электронные оболочки взаимодействующих частиц взаимно проникают друг в друга, силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания. Эти силы отталкивания чрезвычайно быстро возрастают с уменьшением расстояния между молекулами. Расстояние между центрами сблизившихся молекул, на котором силы притяжения переходят в силы отталкивания, принимается за диаметр молекулы.

Взаимодействие молекул удобно характеризовать взаимной потенциальной энергией $U(r)$, рассматривая ее как функцию расстояния r между центрами двух сблизившихся молекул. График функции $U(r)$

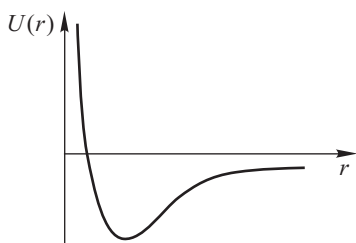


Рис. 4

представлен на рис. 4; приближенно эту функцию можно представить в виде

$$U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6},$$

где a_1 и a_2 — постоянные. Первое слагаемое соответствует силам отталкивания, второе — силам притяжения.

В газах молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга, и силы притяжения очень малы.

Вследствие этого газы могут неограниченно расширяться. Молекулы газа хаотически перемещаются по объему сосуда, соударяясь подобно упругим шарикам друг с другом и со стенками.

В жидкостях молекулы располагаются вплотную друг к другу. Совершая тепловые колебания около положений равновесия, они время от времени скачком переходят из одного равновесного положения в другое, перемещаясь таким образом по объему жидкости. Молекулярная структура жидкости не является полностью упорядоченной.

В кристаллических твердых телах атомы имеют фиксированные положения равновесия, называемые узлами кристаллической решетки. Атомы участвуют в тепловых колебаниях около положений равновесия, не совершая перескоков из одного узла в другой. Структура кристаллов полностью упорядочена.

Массы и размеры молекул. Массы атомов и молекул чрезвычайно малы. Поэтому не всегда удобно выражать их в килограммах или граммах. В молекулярной, атомной и ядерной физике и в химии часто используют более мелкую единицу — так называемую атомную единицу массы.

Атомная единица массы (а.е.м.) равна одной двенадцатой массы атома углерода ^{12}C (так обозначается изотоп углерода с массовым числом 12):

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Молекулярной (атомной) массой называется масса молекулы (атома), выраженная в атомных единицах массы. Численно эта величина равна:

$$M_r [\text{а.е.м.}] = \frac{m [\text{кг}]}{1/12 m_{^{12}\text{C}} [\text{кг}]},$$

где m — масса молекулы (атома), выраженная в тех же единицах массы (кг, г), что и атомная единица массы $1/12 m_{^{12}\text{C}}$.

Например, молекулярная масса азота N_2 приблизительно равна 28, водорода H_2 — 2, воды H_2O — 18 а.е.м., атомная масса аргона Ar — 40 а.е.м.

Молекулярную и атомную массу называют также *относительной молекулярной* и *относительной атомной массой* соответственно.

Моле́м называется единица количества вещества в системе СИ. Один моль равен количеству вещества, в котором содержится столько же молекул (атомов), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Таким образом, число частиц (атомов или молекул), содержащихся в одном моле любого вещества, по определению, одинаково. Это число называется *числом Авогадро* N_A , приблизительно оно равно:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Молярной массой M называется масса вещества, взятого в количестве одного моля. Молярная масса выражается в кг/моль.

Пример. Исходя из молекулярной ($M_r = 18$ а.е.м.) или молярной ($M = 0,018$ кг/моль) массы воды, выразим массу m молекулы H_2O в килограммах:

$$m = 1 \text{ а.е.м. [кг]} \cdot M_r = 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 18 \approx 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{0,018 \text{ кг/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Оценим линейные размеры молекулы воды, исходя из известной массы молекулы H_2O ($m = 2,99 \cdot 10^{-26}$ кг) и плотности воды $\rho = 10^3$ кг/м³. Сначала найдем объем $V_{\text{мол}}$, приходящийся на одну молекулу:

$$V_{\text{мол}} = \frac{m}{\rho} = \frac{2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{10^3 \text{ кг/м}^3} = 2,99 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Линейный размер молекулы воды по порядку величины составит:

$$r \approx \sqrt[3]{V_{\text{мол}}} = \sqrt[3]{2,99 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3\text{Å},$$

где символом Å обозначена единица длины ангстрем, $1\text{Å} = 10^{-10} \text{ м}$.

§ 4. Основное уравнение кинетической теории газов

С точки зрения молекулярно-кинетической теории *идеальным* называется такой газ, в котором силы взаимодействия между составляющими его частицами (атомами или молекулами) пренебрежимо малы, а сами частицы можно считать материальными точками. Будем предполагать при этом, что столкновения частиц друг с другом и со стенками сосуда происходят по законам абсолютно упругого удара. Частицы газа в дальнейшем для краткости будем называть молекулами, даже если газ одноатомный.

С точки зрения термодинамики идеальным называется газ, который подчиняется уравнению Менделеева–Клапейрона. Это уравнение было получено опытным путем, оно связывает функциональной зависимостью давление P , объем V и температуру T газа и представляет собой уравнение состояния газа:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (4.1)$$

где m — масса газа, M — его молярная масса, $m/M = \nu$ — количество вещества (моль), $R = 8,31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Уравнению (4.1) можно придать другую форму:

$$P = \nu \frac{N_A}{V} \frac{R}{N_A} T = \frac{N}{V} kT = nkT, \quad (4.2)$$

где $N = \nu N_A$ — полное число молекул газа, $n = \frac{N}{V}$ — число молекул газа в единице объема (концентрация), $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Поставим перед собой задачу выяснить молекулярный смысл давления и температуры газа или, иначе говоря, установим связь между макроскопическими параметрами — давлением P и температурой T и характеристиками составляющих газ частиц (молекул) — их массой, скоростью, концентрацией и т. д.

Сначала вычислим давление. Пусть газ заключен в закрытый сосуд, все молекулы одинаковы и движутся со скоростями, отличающимися между собой как по величине, так и по направлению. Мысленно разделим все молекулы газа на группы так, чтобы молекулы, принадлежащие к одной группе, в данный момент времени имели приблизительно одинаковые по величине и направлению скорости.

Пусть \mathbf{V}_i — скорость молекул i -й группы, Δn_i — число молекул i -й группы в единице объема сосуда (концентрация молекул i -й группы). Рассмотрим малый участок стенки сосуда площадью ΔS . Если вектор \mathbf{V}_i направлен к стенке сосуда, молекулы i -й группы могут столкнуться с площадкой, если же вектор \mathbf{V}_i направлен от стенки, то столкновения заведомо не будет (рис. 5). Рассмотрим только те молекулы, которые движутся по направлению к стенке. Подсчитаем число столкновений Δz_i молекул i -й группы с площадкой ΔS в течение промежутка времени Δt .

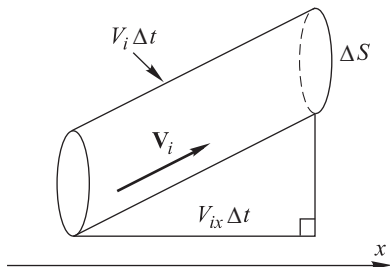


Рис. 5

Построим на площадке как на основании наклонный цилиндр с образующей $\mathbf{V}_i \Delta t$. Всякая молекула i -й группы, находящаяся внутри цилиндра, за промежуток времени Δt успеет долететь до площадки ΔS и столкнуться с ней. Поэтому число столкновений Δz_i равно числу молекул i -й группы, находящихся внутри построенного цилиндра:

$$\Delta z_i = \Delta n_i V_{ix} \Delta t \Delta S,$$

где V_{ix} — проекция на перпендикулярную к площадке ось x вектора скорости \mathbf{V}_i , $V_{ix} \Delta t$ — высота цилиндра, $V_{ix} \Delta t \Delta S$ — его объем.

Поскольку удар молекулы о стенку сосуда абсолютно упругий, модуль скорости молекулы при столкновении со стенкой не изменяется, угол между направлением движения молекулы и поверхностью площадки ΔS до и после удара также остается неизменным (рис. 6). В результате столкновения каждая молекула передает стенке импульс, равный $2mV_{ix}$, направленный по нормали к поверхности площадки ΔS .

За промежуток времени Δt все молекулы i -й группы, столкнувшиеся со стенкой, передадут ей импульс, равный:

$$2mV_{ix} \Delta z_i = 2mV_{ix}^2 \Delta n_i \Delta t \Delta S.$$

Приращение импульса участка стенки сосуда площадью ΔS за промежуток времени Δt равно импульсу действующей на площадку силы ΔF_i (индекс i указывает на то обстоятельство, что сила ΔF_i возникает за счет взаимодействия стенки с молекулами i -й группы):

$$\Delta F_i \Delta t = 2mV_{ix}^2 \Delta n_i \Delta t \Delta S.$$

Отсюда находим ΔF_i :

$$\Delta F_i = 2mV_{ix}^2 \Delta n_i \Delta S.$$

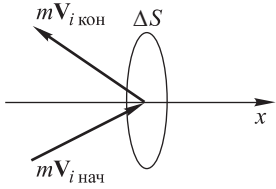


Рис. 6

Результирующая сила ΔF , которая действует на площадку ΔS , найдется суммированием ΔF_i по всем группам молекул при условии $V_{ix} > 0$ (последнее условие означает, что молекула движется по направлению к стенке):

$$\Delta F = \sum_{i, V_{ix} > 0} \Delta F_i = 2m \Delta S \sum_{i, V_{ix} > 0} V_{ix}^2 \Delta n_i. \quad (4.3)$$

В силу хаотичности теплового движения число молекул, движущихся по направлению к стенке, в среднем равно числу молекул, летящих от стенки. Поэтому сумма $\sum_i V_{ix}^2 \Delta n_i$, при вычислении которой не накладывается никаких ограничений на знак V_{ix} (то есть на направление скорости молекул), вдвое больше суммы $\sum_{i, V_{ix} > 0} V_{ix}^2 \Delta n_i$, которая вычисляется только для молекул, движущихся по направлению к стенке сосуда:

$$\sum_i V_{ix}^2 \Delta n_i = 2 \sum_{i, V_{ix} > 0} V_{ix}^2 \Delta n_i.$$

С учетом этого соотношения из (4.3) получим

$$\Delta F = m \Delta S \sum_i V_{ix}^2 \Delta n_i. \quad (4.4)$$

По определению среднего, среднее значение квадрата проекции на ось x скорости молекул V_{ix}^2 равно:

$$\langle V_x^2 \rangle = \frac{\sum_i V_{ix}^2 \Delta n_i}{n},$$

где угловые скобки означают усреднение по всем молекулам газа.

Учитывая последнее соотношение, представим силу ΔF в (4.4) в следующем виде:

$$\Delta F = mn \langle V_x^2 \rangle \Delta S.$$

Сила ΔF , как и передаваемый молекулами импульс, направлена перпендикулярно стенке сосуда. Давление P газа, которое по определению представляет собой силу, действующую на единицу площади поверхности и направленную по нормали к этой поверхности, равно:

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S} = mn \langle V_x^2 \rangle. \quad (4.5)$$

Квадрат модуля скорости равен сумме квадратов проекций скорости на оси декартовой системы координат:

$$V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2.$$

В силу представлений молекулярно-кинетической теории о полной хаотичности теплового движения молекул газа, все направления движения равновероятны. Поэтому средние значения квадратов проекций скорости на оси x , y , z декартовой системы координат равны между собой и составляют одну третью часть среднего значения квадрата модуля скорости:

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle. \quad (4.6)$$

Подставив среднее значение квадрата проекции скорости из (4.6) в (4.5), получим формулу для давления P , оказываемого газом на стенку сосуда:

$$P = \frac{1}{3} nm \langle V^2 \rangle, \quad (4.7)$$

где m — масса молекулы, n — концентрация молекул газа, $\langle V^2 \rangle$ — усредненное по всем молекулам газа значение квадрата модуля скорости молекул.

Уравнение (4.7) связывает между собой макроскопический параметр газа — давление P — с микроскопическими характеристиками составляющих газ частиц — массой молекулы, их концентрацией, средним значением квадрата скорости.

Уравнение (4.7) можно записать в иной форме, если выразить концентрацию молекул n через полное число N всех молекул газа в сосуде и объем сосуда V_c :

$$n = \frac{N}{V_c}.$$

Тогда из (4.7) получим

$$PV_c = \frac{1}{3} Nm \langle V^2 \rangle. \quad (4.8)$$

Соотношение (4.8) называется *основным уравнением кинетической теории газов*.

Поскольку при выводе формул (4.7), (4.8) молекулы газа рассматривались как материальные точки, не учитывались вращение молекул, внутримолекулярные движения атомов друг относительно друга (колебательное движение). Но, как следует из вывода, сила, с которой молекула во время столкновения действует на стенку, зависит только от величины изменения ее импульса. При учете конечных размеров молекул формулы (4.7), (4.8) остаются в силе, если под V понимать скорость центра масс молекулы.

При выводе формул (4.7), (4.8) не учитывались столкновения молекул друг с другом. В результате столкновений молекулы переходят из одной скоростной группы, например, \mathbf{V}_i , в другую, например, \mathbf{V}_k . Однако если газ находится в равновесном состоянии, то среднее число молекул в каждой из скоростных групп остается неизменным. Поэтому остается неизменным среднее значение квадрата скорости $\langle V^2 \rangle$ молекулы, а с ним и давление P газа (см. (4.8)).

Используя среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул газа

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{m\langle V^2 \rangle}{2},$$

можно представить уравнения (4.7) и (4.8) в виде

$$P = \frac{2}{3}n\langle E_{\text{пост}} \rangle,$$

$$PV_c = \frac{2}{3}N\langle E_{\text{пост}} \rangle.$$

При столкновениях молекул друг с другом энергия вращательного и колебательного движения может переходить в энергию поступательного движения и наоборот. Однако среднее значение величины $E_{\text{пост}}$ остается неизменным (см. § 13).

Средняя квадратичная скорость молекул. Сравнивая уравнение состояния идеального газа $P = nkT$ (4.2) и уравнение (4.7), выразим среднее значение квадрата скорости молекул через абсолютную температуру газа T :

$$\langle V^2 \rangle = \frac{3kT}{m}. \quad (4.9)$$

Средней квадратичной скоростью молекул газа называется величина, равная:

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\langle V^2 \rangle}.$$

Как следует из (4.9), средняя квадратичная скорость равна

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (4.10)$$

При температуре 0°C расчет по формуле (4.10) средней квадратичной скорости молекул азота N_2 дает $V_{\text{кв}} = 493$ м/с, для кислорода O_2 — $V_{\text{кв}} = 461$ м/с.

Молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры. Выразим среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул газа через его абсолютную температуру T . Учитывая (4.9), получим

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \langle V^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (4.11)$$

Из формулы (4.11) видно, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре T , коэффициент пропорциональности равен $\frac{3}{2}k$, где k — постоянная Больцмана. Следовательно, *молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры газа T состоит в том, что она служит мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул.*

При очень низких температурах, когда классический способ описания движения частиц становится неприменимым, соотношение (4.11) перестает выполняться. Поэтому истолковывать абсолютную температуру T как меру средней кинетической энергии поступательного движения молекул $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ можно лишь в ограниченном температурном диапазоне.

§ 5. Идеальный газ во внешнем поле

Рассмотрим вертикальный столб воздуха у поверхности Земли. Если высота столба сравнительно невелика (не превышает нескольких сотен метров), плотность газа и количество молекул в единице объема (концентрация) будут всюду в пределах столба приблизительно одинаковыми. Однако если высота столба порядка километра и более, равномерность распределения молекул по высоте нарушается действием силы тяжести, которая стремится сконцентрировать молекулы у поверхности Земли. Вследствие этого плотность воздуха и атмосферное давление будут убывать по мере удаления от поверхности Земли.

Определим закон изменения давления с высотой. Направим координатную ось z вертикально вверх, пусть $z = 0$ на поверхности Земли (рис. 7).

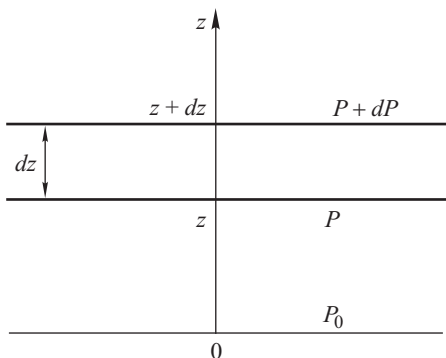


Рис. 7

Рассмотрим тонкий слой воздуха, расположенный на некоторой высоте z и имеющий толщину dz . Толщина слоя настолько мала, что плотность воздуха в пределах этого слоя можно считать постоянной. Будем рассматривать газ как сплошную среду и воспользуемся формулами гидростатики. Это допустимо для достаточно плотных газов: средний пробег молекулы между двумя последовательными столкновениями должен быть мал по сравнению с толщиной слоя dz .

Разность давлений $-dP$ у нижней и верхней границ слоя равна весу столба газа высотой dz и единичной площадью основания:

$$-dP = \rho g dz, \quad (5.1)$$

где ρ — плотность воздуха внутри рассматриваемого слоя, g — ускорение свободного падения; знак минус в левой части равенства связан с тем, что давление P уменьшается при увеличении z .

Воздух внутри рассматриваемого слоя подчиняется уравнению состояния идеального газа $PV = (m_r/M)RT$, из которого легко выразить плотность ρ :

$$\rho = \frac{m_r}{V} = \frac{PM}{RT}, \quad (5.2)$$

где m_r — масса газа, заключенного в объеме V , P — давление, T — температура, M — молярная масса (молярная масса воздуха, который представляет собой смесь газов, приблизительно равна 0,029 кг/моль), R — универсальная газовая постоянная.

Подставив ρ из (5.2) в (5.1), получим дифференциальное уравнение

$$-dP = \frac{PM}{RT} g dz,$$

из которого можно найти давление воздуха P в зависимости от высоты z над поверхностью Земли:

Будем полагать, что ускорение свободного падения g и температура T не зависят от z . Проинтегрировав дифференциальное уравнение, получим

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right), \quad (5.3)$$

где P_0 — давление воздуха у поверхности Земли, P — давление на высоте z . Выражение (5.3) называется *барометрической формулой*.

Выразив давление P через концентрацию n молекул газа с помощью уравнения $P = nkT$ и представив молярную массу M в виде $M = mN_A$, где m — масса одной молекулы, N_A — число Авогадро, из (5.3) получим

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (5.4)$$

где n_0 и n — концентрация молекул вблизи поверхности Земли и на высоте z соответственно, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана. На рисунках 8а и 8б для двух значений температуры T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) показаны графики зависимостей, описываемых формулами (5.3) и (5.4). При изменении температуры газа давление P_0 у поверхности Земли

остается неизменным, поскольку оно равно весу расположенного над земной поверхностью вертикального столба газа единичной площади

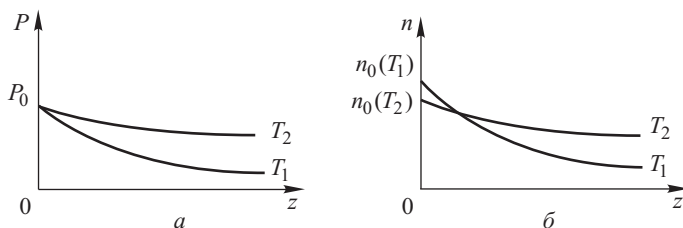


Рис. 8

основания и неограниченного по высоте, который от температуры не зависит. Концентрация n_0 газа у поверхности Земли с увеличением температуры уменьшается ($n_0(T_2) < n_0(T_1)$) за счет перераспределения молекул внутри газового столба — обладающие большей кинетической энергией молекулы поднимаются выше.

Распределение Больцмана. Учтем, что величина $mgz = E_n(z)$ представляет собой потенциальную энергию молекулы в поле силы тяжести на высоте, характеризуемой координатой z :

$$E_n(z) = mgz.$$

Формулу (5.4) можно представить в виде

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_n(z)}{kT}\right). \quad (5.5)$$

Выражение (5.5) называется *законом распределения Больцмана* или просто *распределением Больцмана* молекул идеального газа по координате z в силовом поле (в поле силы тяжести). Распределение Больцмана связывает число n молекул газа в единице объема (концентрацию) с потенциальной энергией молекулы.

Можно показать, что формула Больцмана справедлива для газа в произвольном силовом потенциальном поле, а не только в поле силы тяжести. Предположение об однородности поля, которое подразумевалось при выводе формулы (5.3), несущественно. Физическая природа силового поля также не играет роли. Важно только, что поле стационарное и консервативное, и в нем имеется совокупность одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. В этом случае справедлива формула

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_n(x, y, z)}{kT}\right).$$

Здесь $E_n(x, y, z)$ — зависящая от координат потенциальная энергия молекулы в силовом поле, n_0 — концентрация молекул в точке (области) пространства, где потенциальная энергия принята равной нулю, n —

концентрация молекул в точке с координатами x, y, z . Распределение Больцмана показывает, что концентрация молекул экспоненциально убывает с увеличением их потенциальной энергии. Силовое поле стремится сконцентрировать все молекулы в области пространства, где их потенциальная энергия равна нулю. Беспорядочные столкновения, испытываемые молекулами при тепловом движении, препятствуют этому. За счет столкновений молекулы газа получают кинетическую энергию, при наличии которой они способны преодолевать силы поля и оказываться в областях с относительно высокой потенциальной энергией.

§ 6. Распределение молекул по значениям проекции скорости на координатную ось

Из опыта известно, что участвующие в хаотическом тепловом движении молекулы газа в равновесном состоянии при температуре T обладают различными скоростями. Встречаются медленные молекулы, скорости которых близки к нулю. Встречаются очень быстрые молекулы, скорости которых во много раз превосходят средние скорости молекулярного движения. Между этими предельными случаями скорости молекул с различной степенью вероятности принимают всевозможные значения. Можно поставить вопрос: сколько в среднем молекул обладают скоростью, близкой к некоторой заданной величине \mathbf{V} , или сколько в среднем молекул имеют проекцию скорости на координатную ось x , близкую к заданному значению V_x и т. д. Ответы на подобные вопросы дает закон распределения молекул идеального газа по скоростям, иначе называемый *законом распределения Максвелла*.

Сначала рассмотрим распределение молекул по значениям проекции скорости на координатную ось. Ввиду полного равноправия всех направлений движения распределения молекул по значениям проекций V_x, V_y, V_z будут одинаковыми.

Функция распределения $\varphi(V_z)$ молекул идеального газа по значениям проекции скорости на координатную ось z по определению равна

$$\varphi(V_z) = \frac{dn(V_z)}{n dV_z}, \quad (6.1)$$

где n — концентрация молекул (полное число молекул в единице объема); $dn(V_z)$ — концентрация молекул, значения проекций скорости V_z которых находятся в интервале между V_z и $V_z + dV_z$; dV_z — ширина указанного скоростного интервала.

Функции распределения $\varphi(V_x)$ и $\varphi(V_y)$ определяются аналогично функции $\varphi(V_z)$ (6.1).

Согласно определению (6.1) функция $\varphi(V_z)$ представляет собой относительное число молекул газа $\frac{dn(V_z)}{n}$, у которых проекция скорости V_z находится в интервале $(V_z; V_z + dV_z)$, деленное на ширину этого интервала.

Ниже будет показано, что функция $\varphi(V_z)$ будет иметь следующий вид:

$$\varphi(V_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right), \quad (6.2)$$

где m — масса молекулы, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа. Аналитический вид функций $\varphi(V_x)$, $\varphi(V_y)$ аналогичен (6.2).

График функции (6.2) представлен на рис. 9. Функция является четной, ее график симметричен относительно оси ординат.

Отметим следующие свойства функции распределения (6.1).

1. Площадь dS фигуры, ограниченной бесконечно малым интервалом оси абсцисс шириной dV_z , участком графика функции $\varphi(V_z)$, соответствующим этому интервалу, и отрезками параллельных оси ординат прямых, проведенных через граничные точки интервала dV_z (рис. 10), равна отношению числа молекул газа $\frac{dn(V_z)}{n}$, значения проекций скорости которых принадлежат интервалу $(V_z; V_z + dV_z)$. Действительно, описанную фигуру приблизительно можно считать прямоугольником шириной dV_z и высотой $\varphi(V_z)$. Его площадь равна:

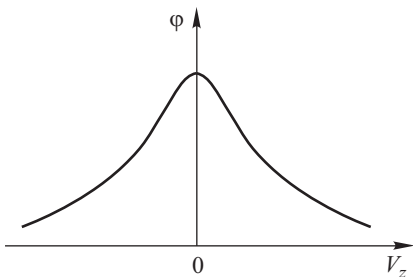


Рис. 9

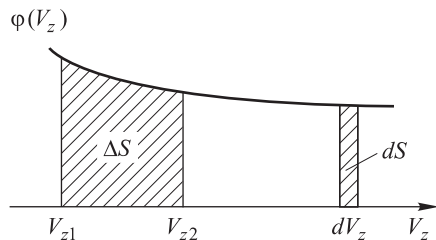


Рис. 10

$$dS = dV_z \varphi(V_z) =$$

$$= dV_z \frac{dn(V_z)}{n dV_z} = \frac{dn(V_z)}{n},$$

что и требовалось доказать.

2. Площадь ΔS фигуры, ограниченной интервалом $(V_{z1}; V_{z2})$ оси абсцисс, соответствующим этому интервалу участком графика функции $\varphi(V_z)$, и отрезками параллельных оси ординат прямых, проходящих через граничные точки указанного интервала, равна отношению числа молекул газа $\frac{\Delta n}{n}$, обладающих такой проекцией скорости V_z , что $V_{z1} \leq V_z \leq V_{z2}$ (см. рис. 10). Действительно, вычисление площади описанной фигуры дает

$$\Delta S = \int_{V_{z1}}^{V_{z2}} \varphi(V_z) dV_z = \int_{V_{z1}}^{V_{z2}} \frac{dn(V_z)}{n} = \frac{\Delta n}{n}.$$

3. Площадь части координатной плоскости, ограниченной осью абсцисс и графиком функции $\varphi(V_z)$, равна единице. Это доказывается интегрированием функции (6.1) во всей области ее определения:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(V_z) dV_z = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(V_z)}{n} = \frac{n}{n} = 1.$$

Функция распределения $\varphi(V_z)$ называется *нормированной*, если выполнено *условие нормировки*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(V_z) dV_z = 1. \quad (6.3)$$

Сопоставив доказанное свойство 3 функции $\varphi(V_z)$ и условие (6.3), приходим к выводу, что функция распределения $\varphi(V_z)$ (6.1) является нормированной. Всякая ненормированная функция распределения отличается от соответствующей нормированной функции только постоянным множителем. Ненормированную функцию распределения молекул идеального газа по значениям проекции скорости можно представить в виде:

$$\varphi(V_z) = A \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right),$$

где A — некоторый постоянный множитель.

Функция $\varphi(V_z)$. Покажем, как можно получить аналитический вид функции распределения молекул идеального газа по значениям проекции скорости (6.2). С этой целью рассмотрим идеальный газ в однородном поле силы тяжести, который подчиняется распределению Больцмана (5.5). Газ состоит из очень большого числа одинаковых молекул, участвующих в беспорядочном тепловом движении, и находится в равновесном состоянии при температуре T . Направим ось z

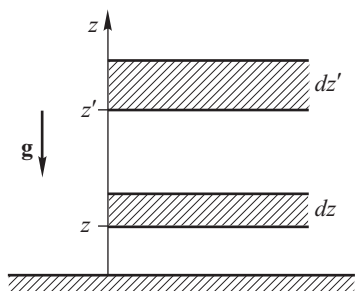


Рис. 11

декартовой системы координат вертикально вверх, положив $z = 0$ на поверхности Земли, и будем интересоваться распределением молекул только по значениям V_z проекции скорости на ось z , при этом проекции V_x и V_y могут быть какими угодно.

Рассмотрим горизонтально расположенный на высоте z тонкий слой газа толщиной dz (рис. 11). Мысленно выделим в нем только те молекулы, значения проекции скорости V_z которых принадлежат интервалу от V_z до

$V_z + dV_z$. Заметим, что вертикальные составляющие скорости рассматриваемых молекул мало отличаются друг от друга (отличия составляют

бесконечно малую величину dV_z), поэтому все указанные молекулы будут перемещаться в вертикальном направлении приблизительно с одинаковой скоростью V_z . Через некоторое время они окажутся на высоте z' и будут располагаться в горизонтальном слое толщиной dz' , при этом значения вертикальной проекции скорости переместившихся молекул будут принадлежать интервалу от V'_z до $V'_z + dV'_z$ (см. рис. 11). Запишем условие равенства числа молекул двух скоростных групп в двух расположенных на разной высоте слоях газа:

$$dN_z = dN'_z,$$

где dN_z — число молекул с вертикальной проекцией скорости в интервале от V_z до $V_z + dV_z$ в слое толщиной dz и площадью основания S , расположенном на высоте z ; dN'_z — число молекул с вертикальной проекцией скорости в интервале от V'_z до $V'_z + dV'_z$ в слое толщиной dz' и площадью основания S , расположенном на высоте z' . Это равенство можно представить в виде

$$dn(V_z)Sdz = dn(V'_z)Sdz',$$

где $dn(V_z)$ — концентрация молекул с проекцией скорости V_z в интервале от V_z до $V_z + dV_z$ в рассматриваемом тонком слое газа, расположенном на высоте z ; $dn(V'_z)$ — аналогичная величина для тонкого слоя газа на высоте z' ; Sdz и Sdz' — объем каждого слоя.

Подставим выраженные с помощью формулы (6.1) величины $dn(V_z)$ и $dn(V'_z)$:

$$\varphi(V_z)n(z)dV_zdz = \varphi(V'_z)n(z')dV'_zdz', \quad (6.4)$$

где $n(z)$ и $n(z')$ — концентрация молекул газа на высоте z и z' соответственно.

Рассматривая перемещение молекул газа из одного горизонтального слоя в другой, мы пренебрегаем столкновениями молекул друг с другом, в результате которых изменяются как величина, так и направление скорости. Если скорость молекулы после столкновения изменилась и теперь не принадлежит интервалу от V_z до $V_z + dV_z$, среди множества других молекул обязательно найдется такая, которая в результате другого столкновения приобретет соответствующую скорость и окажется среди молекул рассматриваемой скоростной группы. Поскольку газ находится в равновесном состоянии, число молекул каждой скоростной группы в среднем не изменяется. Учитывая это, столкновениями молекул газа друг с другом можно пренебречь. Двигаясь как свободные, все молекулы с проекциями скорости от V_z до $V_z + dV_z$ из слоя толщиной dz с течением времени перейдут на некоторую другую высоту z' , заполнив слой толщиной dz' , и при этом будут иметь проекции скорости в интервале от V'_z до $V'_z + dV'_z$.

При движении частиц в поле силы тяжести горизонтальные проекции скорости V_x и V_y не меняются, а изменение проекции V_z определяется законом сохранения энергии:

$$\frac{mV_z^2}{2} + mgz = \frac{mV_z'^2}{2} + mgz'. \quad (6.5)$$

Вычислив дифференциалы от обеих частей этого равенства при фиксированных значениях z и z' , получим соотношение, связывающее скоростные интервалы dV_z и dV_z' :

$$V_z dV_z = V_z' dV_z'. \quad (6.6)$$

Промежуток времени dt пребывания молекулы газа в слое толщиной dz можно оценить, поделив dz на скорость V_z движения молекул этого слоя в вертикальном направлении: $dt = dz/V_z$. Среднее время пребывания молекул газа в слое толщиной dz на высоте z и в слое толщиной dz' на высоте z' должно быть одинаковым. В противном случае средняя концентрация молекул газа на каждой фиксированной высоте (z или z') изменялась бы с течением времени, что противоречит предположению о равновесии установившемся состоянии газа.

Условие равенства времен пребывания молекул в рассматриваемых слоях газа толщиной dz и dz' записывается в виде

$$\frac{dz}{V_z} = \frac{dz'}{V_z'}. \quad (6.7)$$

Перемножив (6.6) и (6.7) получим

$$dV_z dz = dV_z' dz'.$$

С учетом этого соотношения из (6.4) получим

$$\varphi(V_z) n(z) = \varphi(V_z') n(z'). \quad (6.8)$$

Вычислим концентрации $n(z)$ и $n(z')$ молекул газа на высоте z и z' с помощью формулы (5.4):

$$\begin{aligned} n(z) &= n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \\ n(z') &= n_0 \exp\left(-\frac{mgz'}{kT}\right) \end{aligned}$$

и подставим их в (6.8):

$$\varphi(V_z) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = \varphi(V_z') \exp\left(-\frac{mgz'}{kT}\right). \quad (6.9)$$

Величину mgz' выразим из равенства (6.5):

$$mgz' = \frac{mV_z^2}{2} - \frac{mV_z'^2}{2} + mgz,$$

подставим в (6.9) и после простых преобразований получим

$$\varphi(V_z) \exp \frac{mV_z^2}{2kT} = \varphi(V'_z) \exp \frac{mV'^2_z}{2kT}. \quad (6.10)$$

Два слоя газа, расположенных на высотах z и z' , были выбраны произвольно. Поэтому соотношение (6.10) выполняется для любых двух высот z и соответствующих им проекций скорости V_z и V'_z . Это возможно только при условии, что произведение $\varphi(V_z) \exp \frac{mV_z^2}{2kT}$ не зависит ни от z , ни от V_z , а равно некоторой константе, которую обозначим через A . Следовательно, функция $\varphi(V_z)$ имеет вид

$$\varphi(V_z) = A \exp \left(-\frac{mV_z^2}{2kT} \right). \quad (6.11)$$

Внешнее силовое поле (поле силы тяжести) в выводе полученного аналитического выражения играет вспомогательную роль, поэтому формула (6.11) не содержит ускорения свободного падения g . Следовательно, распределение молекул равновесного газа по значениям проекции скорости V_z и аналогичные распределения по проекциям V_x , V_y будут описываться формулой (6.11) и в отсутствие поля силы тяжести или любого другого внешнего силового поля.

Константу A в (6.11) найдем из условия нормировки функции $\varphi(V_z)$ (6.3):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(V_z) dV_z = \int_{-\infty}^{\infty} A \exp \left(-\frac{mV_z^2}{2kT} \right) dV_z = 1,$$

Вычислив интеграл, получим

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} A \exp \left(-\frac{mV_z^2}{2kT} \right) dV_z &= \\ &= A \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z \right)^2 \right] d \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z \right) = \\ &= A \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = A \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-1/2} \sqrt{\pi} = 1, \end{aligned}$$

В процессе преобразований была проведена замена переменной $x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z$ и использовано табличное значение интеграла $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$.

Отсюда находим константу A :

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}.$$

С учетом этого выражения функция распределения (6.11) будет иметь вид

$$\varphi(V_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right),$$

что совпадает с (6.2).

Средние значения проекции скорости и ее квадрата. Рассмотрим идеальный газ в равновесном состоянии при температуре T . Для определения среднего значения проекции скорости V_z все молекулы газа необходимо разделить на группы, в каждую из которых войдут молекулы с близкими друг другу значениями V_z . Пусть Δn_i — концентрация молекул одной из таких групп, значения проекций скорости V_z которых находятся в интервале от V_{zi} до $V_{zi} + \Delta V_{zi}$; n — полное число молекул в единице объема (концентрация).

Для расчета средней проекции $\langle V_z \rangle$ необходимо сложить значения V_z всех имеющихся в некотором объеме молекул и сумму разделить на общее число молекул в этом объеме. Расчет можно провести, в частности, для единицы объема газа:

$$\langle V_z \rangle = \frac{1}{n} \sum_i V_{zi} \Delta n_i.$$

Точное равенство имеет место, если устремить ширину интервала ΔV_{zi} к нулю, а число скоростных групп — соответственно к бесконечности, и заменить сумму интегралом с пределами интегрирования по V_z от $-\infty$ до $+\infty$ (при $i \rightarrow \infty$ V_{zi} перейдет в V_z , Δn_i — в dn):

$$\langle V_z \rangle = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_i V_{zi} \Delta n_i = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} V_z dn(V_z) = \int_{-\infty}^{\infty} V_z \frac{dn(V_z)}{n}.$$

В соответствии с (6.1) $\frac{dn(V_z)}{n} = \varphi(V_z) dV_z$. Тогда окончательное выражение для среднего значения проекции скорости V_z имеет вид

$$\langle V_z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V_z \varphi(V_z) dV_z. \quad (6.12)$$

Функция $\varphi(V_z)$ — четная (см. (6.2)), а произведение $V_z \varphi(V_z)$ — нечетная функция, поэтому интеграл в (6.12) и среднее значение проекции скорости V_z равны нулю.

Среднее значение квадрата проекции скорости V_z^2 найдем с помощью формулы, аналогичной (6.12):

$$\langle V_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V_z^2 \varphi(V_z) dV_z. \quad (6.13)$$

Вычисление интеграла дает:

$$\begin{aligned} \langle V_z^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} V_z^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mV_z^2/2kT} dV_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-3/2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z \right)^2 \exp \left[- \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z \right)^2 \right] d \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V_z \right) = \\ &= \frac{2kT}{m\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{2kT}{m\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{kT}{m}. \quad (6.14) \end{aligned}$$

Воспользуемся соотношениями (4.6) и (6.14) для вычисления среднего квадрата скорости молекул $\langle V^2 \rangle$:

$$\langle V^2 \rangle = 3\langle V_z^2 \rangle = \frac{3kT}{m}.$$

Это выражение совпадает с формулой (4.9), полученной с помощью основного уравнения кинетической теории газов.

§ 7. Распределение молекул по скоростям

Функция распределения молекул идеального газа по скоростям. Функция распределения молекул идеального газа по скоростям $f(V_x, V_y, V_z)$ по определению равна

$$f(V_x, V_y, V_z) = \frac{dn(V_x, V_y, V_z)}{ndV_x dV_y dV_z}, \quad (7.1)$$

где $dn(V_x, V_y, V_z)$ — концентрация молекул газа, проекции скорости которых V_x, V_y, V_z одновременно принадлежат соответственно интервалам $(V_x, V_x + dV_x)$, $(V_y, V_y + dV_y)$, $(V_z, V_z + dV_z)$; n — полное число молекул в единице объема (концентрация), dV_x, dV_y и dV_z — ширина скоростных интервалов.

Функция $f(V_x, V_y, V_z)$ позволяет определить число молекул идеального газа, у которых одновременно заданы все три проекции скорости. Поскольку вектор \mathbf{V} полностью определен своими тремя проекциями V_x, V_y, V_z , функция $f(V_x, V_y, V_z)$ характеризует распределение молекул по вектору скорости. Установим конкретный вид этой функции, используя функции распределения $\varphi(V_x)$, $\varphi(V_y)$, $\varphi(V_z)$ по проекциям скорости.

Среди n находящихся в единичном объеме молекул газа число $dn(V_x)$ молекул с заданным значением проекции V_x в соответствии с определением (6.1), записанным для функции $\varphi(V_x)$, равно:

$$dn(V_x) = n\varphi(V_x)dV_x.$$

Под заданным значением проекции V_x подразумевается следующее: V_x принадлежит интервалу $(V_x, V_x + dV_x)$. Аналогично с помощью определения (6.1), записанного для функции $\varphi(V_y)$, найдем, что среди $dn(V_x)$ молекул число молекул с проекцией V_y из заданного интервала $(V_y, V_y + dV_y)$ равно

$$dn(V_x, V_y) = dn(V_x)\varphi(V_y)dV_y = n\varphi(V_x)dV_x\varphi(V_y)dV_y.$$

Аналогично с помощью (6.1) найдем, что среди $dn(V_x, V_y)$ молекул число молекул, проекция скорости V_z которых находится в заданном интервале $(V_z, V_z + dV_z)$, равно:

$$dn(V_x, V_y, V_z) = dn(V_x, V_y)\varphi(V_z)dV_z = n\varphi(V_x)dV_x\varphi(V_y)dV_y\varphi(V_z)dV_z.$$

Из полученного равенства с учетом определения (7.1) следует:

$$f(V_x, V_y, V_z) = \frac{dn(V_x, V_y, V_z)}{ndV_xdV_ydV_z} = \varphi(V_x)\varphi(V_y)\varphi(V_z).$$

Аналитический вид функций $\varphi(V_x)$, $\varphi(V_y)$, $\varphi(V_z)$ определен выше (см. (6.2)). С учетом этого найдем $f(V_x, V_y, V_z)$:

$$\begin{aligned} f(V_x, V_y, V_z) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)}{2kT}\right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (7.2)$$

Функция распределения молекул идеального газа по значениям модуля скорости. Функция распределения молекул идеального газа по значениям модуля скорости $F(V)$ по определению равна:

$$F(V) = \frac{dn(V)}{ndV}, \quad (7.3)$$

где $dn(V)$ — концентрация молекул газа, обладающих модулем скорости в интервале $(V, V + dV)$, n — полное число молекул в единице объема (концентрация), dV — ширина рассматриваемого скоростного интервала.

Функция $F(V)$ имеет вид

$$F(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi V^2. \quad (7.4)$$

Вывод формулы (7.4) дается ниже.

График функции $F(V)$ (7.4) представлен на рис. 12. Отметим некоторые свойства этой функции (ср. свойства $\varphi(V_z)$, см. § 6).

1. Площадь dS фигуры, ограниченной интервалом шириной dV оси абсцисс, участком графика функции $F(V)$, соответствующим этому интервалу, и двумя отрезками прямых, параллельных оси ординат и проходящих через граничные точки интервала dV , равна отношению

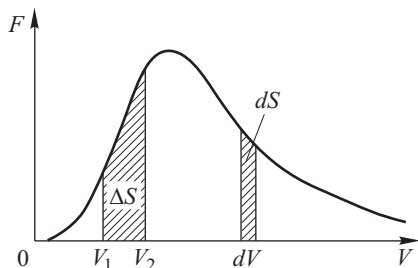


Рис. 12

числу молекул $\frac{dn(V)}{n}$, модуль скорости которых находится в интервале $(V, V + dV)$. Действительно, площадь описанной фигуры приблизительно равна площади прямоугольника шириной dV и высотой $F(V)$ и с учетом (7.3) выражается формулой:

$$dS = F(V) dV = \frac{dn(V)}{n}.$$

2. Площадь фигуры, ограниченной конечным интервалом (V_1, V_2) оси абсцисс, соответствующим этому интервалу участком графика функции $F(V)$ и отрезками двух параллельных оси ординат прямых, проходящих через граничные точки интервала, равна отношению числа молекул $\frac{\Delta n}{n}$, модули скорости которых принадлежат указанному интервалу (V_1, V_2) . Действительно, с учетом (7.3) площадь описанной фигуры равна:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} F(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dn(V)}{n} = \frac{\Delta n}{n}.$$

3. Площадь части координатной плоскости $V-F$, ограниченной осью абсцисс и графиком функции $F(V)$ на всей области ее определения, равна единице (иначе говоря, функция распределения (7.3) является нормированной). Рассчитаем эту площадь с учетом (7.3):

$$\Delta S = \int_{-\infty}^{\infty} F(V) dV = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(V)}{n} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dn(V) = \frac{n}{n} = 1,$$

что и требовалось доказать.

Выведем формулу (7.4).

Пусть задан фиксированный вектор скорости \mathbf{V}_i с компонентами V_{ix}, V_{iy}, V_{iz} . Согласно (7.1) и (7.2) отнесенное к единице объема число молекул $dn_i(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz})$, компоненты скорости которых V_x, V_y, V_z принадлежат соответственно интервалам $(V_{ix}, V_{ix} + dV_{ix})$, $(V_{iy}, V_{iy} + dV_{iy})$, $(V_{iz}, V_{iz} + dV_{iz})$, равно

$$\begin{aligned} dn_i(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz}) &= n f(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz}) dV_{ix} dV_{iy} dV_{iz} = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV_{ix} dV_{iy} dV_{iz}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Рассчитаем число молекул газа в единице объема, у которых значения модуля скорости близки к фиксированной величине V , а направление вектора \mathbf{V} — произвольное.

Чтобы найти отнесенное к единице объема число молекул $dn(V)$ с модулем скорости V , принадлежащим заданному интервалу от V до $V + dV$, необходимо просуммировать рассчитанные по формуле (7.5) величины $dn_i(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz})$ для всех таких молекул, векторы скорости \mathbf{V}_i которых удовлетворяют условию

$$\mathbf{V}_i^2 = V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2. \quad (7.6)$$

Выполнив суммирование величин $dn_i(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz})$ из (7.5) при условии (7.6), получим

$$\begin{aligned} dn(V) &= \sum_{\substack{i, \\ V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2}} dn_i(V_{ix}, V_{iy}, V_{iz}) = \\ &= \sum_{\substack{i, \\ V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2}} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV_{ix} dV_{iy} dV_{iz} = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \sum_{\substack{i, \\ V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2}} dV_{ix} dV_{iy} dV_{iz}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Формуле (7.7) можно дать наглядную геометрическую интерпретацию. Рассмотрим трехмерное пространство, по осям декартовой прямоугольной системы координат которого отложены значения проекций скорости молекул V_x, V_y, V_z (пространство скоростей). Каждой точке с координатами V_{ix}, V_{iy}, V_{iz} такого пространства соответствует вектор скорости \mathbf{V}_i , проведенный из начала системы координат в эту точку (рис. 13). Произведение $dV_{ix} dV_{iy} dV_{iz}$ равно объему бесконечно малого прямоугольного параллелепипеда с длиной ребер $dV_{ix}, dV_{iy}, dV_{iz}$ и одной из вершин, совпадающей с концом вектора \mathbf{V}_i (рис. 13). Объем

каждого такого параллелепипеда заполняют концы векторов скорости молекул \mathbf{V} , проекции которых V_x , V_y , V_z принадлежат интервалам $(V_{ix}, V_{ix} + dV_{ix})$, $(V_{iy}, V_{iy} + dV_{iy})$, $(V_{iz}, V_{iz} + dV_{iz})$. Все молекулы газа, модуль скорости которых находится в интервале от V до $V + dV$, обладают векторами скорости \mathbf{V} , концы которых в пространстве скоростей заполняют объем между двумя концентрическими сферами радиусов V и $V + dV$ с центром в начале координат (рис. 14). Будем называть описанный объем слоем радиуса V и толщины dV .

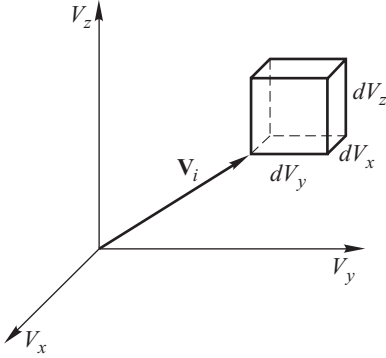


Рис. 13

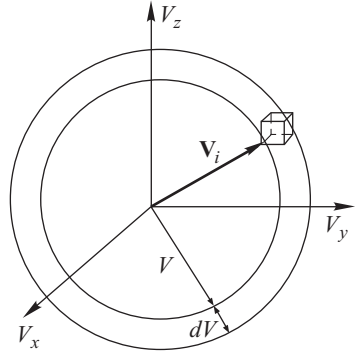


Рис. 14

В выражении (7.7) сумма $\sum_i dV_{ix}dV_{iy}dV_{iz}$, вычисленная при условии $V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2$, представляет собой сумму объемов всех элементарных параллелепипедов, заполняющих слой радиуса V и толщины dV (рис. 14). Объем этого слоя равен $4\pi V^2 dV$, поэтому

$$\sum_{V_{ix}^2 + V_{iy}^2 + V_{iz}^2 = V^2} dV_{ix}dV_{iy}dV_{iz} = 4\pi V^2 dV.$$

С учетом полученного равенства формула (7.7) будет иметь вид

$$dn(V) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi V^2 dV.$$

Отсюда найдем функцию $F(V)$:

$$F(V) = \frac{dn(V)}{ndV} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi V^2, \quad (7.8)$$

что совпадает с выражением (7.4).

Характерные тепловые скорости молекул. *Наивероятнейшей скоростью* $V_{\text{вер}}$ называется значение модуля скорости молекул идеального газа, при котором функция $F(V)$ достигает максимума (рис. 15). Величина $V_{\text{вер}}$ находится из условия равенства нулю производной по V функции $F(V)$ (7.4):

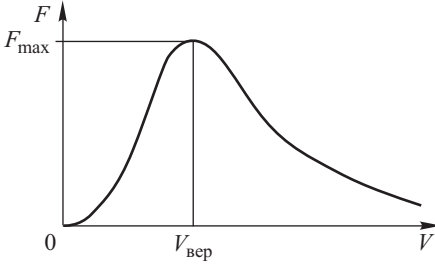


Рис. 15

$$\frac{dF(V)}{dV} = 0.$$

Отсюда

$$V_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (7.9)$$

Средней скоростью $V_{\text{ср}}$ молекул идеального газа называется вычисленное с помощью функции $F(V)$ среднее значение модуля скорости молекул:

$$\begin{aligned} V_{\text{ср}} = \langle V \rangle &= \int_0^{\infty} V F(V) dV = \int_0^{\infty} V \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi V^2 dV = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} V^3 \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \times \\ &\times \int_0^{\infty} \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right)^3 \exp \left[-\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right)^2 \right] d \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \cdot \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Итак, средняя скорость равна

$$V_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (7.11)$$

В преобразованиях была выполнена замена переменной по формуле $x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} V$ и использовано табличное значение интеграла $\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$.

Аналогично вычисляется *среднее квадратное значение скорости* молекул идеального газа:

$$\begin{aligned}
 \langle V^2 \rangle &= \int_0^\infty V^2 F(V) dV = \int_0^\infty V^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi V^2 dV = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^\infty V^4 \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \times \\
 &\quad \times \int_0^\infty \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right)^4 \exp \left[-\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right)^2 \right] d \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right) = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} d(\sqrt{x}),
 \end{aligned}$$

где проведена замена переменной по формуле:

$$x = \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} V \right)^2.$$

Интегрируя далее по частям, получим

$$\begin{aligned}
 \langle V^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} d(\sqrt{x}) = \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \int_0^\infty \frac{1}{2} x^{3/2} e^{-x} dx = \\
 &= - \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty x^{3/2} de^{-x} = \\
 &= - \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \cdot \frac{1}{2} \left[x^{3/2} e^{-x} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty e^{-x} d(x^{3/2}) \right] = \\
 &= - \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \cdot \frac{1}{2} \left[0 - \int_0^\infty e^{-y^2} d(y^3) \right],
 \end{aligned}$$

где $y = x^{1/2} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} V$.

Используя табличное значение интеграла $\int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}/4$, окончательно найдем среднее значение квадрата скорости молекул идеаль-

ного газа:

$$\begin{aligned}\langle V^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \frac{1}{2} \left(3 \int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy \right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \cdot \frac{1}{2} \left(3 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right) = \frac{3kT}{m}.\end{aligned}\quad (7.12)$$

Выражение (7.12) совпадает с выше полученной формулой (4.9).

Средней квадратичной скоростью $V_{\text{кв}}$ называется корень квадратный из среднего квадрата скорости молекул идеального газа:

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.\quad (7.13)$$

Соотношение между характерными тепловыми скоростями молекул идеального газа следующее (см. рис. 16):

$$V_{\text{вер}} < V_{\text{ср}} < V_{\text{кв}}.$$

Расчет дает, что $V_{\text{ср}} \approx 1,13V_{\text{вер}}$, $V_{\text{кв}} \approx 1,22V_{\text{вер}}$. Три скорости отличаются друг от друга численными множителями порядка единицы.

Каждая из этих скоростей может быть использована для оценки скорости теплового движения молекул.

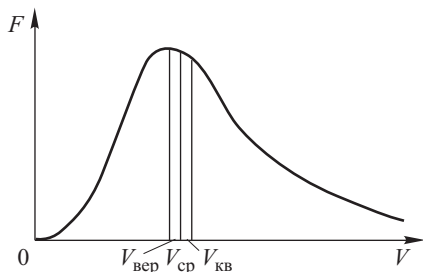


Рис. 16

Отметим, что все рассмотренные выше функции распределения $\varphi(V_z)$ (см. (6.2)), $f(V_x, V_y, V_z)$ (см. (7.2)), $F(V)$ (см. (7.4)) называются *функциями распределения Максвелла молекул идеального газа по скоростям* и выражают закон *распределения Максвелла молекул идеального газа по скоростям*.

Эти формулы применимы не только к газам, но и к жидкостям, и к твердым телам во всех случаях, когда можно пользоваться классическим способом описания движения.

Задачи

2.1. Пользуясь формулой Больцмана, найти среднюю потенциальную энергию $W_{\text{пот.ср}}$ молекулы газа в земной атмосфере, считая последнюю изотермической с температурой T , а поле тяжести однородным.

2.2. Внутри равномерно вращающейся центрифуги с радиусом 20 см находится газообразный кислород. Найти относительную раз-

ность плотностей газа у стенки и на оси, если центрифуга совершает 40 об/мин, а температура газа равна 300 К.

2.3. Найти отношение числа n_1 молекул водорода, скорости которых лежат в пределах от 3000 до 3010 м/с, к числу n_2 молекул, имеющих скорости в пределах от 1500 до 1510 м/с, если температура водорода 300 °С.

2.4. Вычислить с помощью функции $\varphi(V_z)$ число ν молекул газа, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой (например, площадкой стенки сосуда, в котором находится газ), если концентрация молекул n , температура газа T и масса каждой молекулы m .

2.5. Найти среднее число молекул идеального газа, компоненты скорости которых, параллельные некоторой оси, лежат в интервале от V_{\parallel} до $V_{\parallel} + dV_{\parallel}$, а абсолютные значения перпендикулярной составляющей скорости заключены между V_{\perp} и $V_{\perp} + dV_{\perp}$.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 8. Уравнение состояния термодинамической системы

Термодинамической системой называется любая совокупность рассматриваемых тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с другими телами. Система может состоять и из одного тела. Так, примером термодинамической системы может служить идеальный газ.

Термодинамическими параметрами (параметрами состояния) называются величины, характеризующие состояние системы. К термодинамическим параметрам относятся такие величины, как давление, объем, температура, плотность вещества, намагниченность, процентный состав смеси в химически неоднородном теле, упругие напряжения и т. п. Параметрами, полностью определяющими состояние физически однородной и изотропной системы, например, идеального газа, являются давление P , объем V и температура T . Такие системы называются *трехпараметрическими*.

Состояние термодинамической системы называется *равновесным*, если все ее параметры имеют определенные значения и остаются неизменными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях.

Рассмотрим в качестве примера идеальный газ в сосуде цилиндрической формы, отделенный от внешней среды подвижным поршнем. Стенки сосуда и поршень способны проводить тепло. Вначале поршень зафиксирован в некотором определенном положении, при этом во всех частях сосуда устанавливается одинаковое давление и одинаковая температура, которая равна температуре окружающей среды (рис. 17 а).

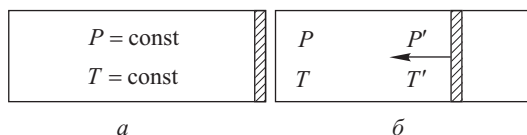


Рис. 17

Поскольку параметры газа — давление, температура, объем — имеют определенные значения и могут оставаться неизменными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях, состояние газа является равновесным.

Быстро вдвинем поршень внутрь сосуда, сжав газ. Время τ установления нового стационарного одинакового во всем сосуде давления

(*время релаксации*) определяется скоростью распространения в газовой среде волны сжатия (скоростью звука). Время τ можно оценить, разделив длину сосуда L на скорость звука $V_{\text{зв}}$ в газе:

$$\tau = \frac{L}{V_{\text{зв}}}.$$

Для значений $L \sim 1$ м и $V_{\text{зв}} \sim 500$ м/с $\tau = 0,002$ с.

В течение промежутка времени τ в прилегающей к поршню части сосуда давление P' и температура T' будут выше, чем в остальном объеме: $P' > P$, $T' > T$ (рис. 17 б). Это означает, что параметры газа не имеют определенных значений. До тех пор, пока не произойдет выравнивание давления и температуры газа по всему объему сосуда, состояние газа является *неравновесным*.

В термодинамике изучают закономерности всевозможных процессов — изотермического ($T = \text{const}$), изобарического ($P = \text{const}$), изохорического ($V = \text{const}$), адиабатических и политропических процессов (см. ниже) и т. д. *Процессом* называется переход термодинамической системы из одного состояния в другое, который сопровождается изменением хотя бы одного из параметров состояния.

Равновесным (квазиравновесным, квазистатическим) называется процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний термодинамической системы. Строго говоря, каждое состояние, в котором пребывает система при протекании такого процесса, хотя и бесконечно мало, но отличается от равновесного, иначе сам процесс был бы невозможен. Для осуществления равновесного процесса параметры внешней среды должны изменяться бесконечно медленно. Реальный процесс можно считать равновесным, если характерное время изменения внешних параметров (например, объема системы, температуры внешней среды) велико по сравнению с характерным временем установления равновесия в самой термодинамической системе — временем релаксации.

Равновесный процесс является *обратимым*. В понятие обратимости вкладывается следующее содержание. Всякий равновесный процесс над термодинамической системой может быть проведен в обратном направлении так, что при возвращении системы в исходное состояние во всех остальных телах не произойдет никаких изменений; в обратном процессе термодинамическая система побывает во всех тех состояниях, через которые она проходила в прямом процессе.

Всякое равновесное состояние термодинамической системы можно изобразить графически в виде точки на координатной плоскости, по осям которой отложены значения каких-либо двух параметров состояния, например, давления P и объема V или температуры T и объема V . В неравновесном состоянии параметры системы не имеют определенных значений. Поэтому неравновесное состояние изобразить в виде точки координатной плоскости нельзя.

Поскольку равновесный (обратимый) процесс представляет собой непрерывную последовательность равновесных состояний, он может быть графически представлен в виде непрерывной линии на координатной плоскости, каждая точка которой соответствует одному из состояний системы.

Неравновесные процессы условно принято изображать на координатной плоскости штриховыми линиями.

На рис. 18 показаны на плоскости V – P графики изотермического, изохорического и изобарического процессов с идеальным газом, которые называются соответственно изотермой, изохорой и изобарой, а

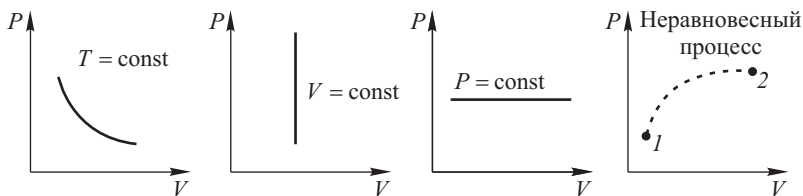


Рис. 18

также штриховой линией изображен неравновесный процесс перехода системы из некоторого равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2.

Уравнение состояния термодинамической системы. Из опыта известно, что для всех физически однородных и изотропных тел (термодинамических систем) в состоянии равновесия существует функциональная зависимость между объемом, давлением и температурой:

$$f(P, V, T) = 0, \quad (8.1)$$

вид которой определяется экспериментально. Уравнение (8.1), связывающее между собой параметры состояния термодинамической системы, называется *уравнением состояния*. Приведем примеры.

Уравнение состояния идеального газа называется уравнением Менделеева–Клапейрона и имеет следующий вид:

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где m — масса газа, M — его молярная масса, $R = 8,31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Свойства неидеальных газов описываются моделью так называемого газа Ван-дер-Ваальса (см. гл. V), уравнение состояния которого таково:

$$\left(P + \frac{a'}{V^2}\right) \left(P + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b') = \frac{m}{M}RT.$$

Здесь a' и b' — постоянные, значения которых для разных газов различны.

Термодинамическое тождество. Независимо от конкретного вида функции $f(P, V, T)$, связывающей в уравнении состояния параметры системы, можно установить соотношение между бесконечно малыми приращениями этих параметров.

Из уравнения $f(P, V, T) = 0$ выразим объем V системы как функцию давления P и температуры T :

$$V = V(P, T).$$

Возьмем дифференциалы от обеих частей:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \quad (8.2)$$

Полученное соотношение справедливо для любых бесконечно малых приращений давления dP и температуры dT . Допустим, что над термодинамической системой осуществляют процесс при постоянном объеме $V = \text{const}$. Тогда $dV = 0$ и из равенства (8.2) получим

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T (dP)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (dT)_V.$$

где индекс V означает, что объем постоянен.

Проведем несложные преобразования:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V &= -1. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Соотношение (8.3) справедливо для любой трехпараметрической термодинамической системы и называется *термодинамическим тождеством*.

Коэффициентом теплового расширения α называется относительное увеличение объема тела при его нагревании на 1°C при постоянном давлении:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (8.4)$$

где V_0 — объем тела при 0°C .

Термическим коэффициентом давления β называется относительное увеличение давления тела при его нагревании на 1°C при постоянном объеме:

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (8.5)$$

где P_0 — давление при 0°C .

Модулем всестороннего сжатия K вещества называется отношение бесконечно малого приращения давления к вызванному им относительному уменьшению объема вещества при постоянной температуре:

$$K = (\partial P)_T \div \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (8.6)$$

В силу тождества (8.3) между величинами α , β и K существует соотношение

$$\frac{V_0}{P_0 V} \frac{\alpha K}{\beta} = 1, \quad (8.7)$$

справедливость которого подтверждается опытом.

К трехпараметрическим системам, для которых справедливо соотношение (8.7), относятся не только идеальные и неидеальные газы, но и однородные изотропные жидкости. Так, например, для ртути при 0°C и давлении 10^5 Па $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} (\text{C}^\circ)^{-1}$, $\beta = 46 (\text{C}^\circ)^{-1}$, $K = 2,56 \cdot 10^5$ атм. Коэффициент β показывает, что при повышении температуры жидкости на 1°C для поддержания постоянного объема требуется увеличить давление в 46 раз по сравнению с нормальным атмосферным. Если давление постоянно и равно атмосферному, то при повышении температуры ртути на 1°C ее объем возрастает на величину порядка сотой доли процента, о чем свидетельствует значение коэффициента α . Для всех идеальных газов $\alpha = \beta = 1/273,15 (\text{C}^\circ)^{-1}$ (см. § 2).

§ 9. Работа, внутренняя энергия и теплота.

Первое начало термодинамики

Элементарная работа. Рассмотрим идеальный газ в закрытом поршнем цилиндрическом сосуде. Вычислим элементарную работу, совершаемую газом при его расширении. Сила F , с которой газ действует на поршень, равна:

$$F = PS,$$

где P — давление, S — площадь поршня. Пусть поршень переместился на небольшое расстояние dx так, что при этом давление газа и сила F практически не изменились (рис. 19). Элементарную работу δA

силы F , равную произведению силы на перемещение dx , можно выразить через давление газа и приращение dV его объема:

$$\delta A = Fdx = PSdx = PdV,$$

где $dV = Sdx$.

Элементарной работой газа называется величина

$$\delta A = PdV. \quad (9.1)$$

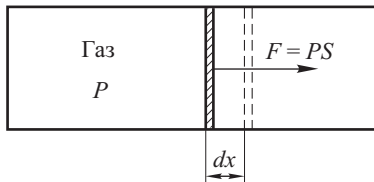


Рис. 19

Выражение (9.1) остается справедливым для элементарной работы произвольной физически однородной и изотропной термодинамической системы в равновесном процессе. Пусть объем V такой системы получил приращение dV , которое можно представить как сумму объемов dV_i расположенных вплотную друг к другу элементарных цилиндров, основаниями которых являются площадки на поверхности термодинамической системы в двух ее состояниях — до и после расширения (рис. 20). При расширении каждая такая площадка выполняет роль поршня в элементарном цилиндре и, согласно (9.1), совершает работу

$$\delta A_i = PdV_i.$$

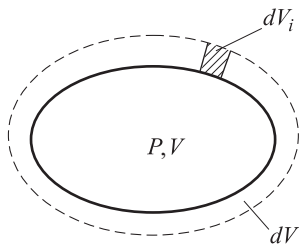


Рис. 20

Работа термодинамической системы δA равна сумме работ δA_i , вычисленных для каждого элементарного цилиндра:

$$\delta A = \sum_i PdV_i = P \sum_i dV_i = PdV. \quad (9.2)$$

Итак, элементарная работа термодинамической системы в равновесном процессе рассчитывается по формуле (9.2), где P — давление, dV — приращение объема системы.

Работа в конечном процессе. Работа A_{12} термодинамической системы в равновесном процессе перехода из начального состояния с объемом V_1 в конечное с объемом V_2 (работа в конечном процессе) вычисляется интегрированием равенства (9.2):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (9.3)$$

Графическое представление работы. Изобразим процесс перехода системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2, построив график зависимости $P(V)$ (рис. 21). Элементарная работа $\delta A = PdV$ численно равна площади прямоугольника с длинами сторон P и dV и приблизительно равна площади «элементарной криволинейной трапеции» — фигуры, ограниченной отрезком оси абсцисс длины dV , соответствующим этому отрезку участком графика функции $P(V)$ и проходящими через концы отрезка dV параллельными оси ординат прямыми (см. заштрихованную фигуру на рис. 21 а).

Рассчитываемая по формуле (9.3) работа системы в конечном процессе, когда объем изменяется от V_1 до V_2 , равна площади фигуры, ограниченной отрезком $[V_1, V_2]$ оси абсцисс, соответствующим этому отрезку участком графика функции $P(V)$ и проходящими через концы

отрезка $[V_1, V_2]$ параллельными оси ординат прямыми (см. заштрихованную фигуру на рис. 21 б).

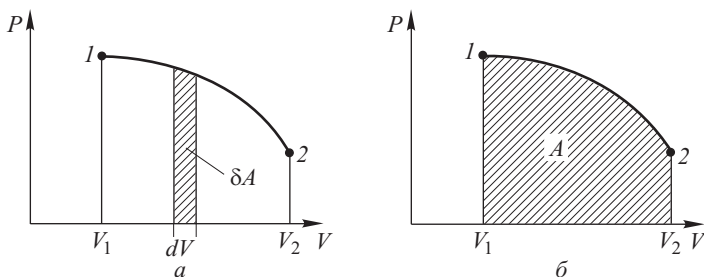


Рис. 21

Пусть термодинамическая система совершила круговой равновесный процесс, график которого $1-a-2-b-1$ показан на рис. 22. Когда объем увеличивается (участок $1-a-2$), совершаемая системой над внешними телами работа является положительной и численно равна площади фигуры $m1a2n$. Когда объем уменьшается

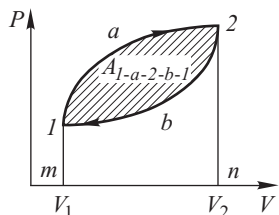


Рис. 22

Когда объем уменьшается (участок $2-b-1$), работа системы отрицательна и численно равна площади фигуры $n2b1m$, взятой со знаком минус. Полная работа $A_{1-a-2-b-1}$ системы в круговом процессе равна площади фигуры, ограниченной замкнутым контуром, $1-a-2-b-1$ и является положительной. Рассмотренный пример иллюстрирует общее правило, согласно которому работа A термодинамической системы в круговом процессе численно равна площади фигуры, ограниченной графиком этого процесса на плоскости $V-P$. Работа является положительной, если при совершении процесса обход графика осуществляется в направлении по часовой стрелке, и отрицательной в противном случае.

Работа термодинамической системы в равновесном процессе зависит от способа (пути), каким осуществляется переход системы из начального состояния в конечное, а не определяется параметрами этих состояний. На рис. 23 показаны в координатах P и V графики двух различных процессов перехода системы из состояния 1 в состояние 2, обозначенные $1-a-2$ и $1-b-2$. Очевидно, что работа системы в этих процессах, численно равная площади фигур $m1a2n$ и $m1b2n$, неодинакова:

$$A_{1-a-2} \neq A_{1-b-2}.$$

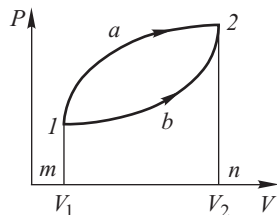
Учитывая зависимость работы от способа или пути перехода системы из начального состояния в конечное, говорят, что работа A

термодинамической системы *не является функцией состояния*. Соответственно, элементарная работа δA не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния P , V и T . Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, мы обозначаем элементарную работу символом δA , а не dA , как это было бы для полного дифференциала.

В случае равновесных процессов давление P термодинамической системы приблизительно равно давлению $P_{\text{внешн}}$, которое оказывает на систему внешняя среда:

$$P = P_{\text{внешн}}.$$

Рис. 23



Элементарная работа внешних сил над системой равна по абсолютной величине и противоположна по знаку работе δA самой системы:

$$\delta A_{\text{внешн}} = P_{\text{внешн}} dV = -PdV = -\delta A.$$

Аналогичное равенство имеет место для работы в конечном равновесном термодинамическом процессе:

$$A_{\text{внешн}} = -A, \quad (9.4)$$

где $A_{\text{внешн}}$ — работа над системой внешних сил, A — работа системы.

Работа идеального газа в изопроцессах. Вычислим работу идеального газа в так называемых *изопроцессах*.

Изохорический процесс ($V = \text{const}$). Так как в изохорическом процессе объем V газа постоянен ($dV = 0$), совершаемая газом работа равна нулю:

$$\delta A = PdV = 0.$$

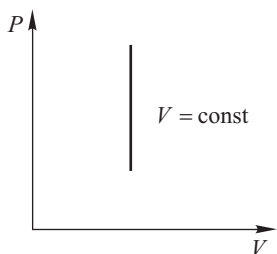


Рис. 24

График процесса в координатах P и V — отрезок прямой, параллельной оси ординат — показан на рис. 24.

Изобарический процесс ($P = \text{const}$). Пусть объем газа изменился от V_1 до V_2 . Вычислим совершенную газом работу (см. (9.3)):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1). \quad (9.5)$$

График изобарического процесса в координатах P и V изображен на рис. 25. Работа газа численно равна площади расположенного под графиком прямоугольника.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Вычислим работу одного моля идеального газа при изменении его объема от V_1 до V_2 по

формуле (9.3), подставив в подынтегральное выражение давление P из уравнения состояния $PV = RT$:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.6)$$

График изотермического процесса (*изотерма*) в координатах P и V изображен на рис. 26. Работа численно равна площади фигуры,

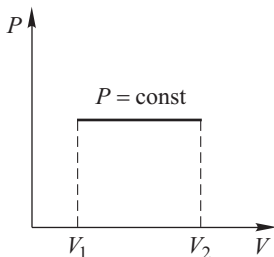


Рис. 25

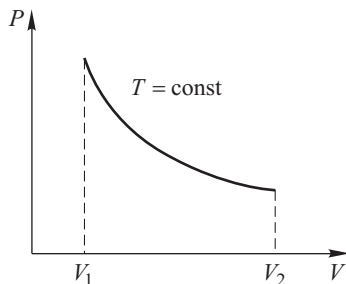


Рис. 26

ограниченной участком изотермы, осью абсцисс и параллельными оси ординат штриховыми прямыми.

Внутренняя энергия термодинамической системы. Внутренняя энергия U термодинамической системы равна сумме кинетической энергии внутреннего движения и потенциальной энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, атомов, электронов и т. д.). Такое определение соответствует представлениям молекулярно-кинетической теории о строении и свойствах вещества. Рассмотрим термодинамическое понятие внутренней энергии.

Если состояние заключенной в жесткую оболочку термодинамической системы не изменяется при нагревании или охлаждении тел, находящихся вне этой оболочки, и постоянных внешних параметрах (к таковым, в частности, относятся объем системы, наличие тех или иных силовых полей и их характеристики и т. д.), такая оболочка называется *адиабатической*. Изменить состояние системы, заключенной в адиабатическую оболочку, можно только путем изменения внешних параметров, в частности, изменяя объем системы, перемещая друг относительно друга ее составные части (например, механически перемешивая жидкость в теплоизолированном сосуде), а также воздействуя на систему извне электрическим или магнитным полем, и т. д. Система тел, заключенная в адиабатическую оболочку, называется *адиабатически изолированной*.

Как показывает опыт, *работа внешних сил над адиабатически изолированной системой при переходе системы из произвольного на-*

чального в произвольное конечное состояние не зависит от способа или пути, каким осуществляется переход, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Это утверждение принимается за постулат, который, по существу, равносильен первому началу термодинамики.

Одним из многочисленных подтверждающих этот постулат примеров служит классический опыт Джоуля по определению механического эквивалента теплоты. Вода в адиабатической оболочке (калориметре) переводилась из начального состояния с температурой T_1 в конечное с температурой T_2 путем совершения над ней механической работы — вращением погруженной в воду мешалки. Затрачиваемая работа не зависела от устройства мешалки и скорости ее вращения, то есть от способа перемешивания, а определялась только температурой воды в начальном и конечном состояниях.

Из опыта следует, что для двух произвольных состояний 1 и 2 термодинамической системы всегда возможен один из двух адиабатических переходов: либо переход из состояний 1 в состояние 2, либо обратный переход из состояния 2 в состояние 1. Так, в опытах Джоуля по определению механического эквивалента теплоты невозможно перевести воду в такое конечное состояние, температура которого ниже начальной температуры. Однако возможен обратный переход, сопровождаемый повышением температуры воды.

В термодинамике внутренняя энергия определяется следующим образом. Примем произвольное равновесное состояние термодинамической системы за нулевое, то есть будем считать, что внутренняя энергия системы в этом состоянии равна нулю. *Внутренней энергией системы* в каком-либо равновесном состоянии называется работа внешних сил по переводу системы любым адиабатическим путем из нулевого состояния в рассматриваемое состояние. Если такой перевод невозможен, внутренней энергией называется взятая с противоположным знаком работа внешних сил по переводу системы любым адиабатическим путем из рассматриваемого состояния в нулевое.

Обозначим нулевое состояние буквой O ; состояние, в котором внутренняя энергия подлежит определению, назовем состоянием I ; работу внешних сил по переводу системы из состояния O в состояние I обозначим через $A_{OI}^{\text{внешн}}$; работу внешних сил по переводу системы из состояния I в состояние O — через $A_{IO}^{\text{внешн}}$. Тогда в соответствии с определением внутренней энергии U системы в состоянии I равна:

$$U = A_{OI}^{\text{внешн}},$$

если переход $O \rightarrow I$ возможен, или:

$$U = -A_{IO}^{\text{внешн}},$$

если указанный переход невозможен.

Отметим свойства внутренней энергии.

1. Значение внутренней энергии U полностью определяется параметрами состояния термодинамической системы. В связи с этим говорят, что внутренняя энергия является функцией параметров состояния или *функцией состояния системы*: $U = U(P, V, T)$. (Напомним, что три параметра — давление P , объем V , температура T — полностью характеризуют состояние однородных и изотропных тел, в частности, идеального газа.) Действительно, внутренняя энергия определяется через работу над системой внешних сил в адиабатическом процессе, которая, в свою очередь, зависит только от параметров системы в нулевом (P_0, V_0, T_0) и рассматриваемом (P, V, T) состояниях. Нулевое состояние системы и соответствующие ему параметры (P_0, V_0, T_0) фиксированы, поэтому внутренняя энергия зависит только от P, V, T .

Так как $U = U(P, V, T)$, приращение dU в любом равновесном процессе является полным дифференциалом функции U .

Из уравнения состояния системы $f(P, V, T) = 0$ всегда можно выразить давление:

$$P = P(V, T)$$

и подставить в $U(P, V, T)$. Тогда внутренняя энергия будет зависеть только от двух параметров — объема и температуры:

$$U = U(V, T).$$

Хотя в результате подстановки аналитический вид функции потенциальной энергии изменится, мы сохранили ее прежнее обозначение $U(V, T)$.

Следовательно приращение dU внутренней энергии можно представить в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (9.7)$$

где $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ — частные производные функции двух переменных.

2. Работа внешних сил $A_{12}^{\text{внешн}}$ над адиабатически изолированной системой при ее переходе из произвольного начального состояния 1 в произвольное конечное состояние 2 равна приращению внутренней энергии системы:

$$A_{12}^{\text{внешн}} = U_2 - U_1,$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях. (Если переход 1–2 невозможен, то данное свойство имеет место для обратного перехода 2–1: $A_{21}^{\text{внешн}} = U_1 - U_2$.)

Для доказательства свойства 2 переведем систему из состояния 1 в состояние 2 так, чтобы она побывала в нулевом состоянии O . Работа внешних сил не зависит от способа перехода системы из начального в конечное состояние, поэтому

$$A_{12}^{\text{внешн}} = A_{1O}^{\text{внешн}} + A_{O2}^{\text{внешн}} = U_2 - U_1,$$

где по определению внутренней энергии $A_{1O}^{\text{внешн}} = -A_{O1}^{\text{внешн}} = -U_1$, $A_{O2}^{\text{внешн}} = U_2$. (Аналогичным способом легко проанализировать случаи, когда один из переходов $1-O$ или $O-2$ невозможен.)

3. Внутренняя энергия термодинамической системы определена с точностью до произвольной постоянной величины. Действительно, если заменить нулевое состояние O на O' , внутренняя энергия системы в произвольном состоянии I будет равна

$$U' = A_{O'1}^{\text{внешн}} = A_{O1}^{\text{внешн}} + A_{O'O}^{\text{внешн}} = U + C,$$

где работу внешних сил $A_{O'1}^{\text{внешн}}$ при переходе адиабатически изолированной системы из состояния O' в состояние I представили как сумму совершаемой внешними силами работы $A_{O1}^{\text{внешн}} = U$ при переходе системы из состояния O в состояние I и работы $A_{O'O}^{\text{внешн}} = C$ при переходе системы из состояния O' в O . Таким образом, в результате изменения нулевого состояния внутренняя энергия во всех состояниях системы изменится на одну и ту же величину C . Поскольку нулевое состояние выбирается произвольно, можно утверждать, что внутренняя энергия U определена с точностью до произвольной постоянной.

Неоднозначность внутренней энергии не может отразиться на результатах решения физических задач. Реальный смысл имеет не абсолютное значение энергии, а независимое от выбора нулевого состояния изменение энергии в различных процессах.

Теплообмен и количество теплоты. Теплообменом называется процесс передачи внутренней энергии от одного тела к другому, не сопровождаемый совершением макроскопической работы.

Количеством теплоты Q называется внутренняя энергия, полученная термодинамической системой путем теплообмена, то есть без совершения над системой макроскопической работы.

Первое начало термодинамики. Рассмотрим адиабатически изолированную составную систему, состоящую из двух разделенных теплопроводящей жесткой перегородкой систем I и II (рис. 27). Обозначим составную систему как $I + II$. Объем системы II поддерживается постоянным, над этой системой невозможно совершить макроскопическую работу. Объем системы I может меняться. Системы I и II способны обмениваться внутренней энергией.

Пусть в результате совершения над системой $I+II$ работы $A_{12}^{\text{внешн}}$ эта составная система перешла из произвольного состояния I в произвольное состояние 2. Тогда по свойству 2 внутренней энергии (см. выше)

$$A_{12}^{\text{внешн}} = U_2^{I+II} - U_1^{I+II} = U_2^I + U_2^{II} - U_1^I - U_1^{II},$$

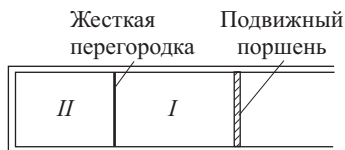


Рис. 27

где нижние индексы 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояния, а верхние индексы I , II и $I+II$ указывают, к какой системе относится соответствующая внутренняя энергия U . Мы воспользовались тем, что внутренняя энергия системы $I+II$ равна сумме внутренних энергий систем I и II . Отсюда получим

$$U_1^{II} - U_2^{II} = U_2^I - U_1^I - A_{12}^{\text{внешн}}.$$

Убыль $U_1^{II} - U_2^{II}$ внутренней энергии системы II , по определению, равна полученному системой I количеству теплоты Q .

Приращение $U_2^I - U_1^I$ внутренней энергии системы I обозначим через ΔU . Тогда получим

$$Q = \Delta U - A_{12}^{\text{внешн}}.$$

Это равенство является математическим выражением *первого начала термодинамики*. Оно подразумевает, что полученное термодинамической системой количество теплоты Q равно приращению ее внутренней энергии ΔU за вычетом работы над системой внешних сил $A_{12}^{\text{внешн}}$.

Если переход системы из состояния 1 в состояние 2 является равновесным, то $A_{12}^{\text{внешн}} = -A$, где A — работа системы I над внешними телами. В этом случае уравнение, выражающее первое начало термодинамики, имеет вид

$$Q = \Delta U + A. \quad (9.8)$$

Равенство (9.8) подразумевает, что полученное термодинамической системой в равновесном процессе количество теплоты Q идет на приращение ее внутренней энергии ΔU и совершение работы A над внешними телами.

Для бесконечно малого (элементарного) равновесного процесса уравнение (9.8) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV. \quad (9.9)$$

Выражения (9.8) и (9.9) представляют собой соответственно интегральную и дифференциальную формы записи *первого начала термодинамики* для равновесных процессов.

Работа A не является функцией состояния системы, элементарная работа δA не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния (см. текст к рис. 23). С учетом равенств (9.8) и (9.9) это же можно утверждать и в отношении величин Q и δQ . Количество теплоты, полученное системой в каком-нибудь процессе, зависит не только от ее начального и конечного состояний, но и от способа перехода системы из одного состояния в другое. Величина Q не является функцией состояния системы, а элементарная теплота δQ не является полным дифференциалом. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, используется обозначение δQ , а не dQ .

Первое начало является фундаментальным постулатом термодинамики, выражающим собой закон сохранения энергии. Оно устанавливает закон взаимопревращения теплоты, энергии и работы. За всю историю развития науки не обнаружено опытных фактов, которые противоречили бы этому постулату.

В системе СИ единицей работы A , внутренней энергии U и теплоты Q является джоуль (Дж). Иногда используется внесистемная единица количества теплоты калория (кал):

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}.$$

Одна калория приблизительно равна количеству теплоты, которое необходимо для изменения температуры 1 г воды от $19,5^\circ\text{C}$ до $20,5^\circ\text{C}$ при нормальном атмосферном давлении.

§ 10. Теплоемкость термодинамической системы. Закон Джоуля

Пусть телу сообщили бесконечно малое количество теплоты δQ , в результате чего его температура получила приращение dT . *Теплоемкостью C тела* называется отношение δQ к dT :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (10.1)$$

Теплоемкость тела численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы его температура получила приращение, равное одному кельвину.

Единица теплоемкости — джоуль на кельвин (Дж/К).

Удельной теплоемкостью называется теплоемкость единицы массы вещества:

$$C_{\text{уд}} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (10.2)$$

где m — масса тела. Единица удельной теплоемкости — Дж/(кг·К).

Молярная теплоемкость — теплоемкость вещества, взятого в количестве 1 моль:

$$C_{\text{мол}} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (10.3)$$

где ν — число моль вещества, содержащихся в теле. Единица молярной теплоемкости — Дж/(моль·К).

Если нагревание сопровождается изменением объема тела, в частности, расширением, часть полученной теплоты идет на совершение работы против внешних сил. Для повышения температуры тела на некоторую фиксированную величину ΔT в процессе, который сопровождается расширением и совершением работы над внешними телами, очевидно, требуется больше теплоты, чем при нагревании тела на такую же величину ΔT , но в условиях, когда объем поддерживается

постоянным. Следовательно, величина теплоемкости зависит от условий, в которых протекает термодинамический процесс, в частности, от того, поддерживается или нет постоянным объем тела.

Воспользовавшись первым началом термодинамики в форме (9.8), теплоемкость C тела можно представить в виде

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT}.$$

Отсюда следует, что теплоемкость C зависит от величины δA . Поскольку элементарная работа δA не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния, теплоемкость C не является функцией параметров состояния тела. Величина C зависит от особенностей осуществляемого над телом процесса и является его характеристикой.

Если хотят указать, что речь идет о теплоемкости тела (удельной или молярной теплоемкости вещества) в процессе, протекающем при постоянном давлении, к символу теплоемкости добавляют нижний индекс P :

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P; \quad (10.4)$$

Для обозначения теплоемкости в процессе при постоянном объеме используют нижний индекс V :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V. \quad (10.5)$$

Теплоемкость термодинамической системы в произвольном процессе. Рассмотрим трехпараметрическую термодинамическую систему, например, газ или однородную жидкость, состояние которой полностью определяется тремя параметрами — давлением P , объемом V , температурой T . Приращение в произвольном равновесном процессе внутренней энергии U системы как функции температуры T и объема V , можно представить в следующем виде (см. (9.7)):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Элементарная работа в равновесном процессе равна

$$\delta A = PdV.$$

Найдем теплоемкость C . Исходя из определения (10.1) и с учетом приведенных формул для dU и δA , получим

$$\begin{aligned} C = \frac{\delta Q}{dT} &= \frac{dU + \delta A}{dT} = \frac{dU + PdV}{dT} = \\ &= \frac{1}{dT} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right] = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}. \quad (10.6) \end{aligned}$$

Правая часть равенства (10.6) представляет собой выражение для *теплоемкости тела (термодинамической системы) в произвольном равновесном процессе*. Чтобы воспользоваться (10.6) для вычисления теплоемкости конкретного процесса, необходимо знать зависимость внутренней энергии U термодинамической системы от объема V и температуры T , а также учитывая характер процесса вычислить производную dV/dT .

Теплоемкость тела C может принимать, вообще говоря, любые значения в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. В изотермическом процессе $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$, поэтому, согласно (10.1), $C = +\infty$ или $C = -\infty$. В адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, поэтому, согласно (10.1), $C = 0$ (см. § 11).

Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля. В опытах Джоуля (1818–1889) и В. Томсона (лорда Кельвина (1824–1907)) в 1852–1862 гг. было установлено, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от одного параметра — температуры и не зависит от объема:

$$U = U(T). \quad (10.7)$$

Этот опытный факт получил название *закона Джоуля*.

Отсутствие зависимости внутренней энергии от объема свидетельствует о том, что молекулы идеального газа практически не взаимодействуют друг с другом. Действительно, при наличии между молекулами заметных сил притяжения энергия их взаимодействия (потенциальная энергия) должна зависеть от среднего межмолекулярного расстояния, которое меняется с изменением объема газа. Соответственно внутренняя энергия газа должна меняться при изменении объема. Поскольку такая зависимость не наблюдается, можно сделать вывод, что энергия межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо мала.

В соответствии с (10.6) и с учетом (10.7) выражение для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе имеет следующий вид:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}, \quad (10.8)$$

где было учтено, что частная производная внутренней энергии по объему равна нулю, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, а частная производная внутренней энергии по температуре равна соответствующей полной производной, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$.

Из (10.8) при условии $V = \text{const}$ получаем выражение для молярной теплоемкости идеального газа в процессе при постоянном объеме C_V (см. 10.3):

$$C_V = \left(\frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{const}} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} \Big|_{V=\text{const}} \right) = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT}, \quad (10.9)$$

где ν — количество вещества (моль).

Опыт показывает, что величина C_V в широком температурном интервале остается практически постоянной. Это имеет место для таких газов, как водород, азот, кислород, гелий, аргон, неон и др. Если пренебречь зависимостью C_V от температуры, из (10.9) получим формулу для *внутренней энергии идеального газа*:

$$U = \nu \int C_V dT = \nu C_V T. \quad (10.10)$$

Уравнение Майера. Определим связь между молярными теплоемкостями C_P и C_V идеального газа в процессах при постоянном давлении и при постоянном объеме. Из соотношения (10.8) получаем:

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=\text{const}} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} \right)_{P=\text{const}} = \\ &= \frac{1}{\nu} \frac{d(\nu C_V T)}{dT} + \frac{P}{\nu} \frac{d(\nu RT/P)}{dT} \bigg|_{P=\text{const}} = \frac{1}{\nu} \nu C_V + \frac{P}{\nu} \frac{\nu R}{P} = C_V + R. \end{aligned}$$

Здесь внутренняя энергия идеального газа была представлена в виде $U = \nu C_V T$ (см. (10.10)), объем $V = \nu RT/P$ выражен через температуру T и давление P из уравнения состояния идеального газа.

Полученное равенство устанавливает связь между молярными теплоемкостями C_P и C_V идеального газа и называется *уравнением Майера* (1814–1878):

$$C_P = C_V + R, \quad (10.11)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Из уравнения (10.11) видно, что $C_P > C_V$. Как уже упоминалось (см. текст, предшествующий формулам (10.4), (10.5)), различие теплоемкостей обусловлено тем, что в процессе нагревания при постоянном давлении газ расширяется, и часть полученной им теплоты затрачивается на совершение работы против сил внешнего давления, а в процессе при постоянном объеме макроскопическая работа не совершается.

Отношение молярных теплоемкостей C_P и C_V газа называется *адиабатической постоянной* и обозначается буквой γ :

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma. \quad (10.12)$$

Из уравнений (10.11) и (10.12) выразим C_P и C_V через R и γ :

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{R}{\gamma - 1}, \\ C_P &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

§ 11. Адиабатический процесс

Адиабатическим называется процесс, в котором термодинамическая система не обменивается теплотой с окружающими телами:

$$\delta Q = 0.$$

Получим уравнение, связывающее параметры идеального газа в равновесном адиабатическом процессе.

Пусть количество вещества составляет один моль (вид уравнения процесса не зависит от количества вещества). Воспользуемся первым началом термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A = C_V dT + P dV = 0, \quad (11.1)$$

где $U = C_V T$ — внутренняя энергия газа (см. (10.10) при $\nu = 1$), C_V — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, $dU = C_V dT$ — приращение внутренней энергии. Из уравнения состояния $PV = RT$ выразим давление P через объем V и температуру T :

$$P = \frac{RT}{V}.$$

Заменим в этом равенстве универсальную газовую постоянную R на разность молярных теплоемкостей $R = C_P - C_V$ (см. (10.11)):

$$P = \frac{(C_P - C_V) T}{V},$$

и подставим P в (11.1):

$$C_V dT + \frac{(C_P - C_V) T}{V} dV = 0.$$

После простых преобразований и интегрирования получим уравнение адиабатического процесса в переменных T и V :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} &= 0, \\ TV^{(C_P - C_V)/C_V} &= \text{const}, \\ TV^{\gamma-1} &= \text{const}, \end{aligned} \quad (11.2)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ — адиабатическая постоянная.

Перейдем в (11.2) от переменных T и V к переменным P и V , выразив из уравнения состояния идеального газа температуру $T = PV/R$ и подставив ее в (11.2):

$$PV^{\gamma} = \text{const}. \quad (11.3)$$

Это так называемое *уравнение Пуассона*.

Аналогичным способом из (11.3) можно получить уравнение адиабатического процесса в переменных P и T :

$$P^{\gamma-1} T^{\gamma} = \text{const}. \quad (11.4)$$

На рис. 28 в координатах P и V показан график равновесного адиабатического процесса (*адиабата*), построенный в соответствии с уравнением (11.3). Для сравнения на том же рисунке изображена изотерма. Поскольку $\gamma > 1$, график зависимости давления P от объема V

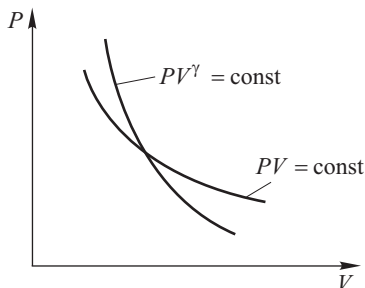


Рис. 28

в изотермическом процессе более пологий, чем в адиабатическом процессе (ср. соответствующие уравнения $PV = \text{const}$ и $PV^\gamma = \text{const}$).

Как упоминалось выше, теплоемкость адиабатического процесса равна нулю:

$$C_{\text{ад}} = \frac{\delta Q}{dT} = 0,$$

поскольку $\delta Q = 0$, $dT \neq 0$.

Для вычисления работы идеального газа в адиабатическом процессе достаточно знать его начальную T_1 и конечную T_2 температуры. Действительно, исходя из первого начала термодинамики и определения адиабатического процесса, получим

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + \delta A = 0, \\ \delta A &= -dU.\end{aligned}$$

Отсюда:

$$A_{12} = -\Delta U = U_1 - U_2 = \nu C_V(T_1 - T_2),$$

где A_{12} — работа газа при переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2, $U_1 = \nu C_V T_1$ и $U_2 = \nu C_V T_2$ — внутренняя энергия газа в начальном и конечном состояниях соответственно.

§ 12. Политропический процесс

Политропическим называется процесс, в котором теплоемкость C термодинамической системы постоянна:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \text{const.} \quad (12.1)$$

Показателем политропы называется величина n , равная

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}, \quad (12.2)$$

где C — молярная теплоемкость системы в политропическом процессе, C_P и C_V — ее молярная теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Выведем уравнение политропического процесса с идеальным газом. Поскольку вид уравнения не зависит от количества вещества, рассмотрим газ в количестве одного моля.

Подставим в равенство, выражающее первое начало термодинамики,

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

следующие величины:

элементарное количество теплоты δQ из (12.1):

$$\delta Q = C dT;$$

приращение внутренней энергии dU из (10.9) при условии $\nu = 1$ моль:

$$dU = C_V dT;$$

элементарную работу газа над внешними телами

$$\delta A = P dV.$$

В результате получим

$$C dT = C_V dT + P dV. \quad (12.3)$$

Давление P выразим из уравнения состояния идеального газа ($P = RT/V$), и заменим универсальную газовую постоянную R разностью $C_P - C_V$ в соответствии с уравнением Майера (10.11):

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(C_P - C_V)T}{V}.$$

Подставим полученное выражение в (12.3) и выполним простые преобразования при условии $C \neq C_V$:

$$\begin{aligned} C dT &= C_V dT + \frac{(C_P - C_V)T}{V} dV, \\ \frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} &= 0, \\ \frac{dT}{T} + (n - 1) \frac{dV}{V} &= 0. \end{aligned} \quad (12.4)$$

$$\text{Здесь } n - 1 = \frac{C - C_P}{C - C_V} - 1 = \frac{C_V - C_P}{C_V - C} = \frac{C_P - C_V}{C - C_V}.$$

Интегрирование равенства (12.4) дает *уравнение политропического процесса* в переменных T и V :

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (12.5)$$

Исключив температуру T с помощью уравнения состояния $PV = RT$, запишем *уравнение политропического процесса* в переменных P и V :

$$PV^n = \text{const}. \quad (12.6)$$

Уравнения (12.5) и (12.6) получены при условии $C \neq C_V$, которое предполагает, что рассматриваемый процесс не является изохорическим. Поскольку теплоемкость C_V изохорического процесса с идеальным газом — величина постоянная (см. текст, предшествующий фор-

муле (10.10)), этот процесс, согласно определению, политропический. Уравнение изохорического политропического процесса:

$$V = \text{const},$$

или:

$$\frac{P}{T} = \text{const}.$$

При $C = C_V$ знаменатель выражения (12.2), которое служит определением показателя политропы n , обращается в нуль. Поэтому величину n для изохорического политропического процесса формально можно считать равной бесконечности ($\pm\infty$).

Изобарический, изотермический и адиабатический процессы с идеальным газом также относятся к политропическим. Теплоемкость C_P изобарического процесса — постоянная величина: $C_P = C_V + R = \text{const}$. Теплоемкость изотермического процесса формально можно считать равной бесконечности и постоянной ($C = \delta Q/dT$, где $dT = 0$, поэтому $C = \pm\infty$). Теплоемкость адиабатического процесса равна нулю и, следовательно, постоянна (см. § 11).

Выразим из равенства (12.2) теплоемкость C политропического процесса как функцию показателя политропы n :

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1}. \quad (12.7)$$

График этой функции показан на рис. 29.

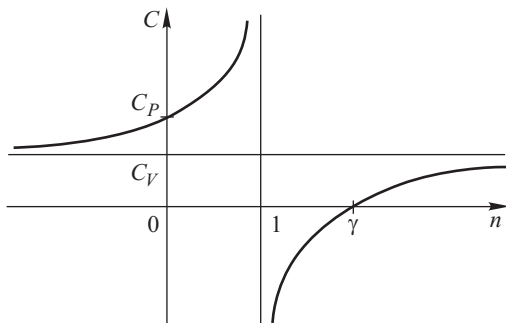


Рис. 29

При стремлении n к $+\infty$ или $-\infty$ теплоемкость C приближается к величине C_V (изохорический процесс).

При $n = 1$ теплоемкость C стремится к $+\infty$ или $-\infty$ (изотермический процесс).

При $n = 0$ величина $C = C_P$ (изобарический процесс).

При $n = C_P/C_V = \gamma$, где γ — адиабатическая постоянная, $C = 0$ (адиабатический процесс).

Как следует из выражения (12.7) (см. также график функции $C(n)$ на рис. 29), если $1 < n < \gamma$, то теплоемкость C политропического процесса отрицательная. Так как $n = 1$ соответствует изотермическому процессу, а $n = \gamma$ — адиабатическому процессу, на координатной плоскости V – P , графики политропических процессов (политропы), для которых $1 < n < \gamma$ и теплоемкость C отрицательная, занимают промежуточное положение между изотермой и адиабатой (см. заштрихованную область на рис. 30).

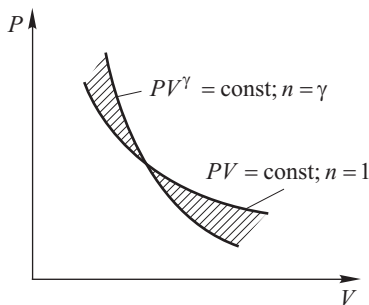


Рис. 30

§ 13. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы. Теплоемкости газов

В § 9, 10 дано термодинамическое определение внутренней энергии и получено выражение (10.10) для внутренней энергии U идеального газа через его молярную теплоемкость C_V . При этом теплоемкость идеального газа полагается постоянной, на зависящей от объема и температуры величиной, что не является прямым следствием постулатов термодинамики, а устанавливается с привлечением опытных данных. Например, отсутствие зависимости величины C_V от объема газа V является следствием экспериментально установленного закона Джоуля (10.7), согласно которому внутренняя энергия U идеального газа является функцией только температуры: $U = U(T)$. Действительно, в этом случае

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{const}} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU(T) + p dV}{dT} \right)_{V=\text{const}} = \frac{1}{\nu} \frac{dU(T)}{dT} = C_V(T).$$

Независимость внутренней энергии U и теплоемкости C_V идеального газа от объема можно доказать и без использования закона Джоуля, опираясь только на методы формальной термодинамики и уравнение состояния идеального газа, которое, в свою очередь, получено из опыта (см. § 19).

Прямые экспериментальные данные свидетельствуют также и о том, что величина C_V для идеальных газов практически не зависит от температуры в довольно широком температурном интервале.

В данном параграфе получим выражения для внутренней энергии идеального газа U и его теплоемкости, основываясь на представлениях молекулярно-кинетической теории.

Внутренняя энергия газа представляет собой сумму кинетической энергии движения молекул и потенциальной энергии их взаимодей-

ствия. В идеальных газах молекулярные силы пренебрежимо малы, и взаимной потенциальной энергией молекул можно пренебречь. Внутренняя энергия идеального газа равна суммарной кинетической энергии всех его молекул:

$$U = \nu N_A \langle E \rangle.$$

где ν — количество вещества (моль), N_A — число Авогадро (число молекул в одном моле газа), $\langle E \rangle$ — средняя кинетическая энергия одной молекулы.

Определим величину $\langle E \rangle$ с помощью *теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы*.

Теорема о равнораспределении. *На каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа. На каждую колебательную степень свободы приходится в среднем полная механическая энергия kT .*

Теорема доказывается методами статистической физики, что выходит за рамки данного курса. Приведем лишь некоторые соображения, которые можно рассматривать в качестве ее обоснования.

Рассматривая совместно с уравнением состояния идеального газа $P = nkT$ основное уравнение кинетической теории газов $P = \frac{1}{3}nm\langle V^2 \rangle$ (см. (4.7)), где P — давление, n — концентрация молекул, m — масса одной молекулы, $\langle V^2 \rangle$ — средний квадрат скорости теплового движения молекул, можно определить величину $\langle V^2 \rangle$, а также среднее значение кинетической энергии $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ поступательного движения молекул:

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= 3 \frac{kT}{m}, \\ \langle E_{\text{пост}} \rangle &= \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2} kT. \end{aligned}$$

Число поступательных степеней свободы молекулы равно трем. Благодаря хаотическому характеру теплового движения не существует какого-либо выделенного, преимущественного направления движения, и на каждую поступательную степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная одной трети $\langle E_{\text{пост}} \rangle$: $\frac{1}{3} \langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{1}{2} kT$, что соответствует утверждению теоремы о равнораспределении энергии.

Формализовать приведенные рассуждения можно следующим образом. Квадрат скорости молекулы равен

$$V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2,$$

где V_x , V_y , V_z — проекции скорости на оси x , y , z декартовой системы координат. Усредним обе части равенства по всем молекулам газа:

$$\langle V^2 \rangle = \langle V_x^2 \rangle + \langle V_y^2 \rangle + \langle V_z^2 \rangle.$$

Вследствие хаотичности теплового движения средние значения квадратов всех проекций скорости одинаковы и составляют одну треть среднего квадрата скорости молекулы $\langle V^2 \rangle$:

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle.$$

Тогда кинетическая энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы молекулы, одинакова для всех степеней свободы и равна:

$$\left\langle \frac{mV_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT,$$

что и требовалось доказать.

При столкновениях молекул друг с другом энергия поступательного движения может переходить в энергию вращательного движения молекул и колебательного движения атомов внутри молекулы и обратно. Таким образом, поступательные, колебательные и вращательные степени свободы не изолированы друг от друга, между ними происходит обмен энергией. Можно провести следующую аналогию. Кинетическая энергия перераспределяется по всем степеням свободы молекулы подобно тому, как жидкость заполняет сообщающиеся сосуды: во всех сосудах уровень жидкости устанавливается на одинаковой высоте. Аналогично, приходящаяся в среднем на одну поступательную, колебательную или вращательную степень свободы молекулы кинетическая энергия должна быть одинаковой ($\frac{1}{2}kT$).

Каждая колебательная степень свободы молекулы характеризуется наличием не только кинетической энергии, но и потенциальной энергии взаимодействия атомов. Средние значения кинетической и потенциальной энергии тела при гармонических колебаниях равны друг другу и составляют половину от полной механической энергии (см. кн. 1 «Механика», § 42). Если на одну степень свободы приходится средняя кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$, то полная механическая энергия колебательной степени свободы должна быть вдвое больше, то есть kT .

Отметим, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, не зависит от характеристик молекулы, в частности, ее массы, момента инерции и т. д., а определяется только температурой газа T . Это означает, что в смеси различных газов в состоянии равновесия молекулы разной массы обладают одинаковой кинетической энергией в расчете на одну степень свободы.

Внутренняя энергия идеального газа. Воспользуемся теоремой о равномерном распределении для вычисления внутренней энергии идеального газа. Пусть число поступательных степеней свободы молекулы равно $n_{\text{пост}}$, вращательных — $n_{\text{вращ}}$, колебательных — $n_{\text{кол}}$. Обозначим бук-

вой i сумму числа поступательных и вращательных степеней свободы и удвоенного числа колебательных степеней свободы:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}}. \quad (13.1)$$

Тогда средняя энергия теплового движения молекулы идеального газа $\langle E \rangle$ равна

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k T i. \quad (13.2)$$

Внутренняя энергия U_m одного моля идеального газа составляет величину:

$$U_m = N_A \langle E \rangle = N_A \cdot \frac{1}{2} k T i = \frac{i}{2} R T, \quad (13.3)$$

где N_A — число Авогадро, $N_A k = R$.

Из (13.3) видно, что внутренняя энергия идеального газа, рассчитанная в соответствии представлениями молекулярно-кинетической теории, не зависит от объема газа, а определяется только его температурой T . Этот результат полностью соответствует модели идеального газа как системы невзаимодействующих друг с другом частиц.

Воспользовавшись выражением (10.6) при условии $V = \text{const}$ и формулой (13.3), вычислим молярную теплоемкость C_V идеального газа при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (13.4)$$

Молярная теплоемкость C_P идеального газа при постоянном давлении в соответствии с уравнением Майера (10.11) составит величину:

$$C_P = C_V + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (13.5)$$

С помощью (13.4) и (13.5) выразим адиабатическую постоянную γ через число i :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (13.6)$$

Классическая теория теплоемкости газов. Применим формулы (13.3)–(13.6) для расчета внутренней энергии, молярных теплоемкостей и адиабатической постоянной одноатомных, двухатомных и многоатомных идеальных газов.

1. *Одноатомный газ.* Число поступательных степеней свободы равно трем: $n_{\text{пост}} = 3$; вращательные и колебательные степени свободы отсутствуют: $n_{\text{вращ}} = n_{\text{кол}} = 0$; тогда

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}} = 3.$$

Внутренняя энергия одного моля одноатомного идеального газа

$$U_m = \frac{i}{2} R T = \frac{3}{2} R T.$$

Молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V :

$$C_V = \frac{i}{2}R = \frac{3}{2}R.$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении C_P :

$$C_P = \frac{i+2}{2}R = \frac{5}{2}R.$$

Адиабатическая постоянная γ :

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{5}{3} \approx 1,667.$$

Сопоставив вычисленное значение $\gamma = 1,667$ с экспериментальными данными, представленными в табл. 12.1, убеждаемся в том, что для одноатомных газов имеется достаточно хорошее согласие между теорией и опытом.

Т а б л и ц а 12.1

**Адиабатические постоянные некоторых одноатомных газов,
полученные опытным путем**

Газ, химическая формула	Температура, К	Адиабатическая постоянная γ
Пары ртути, Hg	527	1,666
Гелий, He	290	1,660
Гелий, He	93	1,613
Неон, Ne	292	1,640
Аргон, Ar	288	1,650
Аргон, Ar	98	1,690

2. *Двухатомный газ из жестких молекул.* Рассмотрим газ, молекулы которого состоят из двух атомов, причем расстояние между центрами атомов в процессе движения молекулы остается неизменным. Это означает, что внутреннее колебательное движение атомов в молекуле отсутствует. При этом говорят, что колебательные степени свободы молекулы не возбуждены. Таким образом, рассматриваемая молекула напоминает гантель фиксированной длины (рис. 31).

Число поступательных степеней свободы жесткой двухатомной молекулы равно трем: $n_{\text{пост}} = 3$; поскольку положение молекулы в пространстве изменяется только при ее вращении вокруг двух координатных осей x и z (см. рис. 31), число вращательных степеней свободы равно двум: $n_{\text{вращ}} = 2$; колебательные степени свободы не возбуждены: $n_{\text{кол}} = 0$. Вычислим по формулам

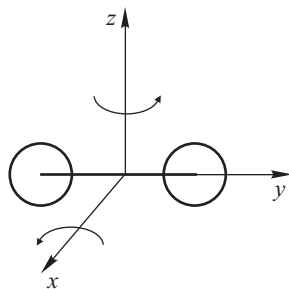


Рис. 31

(13.1), (13.3)—(13.6) соответственно число i , внутреннюю энергию U_m , теплоемкости C_V и C_P и адиабатическую постоянную γ двухатомного идеального газа:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}} = 5,$$

$$U_m = \frac{i}{2}RT = \frac{5}{2}RT,$$

$$C_V = \frac{i}{2}R = \frac{5}{2}R,$$

$$C_P = \frac{i+2}{2}R = \frac{7}{2}R,$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Для некоторых двухатомных газов сравним расчетное значение адиабатической постоянной $\gamma = 1,4$ с опытными данными, которые представлены в табл. 12.2.

Т а б л и ц а 12.2

**Адиабатические постоянные некоторых двухатомных газов,
полученные опытным путем**

Газ, химическая формула	Температура, К	Адиабатическая постоянная γ
Водород, H_2	280	1,407
Азот, N_2	293	1,398
Азот, N_2	92	1,419
Кислород, O_2	293	1,398
Кислород, O_2	197	1,411
Кислород, O_2	92	1,404

Как следует из таблицы, в широком температурном интервале имеется достаточно хорошее согласие опыта и теории при вычислении величины γ .

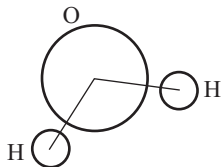


Рис. 32

3. Многоатомные жесткие молекулы.

Рассмотрим многоатомную молекулу, в которой центры атомов не лежат на одной прямой, например, молекулу воды (рис. 32). Будем считать, что расположение атомов в молекуле в процессе ее движения не изменяется, то есть молекула является жесткой, колебательные степени свободы не возбуждены. Для такой молекулы число поступательных степеней свободы равно трем: $n_{\text{пост}} = 3$; число вращательных степеней свободы равно трем: $n_{\text{вращ}} = 3$;

колебательные степени свободы не возбуждены: $n_{\text{кол}} = 0$. Расчет по формулам (13.1), (13.3)–(13.6) дает:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}} = 6,$$

$$U_{\text{м}} = \frac{i}{2}RT = 3RT,$$

$$C_V = \frac{i}{2}R = 3R,$$

$$C_P = \frac{i+2}{2}R = 4R,$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{4}{3} = 1,333.$$

Полученные опытным путем адиабатические постоянные некоторых многоатомных газов представлены в табл. 12.3.

Т а б л и ц а 12.3

Адиабатические постоянные некоторых многоатомных газов, полученные опытным путем

Газ, химическая формула	Температура, К	Адиабатическая постоянная γ
Метан, CH_4	292	1,320
Серный ангидрид, SO_3	292	1,260

Сравнение данных табл. 12.3 с расчетной величиной $\gamma = 1,333$ показывает, что приближенное согласие теории и опыта имеется и для многоатомных газов.

Недостатки классической теории теплоемкости газов. Согласно классической теории теплоемкости газов, основанной на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы, теплоемкость газа определяется числом степеней свободы и не зависит от температуры газа (см. формулы (13.4), (13.5)). Однако при измерениях в широком температурном интервале выяснилось, что теплоемкость не является постоянной величиной. В табл. 12.4 приведены значения C_V

Т а б л и ц а 12.4

Зависимость молярной теплоемкости водорода C_V от температуры

T , К	C_V , единицы R	T , К	C_V , единицы R
35	1,49	1200	2,75
100	1,55	1600	2,88
290	2,45	1800	2,96
600	2,54	2000	3,03
800	2,61	2500	3,20
1000	2,68		

для молекулярного водорода H_2 в температурном интервале от 35 до 2500 К. Данные табл. 12.4 иллюстрирует график зависимости тепло-

емкости водорода от температуры, представленный на рис. 33. При низкой температуре (порядка нескольких десятков кельвинов) измеренные значения C_V близки к теоретической величине $1,5R$ теплоемкости одноатомного идеального газа. В интервале от 100 до 800 К теплоемкость водорода приблизительно совпадает с теоретическим значением $2,5R$ теплоемкости газа жестких двухатомных молекул. В интервале от 1000 до 2500 К теплоемкость водорода увеличивается, постепенно приближаясь к теоретическому значению $3,5R$ для газа двухатомных молекул, в кото-

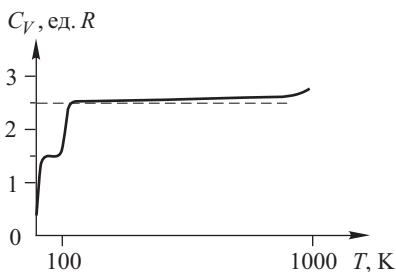


Рис. 33

рых возбуждена колебательная степень свободы ($n_{\text{пост}} = 3$, $n_{\text{вращ}} = 2$, $n_{\text{кол}} = 1$, $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}} = 7$, $C_V = i/2 R = 3,5R$).

Экспериментальные исследования показали также, что при приближении температуры T к абсолютному нулю теплоемкость водорода (как и других веществ) стремится к нулю.

Приведенные данные показывают, что основанная на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы классическая теория теплоемкости газов хорошо согласуется с опытом лишь в определенном температурном интервале. Сам факт зависимости теплоемкости от температуры противоречит теоретическим представлениям. Устранить указанные противоречия оказалось возможным только с развитием квантовой теории теплоемкости.

Задачи

3.1. Какое количество тепла Q отдает моль идеального одноатомного газа при его изобарическом обратимом охлаждении, если на сжатие газа в ходе этого процесса затрачена работа $A = 10$ Дж?

3.2. Нагревается или охлаждается идеальный газ, если он расширяется по закону $PV^2 = \text{const}$? Какова молярная теплоемкость в этом процессе?

3.3. При некотором политропическом процессе гелий был сжат от начального объема 4 л до конечного объема 1 л. Давление при этом возросло от 1 атм до 8 атм. Найти теплоемкость C всей массы гелия, если его начальная температура была 300 К.

3.4. В длинной вертикальной цилиндрической трубке, закрытой с нижнего конца, может перемещаться без трения поршень, масса M которого велика по сравнению с массой газа, заключенного внутри трубки. В положении равновесия расстояние между поршнем и дном трубки равно l_0 . Определить период малых колебаний, которые возникнут при

отклонении поршня от положения равновесия, в предположении, что они являются изотермическими, а газ идеальным. Площадь поперечного сечения трубки S , атмосферное давление P_0 . Решить задачу в предположении, что колебания адиабатические.

3.5. Идеальный газ находится в эластичной адиабатической оболочке под давлением P_1 при температуре T_1 . Определить температуру T_2 газа, которая установится после того, как внешнее давление скачкообразно изменится до величины P_2 . Сравнить изменение температуры в этом процессе с ее изменением, которое получилось бы, если бы адиабатический процесс проходил квазистатически.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 14. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Цикл Карно

Круговым процессом (циклом) называется такой процесс, в котором термодинамическая система, претерпев ряд изменений, возвращается в исходное состояние.

Круговой процесс может быть равновесным (квазиравновесным, квазистатическим) или неравновесным. Напомним, что всякий равновесный процесс представляет собой непрерывную последовательность равновесных состояний термодинамической системы, то есть таких состояний, в которых все параметры имеют определенные значения и могли бы оставаться таковыми сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. В равновесном процессе внешние условия изменяются настолько медленно (в пределе — бесконечно медленно), что в каждый момент времени термодинамическая система успевает прийти в равновесие с внешней средой. Всякий равновесный процесс является *обратимым* в следующем смысле: термодинамическую систему можно вернуть из конечного состояния в исходное, и при этом во внешней среде не произойдет никаких изменений; в обратном процессе система побывает во всех тех состояниях, через которые она проходила в прямом процессе. В частности, при обратном переходе система получит такое же количество теплоты, которое она отдала во внешнюю среду, над системой будет совершена такая же работа, которую сама система совершила над внешними телами в прямом процессе. В дальнейшем понятия равновесного и обратимого процессов будем считать равнозначными.

Тепловой машиной называется любое периодически действующее устройство, которое производит работу за счет получаемой извне теплоты.

Прямым круговым процессом (циклом тепловой машины) называется цикл, в котором полученная извне теплота превращается в полезную работу.

Обратным круговым процессом (циклом холодильной машины) называется цикл, в котором работа затрачивается на перенос теплоты от менее нагретых тел к более нагретым телам.

Тепловая машина в процессе своего функционирования получает и отдает теплоту тепловому резервуару, под которым понимают тело или систему тел, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и обладающую запасом внутренней энергии. Если тело (термоди-

намическая система) производит работу за счет внутренней энергии теплового резервуара, то оно называется *рабочим телом тепловой машины* или просто *рабочим телом*.

Рассмотрим пример простейшей тепловой машины, рабочим телом которой является идеальный газ, заключенный в вертикально расположенном закрытом подвижном поршнем сосуде цилиндрической формы. Поставим на поршень груз, и будем нагревать сосуд (рис. 34). При нагревании газ расширится, поршень поднимет груз на некоторую высоту, в результате чего будет произведена полезная работа. Удалим груз и прекратим нагревание сосуда. Газ отдаст тепло во внешнюю среду (среда выполняет роль холодильника), его объем уменьшится, и тепловая машина вернется в начальное состояние. Процесс можно повторить. Таким образом, мы имеем дело с периодически действующим устройством (тепловой машиной), которое превращает в полезную работу — подъем груза — часть полученной из внешней среды теплоты.

На рис. 35 показаны примеры циклов тепловой машины, которые изображены в виде графиков соответствующих круговых процессов в

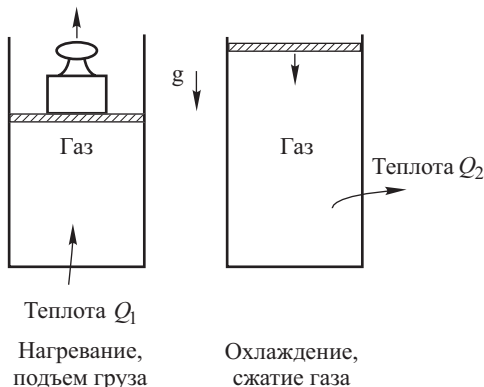


Рис. 34

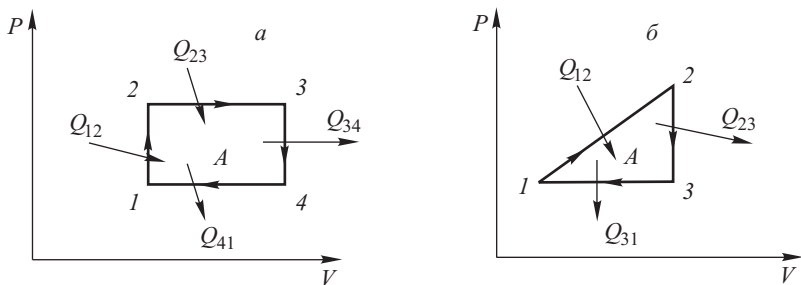


Рис. 35

координатах V и P . Рабочим телом является идеальный газ. График кругового процесса $1-2-3-4-1$ состоит из двух изобар и двух изохор и имеет вид прямоугольника, площадь которого численно равна произведенной тепловой машиной полезной работе A (рис. 35 а). Рабочее тело получает теплоту Q_{12} и Q_{23} из внешней среды на участках $1-2$ и

2–3 цикла (величины Q_{12} и Q_{23} положительные) и отдает теплоту Q_{34} и Q_{41} во внешнюю среду на участках 3–4 и 4–1 цикла (величины Q_{34} и Q_{41} отрицательные). График кругового процесса 1–2–3–1 имеет вид прямоугольного треугольника, катеты которого представляют собой изобару и изохору (рис. 35 б). Полезная работа A численно равна площади этого треугольника. Рабочее тело получает теплоту Q_{12} из внешней среды на участке 1–2 процесса (величина Q_{12} положительная) и отдает теплоту Q_{23} и Q_{31} во внешнюю среду на участках 2–3 и 3–1 (величины Q_{23} и Q_{31} отрицательные).

Графическим представлением циклов тепловой машины и холодильной машины на плоскости V – P (как и в других координатах) всегда являются замкнутые линии (см. рисунки 35 и 36). Если при соверше-

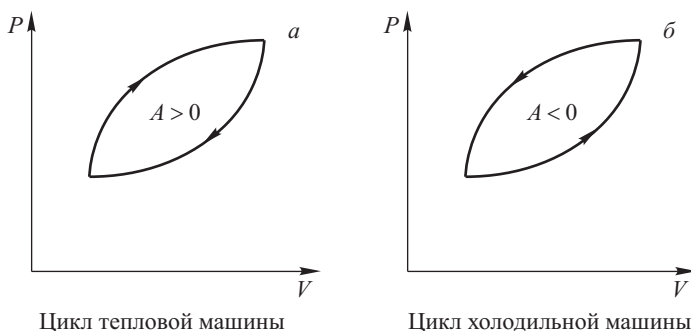


Рис. 36

нии цикла обход замкнутой линии осуществляется по часовой стрелке, то полезная работа A цикла положительная. В этом случае круговой процесс представляет собой цикл тепловой машины (см. графики процессов на рисунках 35 и 36 а). Если при совершении цикла обход замкнутой линии — графика процесса — совершается против часовой стрелки, работа A цикла отрицательная (рис. 36 б). Это означает, что положительную работу совершают внешние силы, приводя машину в действие. В этом случае круговой процесс представляет собой цикл холодильной машины.

Коэффициент полезного действия тепловой машины. Характеристиками цикла тепловой машины являются полезная работа A ; теплота $|Q_1|$, полученная рабочим телом из внешней среды (от нагревателя); теплота $|Q_2|$, отданная рабочим телом во внешнюю среду (холодильнику). В термодинамике полученная термодинамической системой теплота Q — величина алгебраическая: если $Q > 0$, внутренняя энергия поступала из внешней среды к системе; если $Q < 0$, система отдавала внутреннюю энергию во внешнюю среду. Используя знак модуля в выражениях $|Q_1|$, $|Q_2|$, мы преследуем цель исключить неоднозначность трактовки знака этих величин в различных прямых

и обратных круговых процессах, обсуждаемых ниже. Всегда $|Q_1|$ и $|Q_2|$ — положительные величины.

Каждая точка графика всякого равновесного цикла соответствует одному из равновесных состояний, в которых находилась термодинамическая система (рабочее тело) при его совершении. Поскольку в цикле тепловой машины расширение термодинамической системы всегда происходит при более высокой температуре и более высоком давлении, чем сжатие (см. рис. 37), работа A термодинамической системы за цикл является величиной положительной.

Коэффициент полезного действия тепловой машины (КПД) равен отношению произведенной машиной за цикл полезной работы A к полученной извне теплоте $|Q_1|$:

$$\eta = \frac{A}{|Q_1|}. \quad (14.1)$$

Понятия КПД тепловой машины и КПД термодинамического цикла тепловой машины будем считать равнозначными.

Исходя из определения (14.1), легко получить другое выражение для КПД:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}. \quad (14.2)$$

Применим к циклу тепловой машины первое начало термодинамики:

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

где Q — полученная рабочим телом машины теплота, A — полезная работа, ΔU — приращение внутренней энергии рабочего тела. Поскольку внутренняя энергия U является функцией состояния, ее приращение за цикл равно нулю:

$$\Delta U = 0.$$

Величина Q представляет собой алгебраическую сумму теплоты, полученной рабочим телом в процессах нагревания и охлаждения, и может быть представлена в виде

$$Q = |Q_1| - |Q_2|.$$

Таким образом, полезная работа A равна

$$A = |Q_1| - |Q_2|.$$

Подставив это выражение в формулу (14.1), получим

$$\eta = \frac{A}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|},$$

что и требовалось показать.

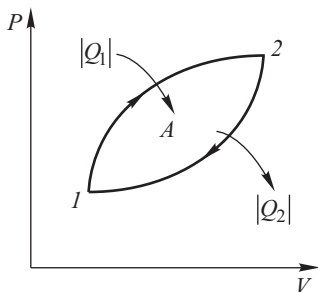


Рис. 37

Холодильный коэффициент. Отличительной особенностью цикла холодильной машины является то, что температура (и давление) рабочего тела в процессе его сжатия выше, чем при расширении. Благодаря этому теплота отбирается от менее нагретых тел ($|Q_2|$) и передается более нагретым телам ($|Q_1|$).

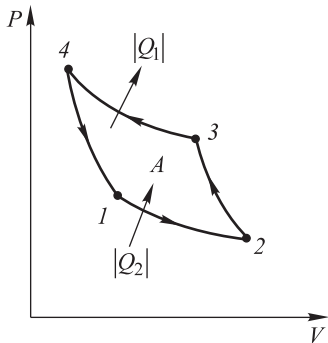


Рис. 38

Изображенный на рис. 38 цикл холодильной машины с идеальным газом в качестве рабочего тела состоит из двух изотерм, обозначенных 1–2 и 3–4, и двух адиабат, обозначенных 2–3 и 4–1. Из внешней среды теплота $|Q_2|$ заимствуется в изотермическом процессе 1–2. Во внешнюю среду теплота $|Q_1|$ передается в изотермическом процессе 3–4, которому соответствует более вы-

сокая, по сравнению с процессом 1–2, температура. Рабочее тело совершает за цикл отрицательную работу A . Для приведения машины в действие внешние силы должны совершить положительную работу $A_{\text{внешн}}$, равную по абсолютной величине и противоположную по знаку работе A : $A_{\text{внешн}} = -A$.

Холодильный коэффициент равен отношению отобранной у охлаждаемого тела теплоты $|Q_2|$ к затраченной на приведение машины в действие работе $A_{\text{внешн}}$:

$$\xi = \frac{|Q_2|}{A_{\text{внешн}}}.$$

Чем выше холодильный коэффициент, тем меньшую работу нужно затратить, чтобы понизить температуру охлаждаемого тела до определенной величины.

Цикл Карно. КПД цикла Карно с идеальным газом. *Циклом Карно* называется цикл тепловой машины, которая связана только с двумя тепловыми резервуарами: нагревателем при температуре T_1 и холодильником при температуре T_2 , $T_2 < T_1$ (тепловые резервуары настолько велики, что получение любого количества теплоты не приводит к изменению их температуры); цикл Карно состоит из двух равновесных изотермических процессов и двух равновесных адиабатических процессов. В качестве рабочего тела тепловой машины, работающей по циклу Карно, может быть использовано любое упругое тело, например, идеальный газ. Тепловую машину, работающую по циклу Карно, называют *машиной Карно* или *идеальной тепловой машиной*.

Рассчитаем КПД цикла Карно с идеальным газом. График этого процесса в координатах V и P представлен на рис. 39.

Участок 1–2 графика соответствует равновесному изотермическому расширению идеального газа при температуре T_1 . В процессе 1–2

температура и, следовательно, внутренняя энергия газа не изменяются (см. (10.10)): $\Delta U_{12} = 0$; полученная газом теплота Q_{12} , как это следует из первого начала термодинамики, численно равна работе газа A_{12} :

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} = A_{12} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где ν — количество вещества (моль), V_1 и V_2 — объем газа в состояниях 1 и 2 соответственно.

Участок 2–3 графика соответствует равновесному адиабатическому расширению газа от объема V_2 до V_3 . В адиабатическом процессе теплообмен с окружающей средой отсутствует ($Q_{23} = 0$), а температура газа понижается от T_1 до T_2 .

Участок 3–4 соответствует процессу равновесного изотермического сжатия рабочего тела тепловой машины при температуре T_2 . Количество теплоты Q_{34} , полученное газом на участке 3–4, вычислим с помощью первого начала термодинамики. Учитывая, что внутренняя энергия газа в рассматриваемом процессе не изменяется ($\Delta U_{34} = 0$), найдем, что теплота Q_{34} равна работе A_{34} газа:

$$Q_{34} = \Delta U_{34} + A_{34} = A_{34} = \nu R \ln \frac{V_4}{V_3},$$

где V_4 и V_3 — объем газа в состояниях 4 и 3 соответственно. Так как $V_4 < V_3$, величины A_{34} и Q_{34} — отрицательные. Это означает, что в процессе 3–4 изотермического сжатия газ отдает теплоту во внешнюю среду (холодильнику).

Участок 4–1 графика соответствует равновесному адиабатическому сжатию газа от объема V_4 до V_1 . Теплообмен с окружающей средой отсутствует ($Q_{41} = 0$), температура газа повышается от T_2 до T_1 . Таким образом, рабочее тело возвращается в начальное состояние, цикл оказывается завершенным.

Вычислим КПД по формуле (14.2). За цикл газ получает теплоту из внешней среды только на участке 1–2. Следовательно, величина $|Q_1|$ совпадает с Q_{12} :

$$|Q_1| = Q_{12} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (14.3)$$

За цикл газ отдает теплоту во внешнюю среду только на участке 3–4. Поэтому величина $|Q_2|$ равна взятой с противоположным знаком теплоте Q_{34} :

$$|Q_2| = -Q_{34} = -\nu R \ln \frac{V_4}{V_3} = \nu R \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (14.4)$$

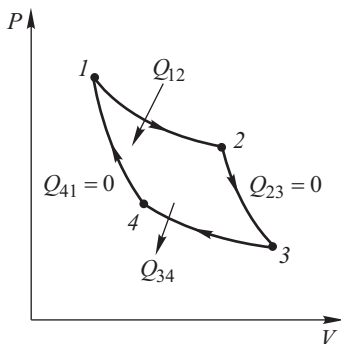


Рис. 39

Подставим $|Q_1|$ и $|Q_2|$ из (14.3) и (14.4) в (14.2):

$$\eta = 1 - \frac{\nu RT_2 \ln(V_3/V_4)}{\nu RT_1 \ln(V_2/V_1)}. \quad (14.5)$$

С помощью уравнения (11.2) установим связь между значениями температуры и объема газа в состояниях 2 и 3

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

и в состояниях 4 и 1:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Поделив полученные уравнения одно на другое, найдем:

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

С учетом этого соотношения из (14.5) получим КПД цикла Карно с идеальным газом

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (14.6)$$

КПД цикла Карно с идеальным газом зависит только от температуры нагревателя T_1 и холодильника T_2 .

Обратимость цикла Карно. Изотермический и адиабатический процессы в цикле Карно являются равновесными, и, следовательно, обратимыми. Поэтому цикл Карно в целом обратим. Тепловую машину, работающую по циклу Карно, можно запустить в обратном направлении за счет совершения над ней работы и, таким образом, использовать ее в качестве холодильной машины. При этом теплота $|Q_1|$, которая в прямом цикле была получена рабочим телом на участке изотермического расширения, в обратном цикле будет передана нагревателю. Теплота $|Q_2|$, которая в прямом цикле была отдана холодильнику, в обратном цикле будет отобрана у холодильника. Для приведения машины в действие требуется совершить над ней работу $A_{\text{внешн}}$, равную по абсолютной величине и противоположную по знаку работе A , произведенной машиной в прямом цикле.

Цикл Карно является единственным равновесным и обратимым циклом среди всех возможных, совершаемых при наличии двух тепловых резервуаров — нагревателя с температурой T_1 и холодильника с температурой T_2 . Действительно, процесс теплообмена между рабочим телом и внешней средой должен быть изотермическим, поскольку только в этих условиях температуры рабочего тела и теплового резервуара (нагревателя или холодильника) совпадают, что является необходимым условием равновесного протекания процесса. Для производства отличной от нуля работы за цикл сжатие рабочего тела должно осуществляться при иной температуре, чем расширение. С этой целью темпера-

туру T рабочего тела необходимо периодически понижать и повышать, при этом она, изменяясь непрерывно, принимает все значения между T_1 и T_2 . В процессе изменения температуры рабочее тело должно быть изолировано от тепловых резервуаров, температуры которых T_1 и T_2 фиксированы. В противном случае в тепловом контакте будут находиться тела с неодинаковыми температурами, и рассматриваемый процесс будет неравновесным. Следовательно, изменение температуры рабочего тела должно осуществляться адиабатически. Итак, равновесный цикл тепловой машины при наличии двух тепловых резервуаров по необходимости должен состоять из двух изотермических и двух адиабатических равновесных процессов.

§ 15. Второе начало термодинамики. Теорема Карно

Первое начало термодинамики определяет количественные соотношения между теплотой, работой и изменением внутренней энергии тела, и выражает по существу закон сохранения энергии. Второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Формулировка второго начала термодинамики — это постулат, который является результатом обобщения опытных фактов. Справедливость постулата подтверждается согласием с опытом всех вытекающих из него следствий. Основоположителем второго начала термодинамики является французский ученый С. Карно (1796–1832), исследовавший процессы превращения теплоты в работу. Второе начало термодинамики было сформулировано в 1850–1851 гг. немецким физиком Р. Клаузиусом и шотландским физиком В. Томсоном (лордом Кельвином).

Формулировка Клаузиуса такова: *теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому*. Чтобы процесс переноса теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу имел место, необходимо совершить работу. Так, например, устройство, называемое холодильником в бытовом смысле этого слова, охлаждает тела, отбирая у них теплоту и передавая ее другим телам за счет работы электромотора.

Постулат второго начала термодинамики в формулировке Томсона состоит в следующем: *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара (уменьшения его внутренней энергии)*. Иначе говоря, невозможно полностью превратить в работу A отобранное у теплового резервуара количество теплоты $|Q_1|$ так, чтобы все тела вернулись при этом в начальное состояние и в них не произошло никаких изменений (за исключением теплового резервуара, часть внутренней энергии которого пошла на производство работы). Для получения полезной работы за счет теплоты $|Q_1|$ обязательно потребуется передать тепловому резервуару (холодильнику) некоторое

количество теплоты $|Q_2|$. Из постулата второго начала термодинамики в формулировке Томсона следует невозможность создания тепловой машины с КПД, равным единице. Действительно, если КПД равен единице:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1,$$

то $|Q_2| = 0$, и тепловая машина осуществляет процесс, запрещенный вторым началом термодинамики в формулировке Томсона.

Тепловая машина, которая превращала бы полученную от резервуара теплоту в работу полностью, называется *вечным двигателем второго рода*. Если вечный двигатель первого рода — это устройство, которое производит работу без затраты энергии, то есть из ничего, и его существование противоречит первому началу термодинамики, то возможность создания вечного двигателя второго рода противоречит второму началу термодинамики.

Можно доказать, что формулировки Клаузиуса и Томсона постулата второго начала термодинамики эквивалентны.

Теорема Карно о КПД обратимого цикла. Согласно теореме, *КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от устройства машины и от вида используемого рабочего тела, а определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 .*

Формулировка теоремы подразумевает, что КПД любой тепловой машины, связанной только с двумя тепловыми резервуарами и работающей по обратимому циклу, будет одинаковым, зависящим только от температур T_1 и T_2 тепловых резервуаров.

Для доказательства теоремы рассмотрим две тепловые машины, которые отличаются по своему устройству и имеют различные рабочие тела. Обе машины работают по циклу Карно, используя общий нагреватель с температурой T_1 и общий холодильник с температурой T_2 ($T_1 > T_2$) (рис. 40).

Пусть $|Q_1|$ и $|Q'_1|$ — теплота, полученная от нагревателя первой и второй машиной соответственно; $|Q_2|$ и $|Q'_2|$ — теплота, отданная холодильнику первой и второй машиной соответственно; A и A' — произведенная машинами полезная работа; η и η' — значения КПД двух машин.

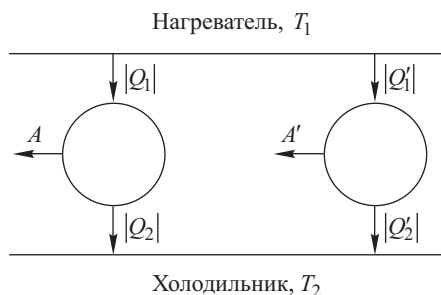


Рис. 40

С помощью формул (14.1) и (14.2), определяющих КПД произвольного цикла тепловой машины, выразим величины A и A' , $|Q_2|$ и $|Q'_2|$ через $|Q_1|$ и $|Q'_1|$:

$$A = \eta |Q_1|, \quad (15.1)$$

$$|Q_2| = (1 - \eta) |Q_1|, \quad (15.2)$$

$$A' = \eta' |Q'_1|, \quad (15.3)$$

$$|Q'_2| = (1 - \eta') |Q'_1|. \quad (15.4)$$

Всегда можно добиться того, чтобы полученные двумя машинами от нагревателя количества теплоты $|Q_1|$ и $|Q'_1|$ были одинаковыми, например, подобрать такие целые числа k_1 и k_2 , чтобы выполнялось равенство $k_1 |Q_1| = k_2 |Q'_1|$, и рассматривать в качестве нового цикла первой машины k_1 ее прежних циклов, а в качестве нового цикла второй машины — k_2 ее прежних циклов. Если не существует целых k_1 и k_2 , для которых строго выполняется указанное равенство, можно подобрать такие целые числа m_1 и m_2 , чтобы с любой наперед заданной точностью выполнялось приближенное равенство $m_1 |Q_1| \approx m_2 |Q'_1|$, и рассматривать в качестве нового цикла первой машины m_1 , а в качестве нового цикла второй машины m_2 прежних циклов. Таким образом, не уменьшая общности рассуждений, можно считать, что обе машины за один цикл получают от нагревателя одинаковое количество теплоты:

$$|Q_1| = |Q'_1|. \quad (15.5)$$

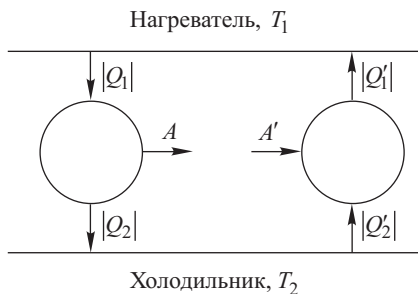
Необходимо доказать равенство $\eta = \eta'$. Проведем доказательство методом от противного. Допустим, что КПД первой машины больше, чем второй: $\eta > \eta'$. Пусть первая машина совершает прямой цикл Карно, то есть производит работу. Вторую машину заставим работать в обратном направлении (благодаря обратимости цикла Карно это возможно). Для приведения ее в действие будем использовать полезную работу, произведенную первой машиной (см. рис. 41). Рассмотрим результат совместного действия двух машин. В силу (15.5) отобранная у нагревателя теплота, которую обозначим через $|Q_{1\text{совм}}|$, равна нулю:

$$|Q_{1\text{совм}}| = |Q_1| - |Q'_1| = 0.$$

Рис. 41

Полезная работа $A_{\text{совм}}$, произведенная в результате совместного действия двух машин, с учетом (15.1), (15.3) и (15.5) равна

$$A_{\text{совм}} = A - A' = (\eta - \eta') |Q_1| > 0. \quad (15.6)$$



Количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, отобранной у холодильника, с учетом (15.2), (15.4) и (15.5) равно

$$|Q_{2\text{совм}}| = |Q'_2| - |Q_2| = (\eta - \eta')|Q_1| > 0. \quad (15.7)$$

Из сопоставления выражений (15.6) и (15.7) вытекает, что при совместном действии машин за один цикл у теплового резервуара с температурой T_2 (холодильника) отобрано количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, которое полностью превращено в полезную работу $A_{\text{совм}}$:

$$|Q_{2\text{совм}}| = A_{\text{совм}} = (\eta - \eta')|Q_1| > 0.$$

При этом обе машины вернулись в начальное состояние, и в окружающих телах не произошло никаких изменений.

Полученный результат противоречит постулату второго начала термодинамики в формулировке Томсона. Следовательно, исходное предположение о том, что $\eta > \eta'$, не верно, и должно выполняться неравенство:

$$\eta \leq \eta'. \quad (15.8)$$

Допустим теперь, что КПД первой машины меньше, чем второй: $\eta < \eta'$. Пусть вторая машина совершает прямой цикл Карно, а первая работает по циклу Карно в обратном направлении. Для приведения в действие первой машины будем использовать полезную работу, произведенную второй машиной

(рис. 42). Рассмотрим результат совместного действия двух машин. В силу (15.5) отобранная у нагревателя теплота $|Q_{1\text{совм}}|$ равна нулю

$$|Q_{1\text{совм}}| = |Q'_1| - |Q_1| = 0.$$

Полезная работа $A_{\text{совм}}$, произведенная за один цикл в результате совместного действия двух машин, с учетом (15.1), (15.3) и (15.5) равна

$$A_{\text{совм}} = A' - A = (\eta' - \eta)|Q_1| > 0. \quad (15.9)$$

Количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, отобранное у холодильника, с учетом (15.2), (15.4) и (15.5) равно

$$|Q_{2\text{совм}}| = |Q_2| - |Q'_2| = (\eta' - \eta)|Q_1| > 0. \quad (15.10)$$

Из сопоставления выражений (15.9) и (15.10) следует, что в результате совместного действия машин за один цикл у холодильника

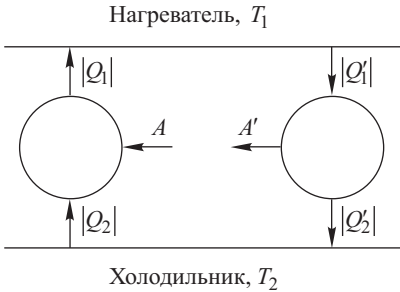


Рис. 42

отобрано количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, которое полностью превращено в полезную работу $A_{\text{совм}}$:

$$|Q_{2\text{совм}}| = A_{\text{совм}} = (\eta' - \eta)|Q_1| > 0.$$

При этом обе машины вернулись в начальное состояние, и в окружающих телах не произошло никаких изменений.

Полученный результат вновь противоречит второму началу термодинамики в формулировке Томсона. Следовательно, исходное предположение о том, что $\eta < \eta'$, не верно, и должно выполняться неравенство:

$$\eta \geq \eta'. \quad (15.11)$$

Показано, что одновременно выполняются неравенства (15.8) и (15.11). Это возможно только при условии равенства КПД двух машин Карно: $\eta = \eta'$. Теорема доказана.

Рассмотрим следствия доказанной теоремы.

Следствие 1. КПД всякой машины Карно равен КПД цикла Карно с идеальным газом:

$$\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (15.12)$$

где T_1 и T_2 — температуры общих для рассматриваемых машин нагревателя и холодильника.

Поскольку КПД машины Карно не зависит от ее устройства и вида рабочего тела, КПД всех машин одинаковы и равны, в частности, КПД цикла Карно с идеальным газом (14.6). Отсюда следует равенство (15.12) для любой тепловой машины, работающей по циклу Карно.

Прежде чем сформулировать еще одно следствие доказанной теоремы Карно, необходимо определить понятие приведенной теплоты термодинамического процесса.

Приведенной теплотой называют величину Q/T , где Q — теплота, полученная термодинамической системой (например, рабочим телом тепловой машины) от теплового резервуара с температурой T .

Если термодинамическая система обменивается теплотой с резервуаром, температура T которого не постоянна, или система последовательно взаимодействует с несколькими имеющими различные температуры резервуарами, *приведенная теплота процесса* определяется через интеграл:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (15.13)$$

где δQ — элементарное количество теплоты, полученное системой от теплового резервуара с температурой T ; символы 1 и 2 у знака интеграла обозначают начальное и конечное состояние термодинамической системы в рассматриваемом процессе.

Величина

$$\frac{\delta Q}{T},$$

стоящая под знаком интеграла в выражении (15.13), называется *элементарной приведенной теплотой*.

Следствие 2. Приведенная теплота обратимого цикла тепловой машины, связанной с двумя тепловыми резервуарами при температурах T_1 и T_2 (цикла Карно), равна нулю:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (15.14)$$

где Q_1 и Q_2 — алгебраические величины теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя ($Q_1 > 0$) и холодильника ($Q_2 < 0$).

Доказательство. В силу следствия 1 КПД всякой машины Карно равен КПД цикла Карно с идеальным газом (15.12). Приравняем выражение (14.2) для КПД произвольного цикла тепловой машины и КПД цикла Карно (15.12):

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

Отсюда получим

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}.$$

Учтем, что в прямом цикле Карно полученная рабочим телом от нагревателя теплота есть величина положительная, $Q_1 > 0$, а теплота, отданная холодильнику, — величина отрицательная, $Q_2 < 0$, и раскроем знак модуля в последнем равенстве:

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

Следствие 2 доказано.

Следствие 3. Используя теорему Карно, можно построить температурную шкалу, не зависящую от индивидуальных свойств термометрического тела и устройства термометра. Возможность построения такой шкалы была обоснована В. Томсоном в 1848 г. Определяемая с помощью этой шкалы температура называется *абсолютной термодинамической температурой*.

Рассмотрим два любых тела, которые не находятся в состоянии теплового равновесия, то есть их температуры различны. Используя тела в качестве нагревателя и холодильника, проведем цикл Карно так, чтобы состояние тел практически не изменилось. Для этого нужно использовать тепловую машину с рабочим телом очень малой массы. Пусть $|Q_1|$ — количество теплоты, отобранное у первого тела, $|Q_2|$ — количество теплоты, полученное вторым телом (рис. 43). Припишем первому телу абсолютную термодинамическую температуру Θ_1 , второму — Θ_2 .

Определение. Отношение абсолютных термодинамических температур Θ_1 и Θ_2 двух тел равно отношению количеств теплоты $|Q_1|$ и $|Q_2|$ в цикле Карно, проведенном с телами в качестве нагревателя и холодильника:

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (15.15)$$

Таким образом, термометром для определения абсолютной термодинамической температуры служит тепловая машина Карно.

Для построения *абсолютной термодинамической температурной шкалы* необходимо выбрать тело (термодинамическую систему) в равновесном состоянии, которое достаточно точно воспроизводится, и приписать этому состоянию заранее заданное значение абсолютной термодинамической температуры Θ (*реперная температурная точка*). В настоящее время в качестве реперной принята тройная точка воды: температура состояния, в котором находятся в равновесии три фазы вещества — твердая, жидкая и газообразная. В этой точке величине Θ приписано значение $\Theta_{\text{реп}} = 273,16$ К. Единица абсолютной термодинамической температуры называется *кельвином* (К).

Если провести цикл Карно между произвольным телом и таящим льдом в условиях, соответствующих тройной точке воды, и измерить количества теплоты $|Q_1|$ и $|Q_2|$, абсолютная термодинамическая температура данного тела рассчитывается по формуле:

$$\Theta = \Theta_{\text{реп}} \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 273,16 \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \text{ [K]}. \quad (15.16)$$

Таким образом, абсолютная термодинамическая температурная шкала строится по одной реперной точке.

Свойства абсолютной термодинамической температурной шкалы.

1. Измеренное значение Θ не зависит от устройства тепловой машины Карно, то есть от устройства термометра, с помощью которого она определяется.

Действительно, отношение величин $|Q_1|$ и $|Q_2|$ в (15.16) можно выразить через КПД цикла Карно $\eta_{\text{Карно}}$, который, согласно теореме Карно, не зависит от устройства тепловой машины:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1 - \eta_{\text{Карно}}}.$$

Тогда, в соответствии с (15.15), величина Θ также не зависит от устройства тепловой машины, то есть от вида термометра, используемого для ее измерения.

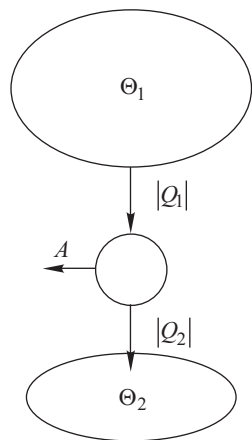


Рис. 43

2. Абсолютная термодинамическая температурная шкала тождественна эмпирической абсолютной температурной шкале.

Подставив в определение (15.15) абсолютной термодинамической температуры Θ справедливое для цикла Карно соотношение $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$, где T_1 и T_2 — абсолютная эмпирическая температура (см. доказательство следствия 2 теоремы Карно), получим

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1 - \eta_{\text{Карно}}} = \frac{T_1}{T_2},$$

что и требовалось доказать.

3. Абсолютная термодинамическая температура, определенная равенством (15.15), не может менять своего знака. А так как абсолютную температуру реперной точки, положенной в основу построения температурной шкалы, условились считать положительной (273,16 К), то *абсолютная термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений.*

Действительно, если бы существовало тело с отрицательной температурой (обозначим ее через Θ_2 , $\Theta_2 < 0$), то цикл Карно, проведенный с этим телом в качестве холодильника и любым телом с положительной температурой в качестве нагревателя (обозначим температуру этого тела через Θ_1 , $\Theta_1 > 0$), позволил бы полностью превратить в работу A всю теплоту, полученную рабочим телом как от нагревателя Q_1 ($Q_1 > 0$), так и от холодильника Q_2 ($Q_2 > 0$): $A = Q_1 + Q_2 = |Q_1| + |Q_2| > 0$, что противоречит второму началу термодинамики. Заметим, что здесь Q_1 и Q_2 — алгебраические величины теплоты, полученной рабочим телом от обоих тепловых резервуаров, и что неравенство $Q_2 > 0$ следует из справедливого для цикла Карно соотношения $Q_1/\Theta_1 + Q_2/\Theta_2 = 0$ (см. следствие 1 теоремы Карно) при условии $\Theta_2/\Theta_1 < 0$, а именно: $Q_2 = -(\Theta_2/\Theta_1)Q_1 > 0$.

Самая низкая температура, допускаемая постулатом второго начала, есть $\Theta = 0$. Эта температура по определению называется *абсолютным нулем температур* и лежит на 273,16 К ниже температуры тройной точки воды. Таким образом, существование абсолютного нуля строго следует из второго начала термодинамики. Однако второе начало не может ответить на вопрос, достигим или не достигим абсолютный нуль температур.

§ 16. Вторая теорема Карно. Неравенство Клаузиуса

Рассмотрим тепловую машину, которая совершает произвольный (обратимый или необратимый) круговой процесс, обмениваясь теплом только с двумя тепловыми резервуарами при температурах T_1 и T_2 .

Содержание теоремы Карно о КПД произвольного (обратимого или необратимого) цикла, которую называют *второй* теоремой Карно, со-

стоит в следующем. *КПД всякой тепловой машины, обменивающейся теплом только с двумя тепловыми резервуарами при температурах T_1 и T_2 , не может превосходить КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.*

Формулировка теоремы подразумевает, что тепловая машина, связанная только с двумя тепловыми резервуарами, совершает произвольный прямой круговой процесс (цикл), который может быть как равновесным (обратимым), так и неравновесным (необратимым). КПД такого цикла не превосходит КПД цикла Карно.

Доказательство теоремы. Рассмотрим две тепловые машины, первая из которых совершает произвольный прямой круговой процесс, а вторая работает по циклу Карно. Машины имеют общие тепловые резервуары — нагреватель с температурой T_1 и холодильник с температурой T_2 (рис. 44). КПД первой машины равен η , второй — η' . Докажем, что $\eta \leq \eta'$.

Пусть $|Q_1|$ и $|Q'_1|$ — теплота, полученная от нагревателя первой и второй машиной соответственно; $|Q_2|$ и $|Q'_2|$ — теплота, отданная холодильнику первой и второй машиной соответственно; A и A' — произведенная каждой машиной полезная работа. Всегда можно добиться выполнения условия (см. текст, предшествующий формуле (15.5)):

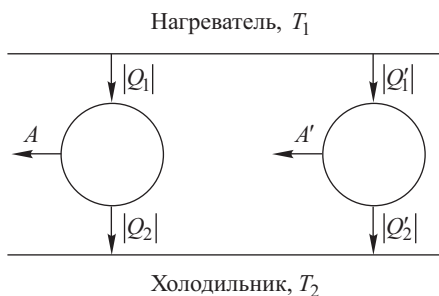


Рис. 44

$$|Q_1| = |Q'_1|. \quad (16.1)$$

С помощью соотношений (14.1) и (14.2)

$$\eta = \frac{A}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \quad \eta' = \frac{A'}{|Q'_1|} = 1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|},$$

найдем

$$A = \eta |Q_1|, \quad (16.2)$$

$$|Q_2| = (1 - \eta) |Q_1|, \quad (16.3)$$

$$A' = \eta |Q'_1|, \quad (16.4)$$

$$|Q'_2| = (1 - \eta') |Q'_1|. \quad (16.5)$$

Допустим, что КПД η совершающей произвольный цикл первой машины превышает КПД η' второй машины, работающей по циклу Карно:

$$\eta > \eta'.$$

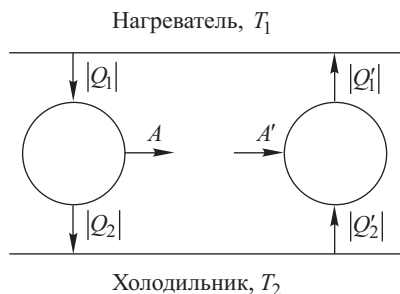


Рис. 45

Пусть первая машина совершает прямой цикл, то есть производит полезную работу. Вторую машину заставим работать в обратном направлении (благодаря обратимости цикла Карно это возможно). Для приведения второй машины в действие будем использовать полезную работу, произведенную первой машиной (рис. 45). Рассмотрим результат совместного действия двух машин. В силу

(16.1) отобранная у нагревателя теплота, которую обозначим через $|Q_{1\text{совм}}|$, равна нулю:

$$|Q_{1\text{совм}}| = |Q_1| - |Q'_1| = 0.$$

Полезная работа $A_{\text{совм}}$, произведенная в результате совместного действия двух машин, с учетом (16.1), (16.2) и (16.4) равна

$$A_{\text{совм}} = A - A' = (\eta - \eta')|Q_1| > 0. \quad (16.6)$$

Количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, отобранной у холодильника, с учетом (16.1), (16.3) и (16.5) равно

$$|Q_{2\text{совм}}| = |Q'_2| - |Q_2| = (\eta - \eta')|Q_1| > 0. \quad (16.7)$$

Из сопоставления выражений (16.6) и (16.7) вытекает, что при совместном действии машин за один цикл у теплового резервуара с температурой T_2 (холодильника) отобрано количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}|$, которое полностью превращено в полезную работу $A_{\text{совм}}$:

$$|Q_{2\text{совм}}| = A_{\text{совм}} = (\eta - \eta')|Q_1| > 0.$$

При этом обе машины вернулись в начальное состояние, и в окружающих телах не произошло никаких изменений.

Полученный результат противоречит постулату второго начала термодинамики в формулировке Томсона. Следовательно, исходное предположение о том, что $\eta > \eta'$, не верно, и должно выполняться неравенство:

$$\eta \leq \eta'. \quad (16.8)$$

Казалось бы, рассуждая аналогичным способом, можно доказать неравенство:

$$\eta \geq \eta'. \quad (16.9)$$

Предположим, что КПД η' второй машины, работающей по циклу Карно, строго больше КПД η первой машины, совершающей произвольный цикл: $\eta' > \eta$. Пусть первая машина работает по обратному циклу, отбирая у холодильника теплоту $|Q_2|$ и передавая нагревателю теплоту $|Q_1|$. Для приведения этой машины в действие используем работу A' , производимую совершающей прямой цикл Карно второй машиной (рис. 46). Тогда при совместной работе двух машин благодаря тому обстоятельству, что $|Q_1| = |Q'_1|$, внутренняя энергия нагревателя не изменяется: $|Q_{1\text{совм}}| = |Q'_1| - |Q_1| = 0$; у холодильника отбирается количество теплоты $|Q_{2\text{совм}}| = |Q_2| - |Q'_2| = (\eta' - \eta)|Q_1| > 0$ и при этом совершается полезная работа $A_{\text{совм}} = A' - A = (\eta' - \eta)|Q_1| > 0$, которая равна $|Q_{2\text{совм}}|$: $A_{\text{совм}} = |Q_{2\text{совм}}| > 0$. Описанный круговой процесс совместной работы двух машин противоречит второму началу термодинамики в формулировке Томсона, что свидетельствует о ложности предположения $\eta' > \eta$ и доказывает соотношение (16.9): $\eta' \leq \eta$. Далее, сопоставив неравенства (16.8) и (16.9), придем к абсурдному заключению о том, что КПД произвольного кругового процесса равен КПД цикла Карно: $\eta = \eta'$.

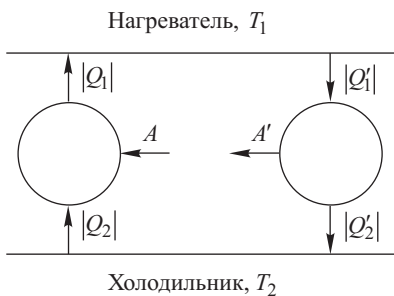


Рис. 46

Ошибка в проведенных рассуждениях состоит в следующем. По условию доказываемой теоремы цикл первой тепловой машины является произвольным — обратимым или необратимым. Это означает, что, вообще говоря, невозможно заставить указанную тепловую машину совершать обратный процесс. Но даже если обратный процесс первой машины в принципе возможен, для его описания нельзя пользоваться количественными соотношениями (16.2) и (16.3), которые справедливы лишь для такого обратного процесса, в котором рабочее тело машины проходит через те же самые состояния, что и в прямом круговом процессе. Следовательно, доказать неравенство (16.9) методом от противного невозможно.

Таким образом, для коэффициентов полезного действия η и η' двух циклов тепловой машины, один из которых является произвольным — обратимым или необратимым, а другой представляет собой цикл Карно, справедливо только неравенство (16.8), которое является математическим выражением теоремы Карно о КПД произвольного цикла (второй теоремы Карно). Теорема доказана.

Неравенство Клаузиуса в частном случае. Следствием доказанной теоремы является так называемое *неравенство Клаузиуса*.

Рассмотрим его в двух случаях: частном, когда неравенство применимо для цикла тепловой машины при наличии только двух тепловых резервуаров, и общем — для произвольных круговых процессов.

Пусть тепловая машина, связанная в своей работе только с двумя тепловыми резервуарами — нагревателем при температуре T_1 и холодильником при температуре T_2 , совершает произвольный цикл, который, возможно, является неравновесным и необратимым. Тогда имеет место *неравенство Клаузиуса в частном случае*:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (16.10)$$

где Q_1 и Q_2 — алгебраические величины теплоты, полученной рабочим телом машины от нагревателя и от холодильника за цикл ($Q_2 > 0$, $Q_2 < 0$), $(Q_1/T_1 + Q_2/T_2)$ — приведенная теплота рассматриваемого кругового процесса.

Неравенство Клаузиуса (16.10) подразумевает, что *приведенная теплота произвольного кругового процесса (обратимого или необратимого) меньше или равна нулю; в случае обратимого процесса в (16.10) имеет место знак равенства*.

Доказательство. Если тепловая машина связана только с двумя тепловыми резервуарами и совершает произвольный цикл — обратимый или необратимый, согласно теореме Карно, КПД данного цикла η не превосходит КПД цикла Карно $\eta_{\text{Карно}}$ с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta \leq \eta_{\text{Карно}}.$$

Подставим в это неравенство выражения для КПД произвольного цикла $\eta = 1 - |Q_2|/|Q_1|$ и цикла Карно $\eta_{\text{Карно}} = 1 - T_2/T_1$ (см. (14.2) и (15.12)):

$$1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Отсюда

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0.$$

Раскрыв модули с учетом того, что $Q_1 > 0$ и $Q_2 < 0$, получим

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Неравенство Клаузиуса в частном случае (16.10) доказано.

Для равновесного обратимого цикла (цикла Карно) в (16.10) имеет место знак равенства:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Доказательство было проведено выше (см. следствие 2 теоремы Карно о КПД обратимого цикла, § 15).

Неравенство Клаузиуса в общем виде. Прежде чем приступить к обобщению неравенства Клаузиуса на случай произвольных круговых процессов, рассмотрим подробнее понятие приведенной теплоты.

Пусть над произвольной термодинамической системой, например, рабочим телом тепловой машины, совершается процесс, в ходе которого система переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 по пути, который не обязательно является равновесным и обратимым. В неравновесном процессе внутренние параметры системы, например, давление P , температура T , могут не иметь определенных значений. Поэтому промежуточные состояния системы нельзя изобразить в виде точек координатной плоскости V – P или в других координатах, а график процесса условно изображается не сплошной, а штриховой линией (рис. 47 а).

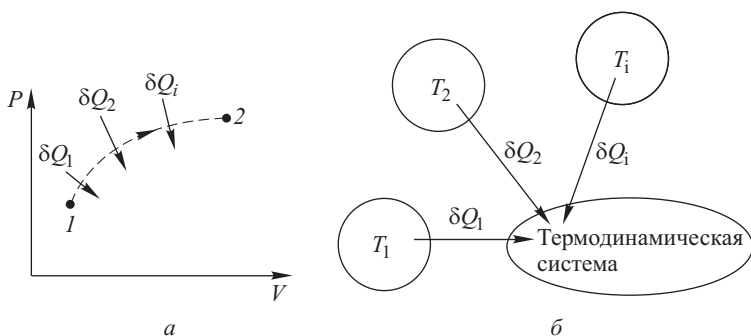


Рис. 47

При переходе из начального состояния в конечное система обменивается теплом с внешней средой, которую можно рассматривать как совокупность тепловых резервуаров, имеющих различные температуры. Напомним, что тепловой резервуар — это тело или система тел, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Тепловой резервуар характеризуется определенной температурой, которая в процессе теплообмена практически не меняется благодаря большой массе резервуара (или вследствие достаточно короткого промежутка времени, в течение которого происходил теплообмен).

В частном случае, когда процесс, в котором участвует рассматриваемая нами термодинамическая система, является циклом Карно, тепловых резервуаров только два — нагреватель и холодильник. В общем случае тепловых резервуаров сколь угодно много, и произвольный процесс можно рассматривать как последовательность передачи термодинамической системе элементарных количеств теплоты δQ_i от тепловых резервуаров с температурами T_i , где индекс i — порядковый номер резервуара (рис. 47 б).

Элементарной приведенной теплотой называется величина

$$\frac{\delta Q_i}{T_i},$$

где δQ_i — элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой от теплового резервуара с температурой T_i .

Приведенной теплотой процесса перехода термодинамической системы из произвольного равновесного начального состояния 1 в произвольное равновесное конечное состояние 2 называется сумма величин $\delta Q_i/T_i$ (в пределе, при стремлении числа тепловых резервуаров к бесконечности, сумма превращается в интеграл):

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \approx \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (16.11)$$

Пусть теперь термодинамическая система (рабочее тело тепловой машины) совершает произвольный круговой процесс (назовем его процессом K), вообще говоря, неравновесный и необратимый. Условно изобразим этот процесс в координатах V и P в виде штриховой замкнутой линии (рис. 48а). Каждая точка этой линии соответствует вполне определенным значениям давления P и температуры T теплового резервуара, в контакте с которым в данный момент времени находится совершающая процесс термодинамическая система. При этом давление и температура самой системы могут не иметь определенных значений.

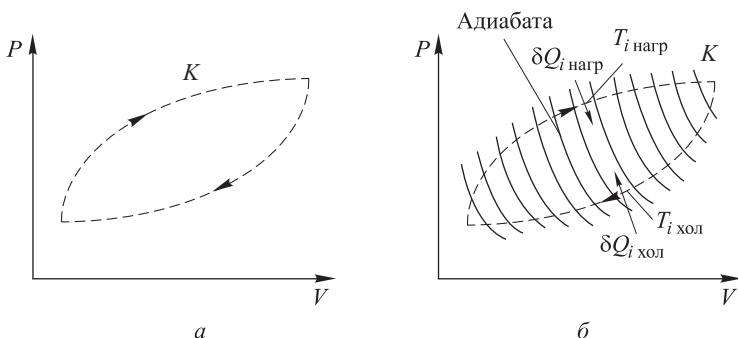


Рис. 48

Содержание неравенства Клаузиуса в общем виде состоит в следующем. Приведенная теплота произвольного, вообще говоря, неравновесного и необратимого кругового процесса меньше или равна нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (16.12)$$

Если процесс равновесный и, следовательно, обратимый, имеет место равенство (равенство Клаузиуса):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (16.13)$$

то есть приведенная теплота обратимого кругового процесса равна нулю.

Доказательство. Разделим график рассматриваемого кругового процесса K на элементарные участки системой адиабат, как это сделано на рис. 48 б для случая, когда участвующая в процессе термодинамическая система (рабочее тело тепловой машины) — идеальный газ. Если используется рабочее тело другого вида, форма адиабат изменится, но все дальнейшие рассуждения остаются в силе. Адиабаты должны быть расположены настолько близко друг к другу, чтобы каждый выделяемый ими участок кругового процесса K соответствовал взаимодействию термодинамической системы только с одним тепловым резервуаром с определенной температурой T_i . Все резервуары оказываются разделенными системой адиабат на пары соответствующих друг другу резервуаров, один из которых, с более высокой температурой $T_{i \text{ нагр}}$, будем называть i -м нагревателем, другой, с температурой $T_{i \text{ хол}}$, — i -м холодильником. Порядковый номер i двух резервуаров, оказавшихся в одной паре, один и тот же. Пусть рассматриваемый круговой процесс K начинается взаимодействием термодинамической системы с i -м нагревателем. Во время процесса термодинамическая система последовательно обменивается теплотой со всеми имеющимися резервуарами, в том числе, с i -м холодильником. Тогда круговой процесс K можно рассматривать как взаимодействие термодинамической системы (рабочего тела) и всех тепловых резервуаров, кроме i -го нагревателя и i -го холодильника, с двумя тепловыми резервуарами — с i -м нагревателем и i -м холодильником. В этом процессе у i -го нагревателя будет заимствовано количество теплоты $\delta Q_{i \text{ нагр}}$, у i -го холодильника — количество теплоты $\delta Q_{i \text{ хол}}$. В силу неравенства Клаузиуса (16.10) для произвольного кругового процесса с двумя тепловыми резервуарами имеем

$$\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ хол}}}{T_{i \text{ хол}}} \leq 0.$$

Аналогичные рассуждения можно провести и выписать неравенства Клаузиуса в частном случае для всех пар резервуаров с одинаковым номером i . Сложив между собой эти неравенства, получим

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ хол}}}{T_{i \text{ хол}}} \right) \leq 0.$$

В левой части стоит сумма элементарных количеств приведенной теплоты, полученных термодинамической системой (рабочим телом) в

круговом процессе K от всех тепловых резервуаров, то есть приведенная теплота кругового процесса (см. (16.11)):

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ хол}}}{T_{i \text{ хол}}} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Неравенство Клаузиуса в общем виде (16.12) доказано.

Если круговой процесс K равновесный и обратимый, для каждой пары тепловых резервуаров с одинаковым номером i (нагревателя и холодильника), которые выбираются с помощью системы адиабат описанным выше способом, он представляет собой цикл Карно. В качестве рабочего тела этого цикла рассматривается исходная термодинамическая система и все тепловые резервуары, кроме двух с фиксированным номером i : i -го нагревателя и i -го холодильника. Для цикла Карно между парой тепловых резервуаров с номером i имеет место равенство:

$$\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ хол}}}{T_{i \text{ хол}}} = 0.$$

Сложив аналогичные равенства, записанные для всех имеющихся пар резервуаров, получим равенство Клаузиуса (16.13) для обратимого кругового процесса K :

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ хол}}}{T_{i \text{ хол}}} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

что и требовалось доказать.

§ 17. Энтропия

Рассмотрим произвольный обратимый круговой процесс $1-a-2-b-1$, график которого в координатах $V-P$ изображен на рис. 49. Как следует из равенства Клаузиуса (16.13), приведенная теплота этого процесса равна нулю:

$$\oint_{1-a-2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (17.1)$$

Приведенную теплоту кругового процесса можно представить как сумму двух слагаемых — приведенной теплоты процессов $1-a-2$ и $2-b-1$. Соответственно, интеграл в равенстве (17.1) равен сумме двух интегралов:

$$\oint_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} + \oint_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (17.2)$$

Ввиду обратимости рассматриваемого процесса в целом и каждой его части имеет место равенство:

$$\oint_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T},$$

с учетом которого можно преобразовать выражение (17.2) и привести его к следующему виду:

$$\oint_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} - \oint_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad \oint_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (17.3)$$

Равенство (17.3) означает, что приведенная теплота процесса перехода термодинамической системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 по пути 1-a-2 и по пути 1-b-2 одинакова. Поскольку процесс 1-a-2-b-1 является произвольным, можно утверждать, что аналогичное равенство имеет место для любых обратимых процессов перехода термодинамической системы из начального состояния в конечное. Таким образом, *приведенная теплота обратимого процесса перехода термодинамической системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние не зависит от пути перехода (то есть от последовательности состояний, в которых находилась система), а определяется только параметрами начального и конечного состояний.*

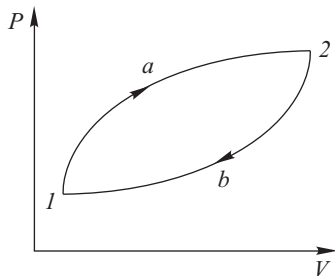


Рис. 49

Это свойство приведенной теплоты обратимого процесса аналогично свойству консервативных сил в механике, а именно: работа консервативных сил не зависит от пути перехода механической системы из начального состояния в конечное, а определяется только ее конфигурацией (взаимным расположением всех тел) в начальном и конечном состояниях. Через работу консервативных сил вводится понятие потенциальной энергии механической системы: потенциальная энергия — это функция координат всех тел, убыль которой при переходе системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние равна работе консервативных сил.

Учитывая аналогию с механикой и основываясь на доказанном свойстве приведенной теплоты обратимого термодинамического процесса — ее независимости от пути перехода системы из начального состояния в конечное, можно прийти к заключению о том, что существует такая функция состояния термодинамической системы, изменение которой при обратимом переходе системы из произвольного начального в произвольное конечное состояние равно приведенной теплоте такого перехода. Эта функция состояния получила название *энтропии*.

Итак, *энтропия* S — это функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте обратимого процесса перехода системы из произвольного начального состояния 1

в произвольное конечное состояние 2:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (17.4)$$

Определение *энтропии в дифференциальной форме* следующее:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (17.5)$$

где δQ — элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой из внешней среды (от теплового резервуара) в обратимом процессе, T — температура термодинамической системы.

Добавление произвольной постоянной величины к значению энтропии S во всех равновесных состояниях термодинамической системы не изменит определяющих энтропию равенств (17.4) и (17.5). Следовательно, энтропия S определена с точностью до произвольной постоянной величины.

Единица энтропии — джоуль на кельвин (Дж/К).

Энтропия идеального газа. Получим формулу для энтропии одного моля идеального газа как функции его параметров состояния. С этой целью воспользуемся определением (17.5), подставив в него в соответствии с первым началом термодинамики величину $\delta Q = dU + PdV$:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{C_V dT + (RT/V)dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (17.6)$$

В преобразованиях учли, что приращение внутренней энергии одного моля идеального газа имеет вид $dU = C_V dT$ (см. (10.10)); давление P выразили из уравнения состояния $PV = RT$.

Интегрируя обе части равенства (17.6), получим молярную энтропию идеального газа S_m :

$$S_m = C_V \ln T + R \ln V_m + \text{const}, \quad (17.7)$$

где через V_m обозначим объем одного моля газа.

Энтропия ν моль вещества равна:

$$S = \nu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + \text{const} \right), \quad (17.8)$$

где V — объем газа.

§ 18. Закон возрастания энтропии

Изменение энтропии при необратимых процессах. Пусть термодинамическая система совершила переход 1-а-2 из равновесного

состояния 1 в равновесное состояние 2, причем процесс перехода может быть обратимым или необратимым. Процесс обратного перехода 2–b–1 из состояния 2 в состояние 1 равновесный и, следовательно, обратимый (рис. 50).

Поскольку круговой процесс 1–a–2–b–1 в целом является, вообще говоря, необратимым, справедливо неравенство Клаузиуса (16.12):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \text{ (необр)}}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \text{ (обр)}}^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (18.1)$$

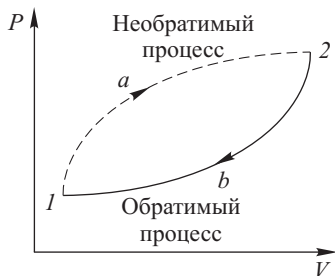


Рис. 50

В соответствии с равенством Клаузиуса (16.13) приведенная теплота обратимого процесса 2–b–1 равна приращению энтропии системы:

$$\int_{2 \text{ (обр)}}^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2. \quad (18.2)$$

Сопоставляя выражения (18.1) и (18.2), получим

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \text{ (необр)}}^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.3)$$

Если состояние 2 бесконечно мало отличается от состояния 1, неравенство (18.3) можно записать в дифференциальной форме следующим образом:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.4)$$

Оба неравенства (18.3) и (18.4) означают следующее: *приращение энтропии термодинамической системы в произвольном (обратимом или необратимом) процессе всегда больше или равно приведенной теплоте этого процесса*. Знак равенства в (18.3) и (18.4) имеет место, если процесс 1–a–2 обратимый (в соответствии с определением энтропии (18.4) и (18.5)).

Закон возрастания энтропии. Пусть теперь в необратимом, вообще говоря, процессе 1–a–2 (см. рис. 50) система является адиабатически изолированной. Поскольку адиабатический процесс осуществляется без теплообмена с окружающей средой ($\delta Q = 0$), приведенная

теплота процесса 1–а–2 равна нулю:

$$\int_{1 \text{ (необр)}}^2 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

С учетом этого условия из (18.3) и (18.4) следует:

$$S_2 - S_1 \geq 0, \quad (18.5)$$

$$dS \geq 0. \quad (18.6)$$

Неравенства (18.5) и (18.6) выражают так называемый *закон возрастания энтропии: в любом процессе, который осуществляется в адиабатически изолированной системе, энтропия либо возрастает, либо остается неизменной.*

Если все процессы в конце концов завершились и система пришла в состоянии термодинамического равновесия, ее энтропия имеет максимальное значение.

Если процесс перехода адиабатически изолированной системы из произвольного состояния 1 в произвольное состояние 2 является равновесным (обратимым), то приращение энтропии равно нулю. Действительно, эта величина по определению равна приведенной теплоте процесса (см. (17.4)) и, следовательно, равна нулю, так как $\delta Q = 0$:

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \text{ (обр)}}^2 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Таким образом, для равновесных (обратимых) адиабатических процессов в (18.5) и (18.6) имеет место знак равенства:

$$S_2 - S_1 = 0,$$

$$dS = 0,$$

то есть энтропия остается неизменной ($S = \text{const}$).

Кратко обобщим полученные в настоящем параграфе результаты. В произвольном (обратимом или необратимом) процессе с любой термодинамической системой приращение энтропии больше или равно приведенной теплоте процесса: $S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$, $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$; знак равенства имеет место для равновесных (обратимых) процессов. В произвольном (обратимом или необратимом) процессе с адиабатически изолированной системой приращение энтропии больше или равно нулю: $\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0$, $dS \geq 0$ (энтропия возрастает); знак равенства имеет место для обратимых процессов.

В посвященной второму началу термодинамики главе мы придерживались следующей логики рассуждений. Исходя из второго начала, была доказана теорема Карно и неравенство Клаузиуса. Затем, на основе неравенства Клаузиуса был получен закон возрастания энтропии в адиабатически изолированной системе. Цепочку рассуждений можно провести в обратной последовательности и показать, что из закона возрастания энтропии следует справедливость второго начала термодинамики в формулировках Томсона и Клаузиуса. Необходимо иметь в виду, что закон возрастания энтропии и постулат второго начала термодинамики равносильны.

Расширение идеального газа в вакуум. Рассмотрим пример необратимого процесса, протекающего в адиабатически изолированной системе и покажем, что энтропия в таком процессе возрастает. Пусть теплоизолированный сосуд разделен на две части перегородкой. В одной части объемом V_1 находится идеальный газ в количестве 1 моль, в другой части сосуда объемом V_2 — вакуум. Перегородку убирают, и газ расширяется, занимая объем $V_1 + V_2$. Найдем приращение энтропии газа ΔS .

Процесс является адиабатическим ($Q = 0$). Объем термодинамической системы $V_1 + V_2$ остается неизменным, следовательно, газ не совершает работы ($A = 0$). Из первого начала термодинамики (9.8) следует, что внутренняя энергия идеального газа в этом процессе не изменяется:

$$\Delta U = Q - A = 0.$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры ($U = \nu C_V T$), из постоянства внутренней энергии следует, что температура газа в процессе его адиабатического расширения в вакуум также остается неизменной:

$$T = \text{const.}$$

Если существует хотя бы один способ (процесс) равновесного обратимого перевода термодинамической системы из начального состояния с объемом газа V_1 в конечное состояние с объемом $V_1 + V_2$ и одинаковым значением температуры в этих состояниях, то искомое приращение энтропии ΔS можно вычислить с помощью формулы (17.7) энтропии идеального газа в равновесном состоянии. Действительно, поскольку приращение энтропии не зависит от способа перехода системы из одного равновесного состояния в другое, конкретный вид процесса перехода не играет роли. Важно лишь, чтобы такой переход был принципиально осуществимым. Для рассматриваемого процесса расширения идеального газа в вакуум равновесный способ перехода из начального равновесного состояния в конечное существует — это равновесное изотермическое расширение газа. При таком расширении

объем газа изменяется от величины V_1 до V_2 , температура остается неизменной. Следовательно, начальное и конечное состояния газа в равновесном процессе перехода совпадают с таковыми в процессе адиабатического расширения газа в вакуум. Итак, можно пользоваться формулой (17.7), из которой следует:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{кон}}}{T_{\text{нач}}} + R \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \quad (18.7)$$

где $T_{\text{кон}}$, $T_{\text{нач}}$ — конечная и начальная температуры газа ($T_{\text{кон}} = T_{\text{нач}}$); $V_{\text{кон}} = V_1 + V_2$, $V_{\text{нач}} = V_1$ — объем газа в конечном и начальном состояниях соответственно.

Как видно из (18.7), $\Delta S = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$, то есть энтропия идеального газа при его адиабатическом расширении в вакуум возрастает. Следовательно, рассматриваемый процесс является необратимым.

§ 19. Основное уравнение термодинамики. Метод термодинамических функций

Рассмотрим совместно первое начало термодинамики в форме:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

и равенство, определяющее приращение dS энтропии системы в обратимом процессе, которое, по существу, является следствием второго начала термодинамики:

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

Исключив δQ , получим так называемое *основное уравнение термодинамики*:

$$TdS = dU + \delta A, \quad (19.1)$$

где T — абсолютная температура, dS — приращение энтропии, dU — приращение внутренней энергии термодинамической системы, $\delta A = PdV$ — совершенная системой элементарная работа. Равенство (19.1) справедливо для равновесных (обратимых) процессов.

Из первого начала термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ и соотношения $\delta Q \leq TdS$, которое справедливо для произвольного (обратимого или необратимого) процесса (см. (18.4)), вытекает так называемое *термодинамическое неравенство*:

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (19.2)$$

Неравенство (19.2) справедливо для произвольного процесса.

Метод термодинамических функций. Коротко напомним некоторые формулы математического анализа. Рассмотрим функцию двух переменных x и y :

$$f = f(x, y).$$

Дифференциал функции f равен

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy, \quad (19.3)$$

где $\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$ — частная производная по x функции $f(x, y)$, $\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x$ — частная производная по y функции $f(x, y)$. Частная производная вычисляется по тем же правилам, что и производная функции одной переменной при условии, что остальные переменные рассматриваются как постоянные параметры.

Если в процессе преобразований получено выражение вида

$$df = A dx + B dy, \quad (19.4)$$

то f является функцией переменных x и y , а коэффициенты A и B представляют собой частные производные функции $f(x, y)$:

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad (19.5)$$

$$B(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (19.6)$$

Из курса математического анализа известно, что значение второй производной функции двух переменных не зависит от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}. \quad (19.7)$$

Воспользуемся перечисленными свойствами функции нескольких переменных для вывода зависимости внутренней энергии произвольной термодинамической системы от объема и связи между теплоемкостями C_P и C_V . Эти соотношения будут получены с помощью так называемого *метода термодинамических функций*.

Зависимость внутренней энергии произвольной термодинамической системы от объема. Рассмотрим произвольную физически однородную и изотропную термодинамическую систему, состояние которой определяется только тремя параметрами — давлением P , объемом V и температурой T , например, идеальный газ. Будем рассматривать внутреннюю энергию $U(P, V, T)$ такой системы как функцию только двух переменных — объема V и температуры T , а третий параметр — давление P — исключим с помощью уравнения состояния, выразив его через объем и температуру: $P = P(V, T)$. Итак, $U = U(V, T)$.

Из основного уравнения термодинамики (19.1) получим

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU(V, T) + PdV}{T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right] = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] dV. \end{aligned} \quad (19.8)$$

Представим это выражение в следующей форме:

$$dS = A(V, T) dT + B(V, T) dV,$$

где

$$A(V, T) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (19.9)$$

$$B(V, T) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T}. \quad (19.10)$$

Из (19.8) следует, что энтропия S может рассматриваться как функция переменных V и T (см. текст, следующий после формулы (19.4)):

$$S = S(V, T).$$

В этом утверждении не содержится ничего нового. Действительно, энтропия S — функция состояния системы, она зависит от трех параметров P , V и T , один из которых, в частности, P можно исключить с помощью уравнения состояния. Более интересным является тот факт, что функции $A(V, T)$ и $B(V, T)$ в (19.9) и (19.10) представляют собой частные производные энтропии по температуре T и объему V соответственно:

$$A(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (19.11)$$

$$B(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (19.12)$$

Значение второй производной функции двух переменных не зависит от порядка дифференцирования (см. (19.7)). Поэтому:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

или с учетом (19.11) и (19.12):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V.$$

Подставим в это равенство $A(V, T)$ и $B(V, T)$ из (19.9) и (19.10):

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right\}_V.$$

Выполнив дифференцирование, получим

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \right).$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V},$$

продолжим преобразования и найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (19.13)$$

Соотношение (19.13) определяет зависимость внутренней энергии U произвольной термодинамической системы от ее объема V .

Пример. В качестве примера использования полученной формулы рассмотрим зависимость от объема внутренней энергии идеального газа. Как указывалось выше (см. § 10, закон Джоуля), экспериментально было установлено, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема. Это утверждение можно доказать с помощью формулы (19.13) и уравнения состояния идеального газа.

Воспользовавшись уравнением состояния $PV = \nu RT$, где ν — количество вещества (моль), найдем частную производную давления по температуре при постоянном объеме

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \nu \frac{R}{V},$$

и подставим ее в (19.13):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \nu \frac{R}{V} - P = P - P = 0.$$

Таким образом, производная по объему внутренней энергии идеального газа равна нулю. Это означает, что внутренняя энергия от объема не зависит, а определяется только температурой T газа (закон Джоуля):

$$U = U(T).$$

Равенство (19.13) не позволяет определить конкретный вид функции $U(T)$.

§ 20. Связь теплоемкостей C_P и C_V произвольной термодинамической системы

Воспользовавшись методом термодинамических функций, получим еще одно важное соотношение — связь между теплоемкостями при постоянном давлении C_P и постоянном объеме C_V произвольной физически однородной и изотропной термодинамической системы, состояние которой полностью определяется тремя параметрами P , V и T . Как и

раньше (см. § 19), внутреннюю энергию такой системы будем считать функцией объема и температуры $U = U(V, T)$.

Согласно (10.6) теплоемкость термодинамической системы в произвольном процессе равна

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}, \quad (20.1)$$

В этом выражении частную производную внутренней энергии по температуре $\left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V$ заменили на C_V . Равенство $C_V = \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right)_V$ следует из (10.6) при $V = \text{const}$.

Чтобы определить C_P , будем считать, что процесс, теплоемкость которого вычисляется по формуле (20.1), происходит при постоянном давлении $P = \text{const}$. В этом случае в (20.1) нужно заменить производную $\frac{dV}{dT}$ на частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$:

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (20.2)$$

Подставив $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ из (19.13) в (20.2), найдем

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (20.3)$$

Из термодинамического тождества (см. (8.3)) выразим частную производную $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

и подставим в (20.3). Тогда

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2.$$

Разность теплоемкостей C_P и C_V произвольной термодинамической системы равна:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2. \quad (20.4)$$

Поскольку для всех реально существующих тел увеличение объема приводит к уменьшению давления, частная производная давления по объему всегда отрицательна: $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ (в противном случае тело термодинамически неустойчиво и должно мгновенно распасться на множество мельчайших частей). С учетом этого обстоятельства из (20.4) следует, что разность теплоемкостей C_P и C_V — положительная величина:

$$C_P - C_V > 0. \quad (20.5)$$

Таким образом, показано (20.5), что теплоемкость в процессах с постоянным давлением всегда больше теплоемкости при постоянном объеме.

§ 21. Термодинамические потенциалы и их свойства

В термодинамике под функцией состояния понимают такую характеристику термодинамической системы, которая полностью определяется параметрами состояния, в частности, для физически однородных и изотропных систем — давлением, температурой и объемом. Примерами функций состояния являются внутренняя энергия $U(P, V, T)$ и энтропия $S(P, V, T)$. Для описания свойств термодинамических систем используются так называемые *термодинамические потенциалы*, которые представляют собой функции состояния, причем каждый потенциал удобно рассматривать как функцию определенного набора независимых переменных — параметров состояния. Рассмотрим некоторые из термодинамических потенциалов.

Внутренняя энергия. Функция состояния термодинамической системы — внутренняя энергия U — является одним из термодинамических потенциалов. Выразим приращение dU из основного уравнения термодинамики (19.1):

$$dU = TdS - PdV.$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия U может рассматриваться как функция двух параметров состояния — энтропии S и объема V , которые называют естественными переменными функции U (см. (19.4)):

$$U = U(S, V).$$

Отметим следующие свойства внутренней энергии, которые непосредственно вытекают из уравнения (9.9), выражающего первое начало термодинамики.

В адиабатических процессах, когда $\delta Q = 0$, совершенная термодинамической системой работа δA равна убыли внутренней энергии:

$$\delta A = -dU.$$

В изохорических процессах ($V = \text{const}$) полученное термодинамической системой количество теплоты равно приращению ее внутренней энергии:

$$\delta Q = dU.$$

Свободная энергия. Термодинамический потенциал, называемый *свободной энергией*, определяется выражением

$$F = U - TS, \quad (21.1)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия, T — абсолютная температура.

Перечислим некоторые особенности свободной энергии F .

1. Вычислив с учетом основного уравнения термодинамики (19.1) приращение свободной энергии F в обратимых процессах, получим

$$dF = dU - TdS - SdT = dU - PdV - SdT = -SdT - PdV, \quad (21.2)$$

откуда следует, что естественными переменными функции F являются температура T и объем V (см. (19.4)).

2. Рассмотрим равновесный (обратимый) процесс при постоянной температуре. Выразим из уравнения (19.1), справедливого для любого равновесного процесса, работу δA системы при условии $T = \text{const}$:

$$\delta A = TdS - dU = -d(U - TS) = -dF. \quad (21.3)$$

Равенство (21.3) означает, что в обратимых процессах при постоянной температуре работа термодинамической системы равна убыли ее свободной энергии.

3. Пусть термодинамическая система участвует в произвольном процессе (обратимом или необратимом), который происходит при постоянных температуре и объеме ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). В этих условиях из термодинамического неравенства (19.2), справедливого для произвольного процесса, следует:

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + PdV = dU, \\ d(U - TS) &= dF \leq 0. \end{aligned} \quad (21.4)$$

Неравенство (21.4) подразумевает, что любой протекающий при постоянных температуре и объеме процесс сопровождается уменьшением свободной энергии. Следовательно, когда процесс завершится и система придет в состояние равновесия, свободная энергия достигнет своего минимального значения.

Таким образом, минимум свободной энергии является необходимым условием состояния устойчивого термодинамического равновесия системы при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$:

$$F = F_{\text{мин}}. \quad (21.5)$$

Термодинамический потенциал Гиббса. Термодинамический потенциал Гиббса, обозначаемый буквой G , определяется выражением

$$G = U - TS + PV. \quad (21.6)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия, P , V и T — давление, объем и температура соответственно.

Перечислим основные особенности термодинамического потенциала Гиббса G .

1. С учетом (19.1) найдем приращение потенциала Гиббса в обратимых процессах:

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP = \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP. \end{aligned} \quad (21.7)$$

Отсюда следует, что естественными переменными функции G являются температура T и давление P : $G = G(T, P)$ (см. (19.4)).

2. Получим соотношение, которое будет использовано при анализе фазового равновесия (§ 28). Приращение потенциала Гиббса, согласно (21.7), равно:

$$dG = -SdT + VdP.$$

С другой стороны, дифференциал функции $G = G(T, P)$ можно представить в виде (см. (19.3)):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP.$$

Сравнивая два последних равенства, получим

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T.$$

Воспользовавшись тем обстоятельством, что результат последовательного дифференцирования по двум переменным функции двух переменных, в частности, $G = G(T, P)$, не зависит от порядка дифференцирования, найдем

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Итак, окончательно имеем

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (21.8)$$

3. Произвольный процесс (обратимый или необратимый), происходящий при постоянных температуре и давлении ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$), сопровождается уменьшением потенциала Гиббса:

$$dG \leq 0. \quad (21.9)$$

Действительно, из справедливого для любого процесса термодинамического неравенства (19.2) при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ следует:

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + PdV, \\ d(U - TS + PV) &= dG \leq 0. \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Когда все процессы, происходящие в термодинамической системе при постоянных давлении и температуре, прекратятся, и система придет в состояние равновесия, термодинамический потенциал Гиббса будет иметь минимальное значение.

Таким образом, минимум потенциала Гиббса является необходимым условием устойчивого термодинамического равновесия системы при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$:

$$G = G_{\text{мин}}. \quad (21.10)$$

Энтальпия. По определению *энтальпия* термодинамической системы равна:

$$H = U + PV. \quad (21.11)$$

где U — внутренняя энергия, P , V — давление и объем.

Энтальпия обладает следующими особенностями.

1. С учетом (19.1) приращение энтальпии системы в обратимых процессах равно:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP. \quad (21.12)$$

Естественными переменными функции являются энтропия S и давление P : $H = H(S, P)$ (см. (19.4)).

2. В процессах при постоянном давлении ($P = \text{const}$) количество теплоты, полученное системой, равно приращению энтальпии:

$$\delta Q = dU + PdV = d(U + PV) = dH.$$

§ 22. Связь энтропии и вероятности

Энтропия есть функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте равновесного процесса перехода системы из начального состояния в конечное. Такое определение основывается на постулатах термодинамики. Рассмотрим молекулярно-кинетический смысл энтропии.

Как показано выше (см. § 18), следствием второго начала термодинамики является закон возрастания энтропии в адиабатически изолированной системе (фактически он равносильен постулату второго начала термодинамики). Приведем формулировку этого закона.

Утверждение 1. *Все процессы в адиабатически изолированной термодинамической системе происходят в направлении возрастания энтропии:*

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} \geq 0,$$

где $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{нач}}$ — энтропия в конечном и начальном состояниях.

Следствиями закона возрастания энтропии являются утверждения 2 и 3.

Утверждение 2. Если в адиабатически изолированной системе все макроскопические процессы, которые могли сопровождаться только увеличением энтропии, завершены и система пришла в состояние равновесия, то энтропия имеет наибольшее значение. Таким образом, *в состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной термодинамической системы максимальна.*

Утверждение 3. *Обратный переход системы из состояния с большей энтропией в состояние с меньшей энтропией невозможен, так как его осуществление противоречило бы второму началу термодинамики.*

В молекулярно-кинетической теории для описания свойств термодинамических систем и процессов применяется понятие вероятности состояния. Закономерности, которые на языке термодинамики изложены в утверждениях 1, 2 и 3, можно сформулировать в терминах молекулярно-кинетической теории. Это сделано в утверждениях 4, 5, 6, которые касаются адиабатически изолированной термодинамической системы.

Утверждение 4. *Всякий процесс в адиабатически изолированной системе представляет собой переход из состояния с меньшей вероятностью в состояние с большей вероятностью.*

Утверждение 5. *Вероятность равновесного состояния максимальна.*

Утверждение 6. *Переход системы из состояния с большей вероятностью в состояние с меньшей вероятностью в принципе возможен, но крайне маловероятен.*

Если соответствующие друг другу утверждения 1 и 4, 2 и 5 имеют, по существу, одинаковое содержание, сформулированное в одном случае с помощью понятия энтропии, в другом — вероятности, то утверждение 3 принципиально отличается от соответствующего ему утверждения 6, а именно, процессы, необратимые с точки зрения термодинамики, согласно выводам молекулярно-кинетической теории, обратимы.

В этом и состоит главное отличие представлений молекулярно-кинетической теории от выводов аксиоматической, основанной на постулатах термодинамики.

Анализ утверждений 1–6 показывает, что понятия энтропии и вероятности состояния должны быть тесно связаны между собой. Выясним эту взаимосвязь.

Мы не ставим перед собой задачу доказать утверждения 4–6. Продемонстрируем их справедливость на примере процесса адиабатического расширения идеального газа в вакуум, который, как было показано выше, сопровождается увеличением энтропии и является необратимым (см. § 18).

Предварительно необходимо рассмотреть понятие вероятности состояния термодинамической системы.

Макросостоянием термодинамической системы называется такое состояние, в котором заданы значения ее макроскопических параметров: объема, давления, температуры, внутренней энергии и пр.

Микросостояние — это состояние, в котором заданы параметры всех частиц системы. К таковым относятся: пространственные координаты, скорость, энергия, импульс и пр.

Принципиальный способ определить микросостояние системы состоит в следующем. Всем частицам системы необходимо присвоить порядковые номера $(1, 2, \dots, i, \dots)$, сделав их таким способом различимыми. Затем задать значения характеризующих частицы параметров: координат x_i, y_i, z_i , проекций скорости V_{xi}, V_{yi}, V_{zi} и пр. Совокупность значений параметров всех частиц и определяет микросостояние системы.

Статистическим весом Ω (термодинамической вероятностью) состояния термодинамической системы называется число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние.

Пусть макросостояние системы характеризуется фиксированными значениями давления P , объема V и температуры T . Если, например, поменять местами какие-либо две частицы с номерами i и k , то давление, объем и температура не изменятся, то есть макросостояние останется прежним. Однако микросостояние будет иным, поскольку изменились значения координат $x_i, y_i, z_i, x_k, y_k, z_k$. В макроскопических термодинамических системах число частиц велико (в 1 см^3 идеального газа при нормальных условиях содержатся приблизительно $2,68 \cdot 10^{19}$ молекул). Каждое макросостояние такой системы реализуется огромным числом способов — микросостояний. Соответственно статистический вес Ω также очень велик.

Математическая вероятность некоторого макросостояния равна отношению его статистического веса Ω к числу *всех* возможных микросостояний системы. Таким образом, математическая и термодинамическая вероятность (статистический вес) связаны прямой пропорциональной зависимостью. В дальнейшем мы будем пользоваться термодинамической вероятностью.

Рассмотрим процесс расширения идеального газа в вакуум. Для облегчения вычислений будем считать, что в газе имеется всего четыре молекулы. Конечно, такую систему нельзя рассматривать в качестве макроскопической. Но для наших целей даже такой крайне упрощенной модели достаточно. В начальном состоянии газ занимает одну половину разделенного перегородкой на две равные части сосуда. Перегородку убирают, и газ расширяется, заполняя весь сосуд (рис. 51). В процессе расширения число молекул в левой половине сосуда уменьшается, в правой — увеличивается. В конце концов газ перейдет в

такое равновесное состояние, когда число молекул в обеих половинах сосуда в среднем будет одинаковым: по две молекулы в каждой.

Рассмотрим макросостояния системы, каждое из которых характеризуется определенными значениями давления газа в левой и правой половинах сосуда. Поскольку давление занимающего некоторый объем газа зависит от числа молекул в этом объеме ($P = NkT/V$, где N — полное число молекул в объеме V), в рассматриваемом примере макросостояние — это такое состояние газа в сосуде, для которого заданы числа молекул N_1 и N_2 в его левой и правой половинах.

Чтобы определить микросостояние системы, необходимо присвоить каждой молекуле порядковый номер и указать значения всех ее параметров (пространственные координаты, компоненты скорости и т. д.). Ограничимся лишь указанием, в какой половине сосуда — левой или правой — в данный момент находится молекула. Из всех возможных параметров таким образом определяется только пространственное положение молекулы, причем вместо точного значения ее координат

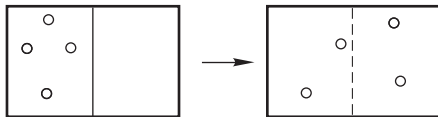


Рис. 51

задается лишь область сосуда, где расположена молекула. Итак, микросостояние системы определено, если указано место расположения в сосуде каждой молекулы.

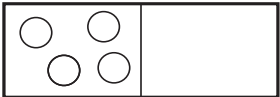
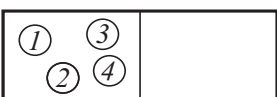
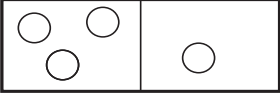
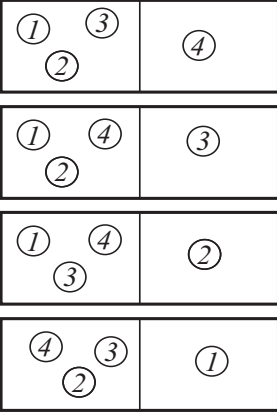

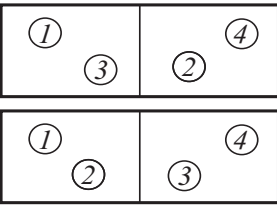
В рамках описанной упрощенной модели рассчитаем статистический вес Ω различных макросостояний газа в процессе его перехода из начального состояния, когда все молекулы сконцентрированы в левой половине сосуда, в конечное состояние, в котором газ занимает весь сосуд. Результаты расчета представлены в табл. 22.1.

Проиллюстрируем в качестве примера метод расчета статистического веса макросостояния, в котором в каждой половине сосуда находятся две молекулы: $N_1 = 2$, $N_2 = 2$. Для размещения в левой половине первую молекулу можно выбрать из четырех имеющихся молекул четырьмя различными способами, вторую молекулу — из трех оставшихся молекул тремя различными способами. Таким образом, число различных способов выбрать из четырех молекул две составляет величину $4 \cdot 3 = 12$. Поскольку последовательность размещения молекул в левой половине сосуда не имеет значения, число различных способов заполнить левую половину сосуда двумя молекулами из четырех будет вдвое меньше $12 : 2 = 6$. Это и есть число различных микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние ($N_1 = 2$, $N_2 = 2$): $\Omega = 6$.

Из последней колонки табл. 22.1 видно, что в процессе расширения газа, то есть при уменьшении числа молекул в левой и увеличении в правой половине сосуда, величина Ω возрастает, принимая последова-

тельно значения 1, 4, 6. Это означает, что система переходит из состояния с меньшей вероятностью в состояние с большей вероятностью. Вероятность равновесного состояния, когда в обеих частях сосуда находится в среднем одинаковое число молекул, является максимальной: $\Omega = 6$.

Т а б л и ц а 22.1

Макросостояние	Микросостояние	Статистический вес Ω
 $(N_1 = 4; N_2 = 0)$		$\Omega = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4!} = 1$
 $(N_1 = 3; N_2 = 1)$		$\Omega = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{3!} = 4$
 $(N_1 = 2; N_2 = 2)$	 и т. д., всего 6 различных состояний	$\Omega = \frac{4 \cdot 3}{2!} = 6$

Установившееся равновесие является динамическим. Это означает, что между двумя частями сосуда непрерывно происходит обмен молекулами, но число молекул, переходящих из левой половины в правую и обратно, за достаточно большой промежуток времени в среднем одинаковое. Поэтому число молекул N_1 в левой половине сосуда в среднем равно числу молекул N_2 в правой половине и равно одной второй полного числа N всех молекул: $N_1 = N_2 = N/2$.

Однако если в любой заданный момент времени определить точное число молекул в любом фиксированном объеме, в частности, в левой или правой половинах сосуда, то вследствие хаотического случайного характера теплового движения молекул в условиях равновесия это число не равно своему среднему значению $N/2$, а отличается от него в большей или меньшей степени. Такие отклонения числа молекул от своего среднего значения называются *флуктуациями*.

Тепловыми флуктуациями называются вызванные тепловым движением самопроизвольные отклонения числа молекул в заданном объеме от своего среднего равновесного значения, а также вызванные тепловым движением самопроизвольные отклонения любых других физических величин от своих средних значений.

В принципе возможна флуктуация, вследствие которой все молекулы находившегося в состоянии равновесия газа вдруг окажутся сосредоточенными в одной половине сосуда. Очевидно, что вероятность такого события мала, и она тем меньше, чем больше общее число молекул газа N . Вместе с тем, такая вероятность существует, она отлична от нуля. Таким образом, благодаря тепловой флуктуации занимавший весь сосуд и находившийся в состоянии равновесия газ может оказаться сосредоточенным в одной половине сосуда, то есть газ перейдет из равновесного в неравновесное состояние. Этот процесс сопровождается уменьшением энтропии системы.

Рассмотренный пример показывает, что запрещенный с термодинамической точки зрения процесс, который сопровождается уменьшением энтропии, хотя и маловероятен, но в принципе возможен в рамках представлений молекулярно-кинетической теории (статистической физики).

Данные табл. 22.1 демонстрируют справедливость приведенных в начале параграфа утверждений 4–6 и показывают, что энтропия и вероятность состояния — это величины, которые в термодинамических процессах изменяются одинаковым образом, что подтверждает их тесную взаимосвязь.

Формула Больцмана. Итак, в адиабатически изолированной системе всякий процесс проходит в направлении возрастания энтропии и, вместе с тем, сопровождается увеличением вероятности состояния. Больцман постулировал, что между энтропией и вероятностью должно существовать взаимнооднозначное соответствие, и показал, что энтропия S пропорциональна логарифму статистического веса, а именно:

$$S = k \ln \Omega, \quad (22.1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Соотношение (22.1) называется *формулой Больцмана*.

Формулу Больцмана можно обосновать, опираясь на следующие соображения. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из

двух подсистем (рис. 52). Энтропия — аддитивная величина. В рассматриваемом примере энтропия S составной системы равна сумме энтропий S_1 и S_2 каждой из ее частей:

$$S = S_1 + S_2. \quad (22.2)$$

Действительно, приращение dS энтропии системы можно выразить через приращения dS_1 и dS_2 ее подсистем:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{T} = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = dS_1 + dS_2,$$

где δQ , δQ_1 и δQ_2 — количества теплоты, полученные системой и ее составными частями в равновесном процессе. Полагая справедливым равенство $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$, мы пренебрегаем энергией тонкого слоя, который является границей подсистем, по сравнению с их внутренней энергией. Результат интегрирования полученного соотношения (см. (22.2)) доказывает аддитивность энтропии.

Статистический вес системы Ω равен произведению статистических весов Ω_1 и Ω_2 каждой из подсистем:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \quad (22.3)$$

Действительно, если первая подсистема находится в некотором фиксированном микросостоянии, вторая может находиться в любом из всех возможных микросостояний,

число которых равно ее статистическому весу Ω_2 , то есть каждому микросостоянию первой подсистемы соответствует Ω_2 микросостояний второй подсистемы. Тогда полное число всех микросостояний составной системы равно произведению $\Omega_1 \cdot \Omega_2$.

Согласно предположению (постулату) Больцмана энтропия является однозначной универсальной, то есть одинаковой для всех термодинамических систем, функцией статистического веса. Обозначим эту функцию через f . Предположение Больцмана подразумевает справедливость следующих равенств:

$$S = f(\Omega), \quad S_1 = f(\Omega_1), \quad S_2 = f(\Omega_2), \quad (22.4)$$

в которых функция f одна и та же.

Подставим Ω из (22.3) в первое из равенств (22.4), затем выражения для S , S_1 и S_2 из (22.4) в формулу (22.2):

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2).$$

Отсюда следует, что функция f может быть только логарифмической, а именно:

$$S = k \ln \Omega.$$

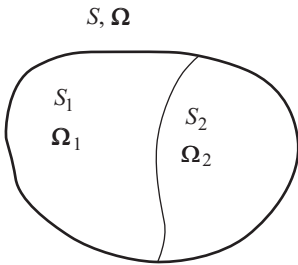


Рис. 52

Доказательство того, что коэффициентом пропорциональности между энтропией и логарифмом статистического веса служит постоянная Больцмана k , мы опускаем. Отметим, что поскольку энтропия S определена с точностью до произвольной постоянной, можно рассчитать ее, логарифмируя не термодинамическую, а математическую вероятность состояния, которые отличаются друг от друга постоянным множителем.

§ 23. Теорема Нернста

Так называемая *теорема Нернста* представляет собой постулат термодинамики (ее третье начало), справедливость которого подтверждается опытом.

Содержание теоремы состоит в следующем. *При приближении к абсолютному нулю энтропия любого тела стремится к определенному конечному пределу, величина которого не зависит от параметров состояния тела (объема, давления, намагниченности и т. д.):*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0.$$

Поскольку энтропия определена с точностью до произвольной постоянной, предел S_0 можно положить равным нулю: $S_0 = 0$. В этом случае

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (23.1)$$

С учетом определения $dS = \delta Q/T$ и равенства энтропии нулю при $T = 0$ (см. формулу (23.1)) можно представить энтропию тела при температуре T в виде интеграла:

$$S(T) = S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C(V, T')}{T'} dT', \quad (23.2)$$

где $C(V, T')$ — теплоемкость тела.

Справедливость теоремы Нернста доказывается с помощью вероятностной интерпретации энтропии и формулы Больцмана: $S = k \ln \Omega$. Для этого необходимо определить статистический вес Ω тела при абсолютном нуле. Классическая физика допускает существование множества различных микросостояний системы при $T = 0$: даже если всякое движение частиц вещества прекратилось, их можно менять местами, изменяя тем самым микросостояние (одинаковые частицы предварительно необходимо пронумеровать, сделав их тем самым различимыми). Значит, доказать существование предела (23.1) в рамках классической физики невозможно. Это сделано в квантовой физике, согласно представлениям которой при абсолютном нуле всякое тело находится в основном состоянии со статистическим весом, равным

единице или, в случае так называемых вырожденных состояний, мало отличающимся от единицы: при $T = 0$ $\Omega \sim 1$. Соответственно, $S = k \ln \Omega \sim 0$, то есть при абсолютном нуле энтропия всякого тела близка к нулю.

Следствия теоремы Нернста. Следствие 1. При приближении к абсолютному нулю теплоемкость C любого тела стремится к нулю. В частности, стремятся к нулю теплоемкости C_p и C_V при постоянном давлении и постоянном объеме.

Докажем это утверждение для теплоемкости C_p , считая для простоты, что $C_p(T) > 0$ при любых T . Необходимо доказать, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = 0.$$

Допустим противное: число нуль не является пределом величины $C_p(T)$ при стремлении T к нулю. Тогда должно существовать число $C_{p\text{ мин}}$, обладающее следующим свойством:

$$C_p \geq C_{p\text{ мин}} \quad (23.3)$$

при любых T .

Вычислим энтропию тела при температуре T по формуле (23.2) и проведем оценку интеграла с учетом (23.3):

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(V, T')}{T'} dT' \geq C_{p\text{ мин}} \int_0^T \frac{dT}{T}. \quad (23.4)$$

При стремлении T к нулю интеграл в правой части (23.4) расходится (стремится к бесконечности). Следовательно, предел при $T \rightarrow 0$ левой части неравенства (23.4), а именно $\lim_{T \rightarrow 0} S$, не может быть конечным. Полученное противоречие с теоремой Нерста доказывает невозможность существования числа $C_{p\text{ мин}}$, определенного неравенством (23.3). Следовательно, при стремлении температуры к абсолютному нулю предел теплоемкости $C_p(T)$ равен нулю, что и доказывает следствие 1. Аналогичные рассуждения можно провести для теплоемкости C_V или любой другой. Приведенное доказательство, безусловно, не является строгим, но достаточно наглядно иллюстрирует смысл теоремы Нернста.

Следствие 2. При приближении к абсолютному нулю коэффициент теплового расширения α и термический коэффициент давления β любого тела стремятся к нулю:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0, \quad (23.5)$$

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0, \quad (23.6)$$

где V_0 и P_0 — объем и давление при температуре 0°C .

Доказательство. Докажем формулу (23.5). Термодинамический потенциал Гиббса G является функцией температуры T и давления P . Его дифференциал равен (см. (21.7)):

$$dG(T, P) = -SdT + VdP.$$

Отсюда следует (см. (21.8)):

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (23.7)$$

В соответствии с теоремой Нернста при температурах, близких к абсолютному нулю, энтропия S тела не зависит от значений параметров состояния тела, в частности, от давления P . Следовательно, производная энтропии по переменной P стремится к нулю при стремлении T к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0.$$

Тогда в соответствии с (23.7) равен нулю и предел частной производной объема по температуре при $P = \text{const}$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0.$$

Отсюда вытекает равенство (23.5).

Равенство (23.6) доказывается аналогично с помощью свойств другого термодинамического потенциала — свободной энергии F , которая является функцией двух переменных — температуры T и объема V . Приращение свободной энергии при изменении параметров T и V имеет вид (см. (21.2)):

$$dF(T, V) = -SdT - PdV.$$

Из теоремы математического анализа о независимости второй производной функции двух переменных от порядка дифференцирования следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (23.8)$$

В соответствии с теоремой Нернста при приближении к абсолютному нулю энтропия становится величиной, независящей от параметров состояния тела, в частности, от объема V . Поэтому равен нулю предел:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0.$$

С учетом этого равенства и в соответствии с (23.8) имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0,$$

откуда непосредственно вытекает равенство (23.6).

Оба следствия теоремы Нернста доказаны.

Задачи

4.1. Найти КПД цикла, состоящего из двух изотермических процессов при температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) и двух изобарических процессов при давлениях P_1 и P_2 ($P_1 > P_2$). Рабочим веществом является идеальный газ с теплоемкостью при постоянном давлении C_P .

4.2. Имеются ν молей льда при температуре $T_0 = 273,15$ К и окружающая среда при температуре T ($T > T_0$). Найти максимальную работу, которую может совершить идеальная тепловая машина в этих условиях, если молярная теплота плавления льда q , молярная теплоемкость воды C_B .

4.3. В качестве параметров, характеризующих состояние тела, можно принять его температуру и энтропию. Изобразить графически цикл Карно на диаграмме, откладывая по оси абсцисс энтропию, а по оси ординат температуру. Вычислить с помощью этого графика КПД цикла.

4.4. Найти изменения внутренней энергии и энтропии одного моля идеального газа при расширении его по политропе $PV^n = \text{const}$ от объема V_1 до объема V_2 . Вычислить изменения указанных величин для случая $n = 3$, $V_1 = 10^{-3}$ м³, $V_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ м³, $P_1 = 2 \cdot 10^6$ Па. Молярная теплоемкость газа $C_V = 3R/2$. Найти также количество поглощенной газом теплоты Q .

4.5. В двух теплоизолированных сосудах находятся по одному молю разных идеальных одноатомных газов. Давление в обоих сосудах одинаковое. Температура газа в первом сосуде T_1 , во втором — T_2 . Определить, на сколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить тонкой теплоизолированной трубкой. Как изменится результат, если газы одинаковые?

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 24. Модель газа Ван-дер-Ваальса

Реальные газы, плотность которых не слишком велика, подчиняются уравнению Менделеева–Клапейрона, которое для одного моля вещества имеет следующий вид:

$$PV_m = RT, \quad (24.1)$$

где V_m — молярный объем. Плотность газа увеличивается при понижении температуры и повышении давления. Из опыта известно, что если газ находится при температуре около 0°C и давлении выше 200 атм, то вследствие увеличения плотности наблюдаются заметные отклонения от уравнения Менделеева–Клапейрона.

Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, названного так по имени заложившего основы теории реальных газов голландского ученого Ван-дер-Ваальса (1837–1923), для описания поведения реальных газов в широком интервале плотностей были предложены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния (уравнения Дитеричи, Бертло, Клаузиуса, Камерлинг–Оннеса). Однако уравнение Ван-дер-Ваальса отличается простотой и ясностью физической интерпретации входящих в него параметров и их небольшое число (всего два). Поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса наиболее часто используется при анализе поведения реальных газов и жидкостей.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа, имеет вид

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (24.2)$$

где V_m — молярный объем газа, a и b — так называемые *постоянные Ван-дер-Ваальса*, которые для каждого газа определяются опытным путем. Единицы измерения постоянных a и b : $\text{Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$ и $\text{м}^3/\text{моль}$ соответственно.

Чтобы из (24.2) получить уравнение состояния для произвольного числа ν моль газа, необходимо выразить молярный объем V_m через объем V всего газа:

$$V_m = \frac{V}{\nu}.$$

В результате находим, что уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного числа моль газа имеет вид

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, \quad (24.3)$$

или

$$\left(P + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = \nu RT, \quad (24.4)$$

где величины $a' = a\nu^2$, $b' = \nu b$ также называются *постоянными Ван-дер-Ваальса*.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (24.2) можно получить из уравнения (24.1) состояния идеального газа путем внесения в него поправок, которые имеют простой физический смысл. Рассмотрим эти поправки.

Модель газа Ван-дер-Ваальса. В этой модели принимаются во внимание два фактора, которые существенно влияют на свойства газа в условиях его высокой плотности:

- 1) конечные размеры молекул;
- 2) силы притяжения между молекулами.

Молекулы считаются твердыми упругими шариками, центры которых не могут сблизиться на расстояние, меньшее так называемого диаметра молекулы d (ее характерного линейного размера). В моменты столкновений между молекулами действуют силы отталкивания, а на далеких расстояниях — силы притяжения (ван-дер-ваальсовы силы). Силы притяжения убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния r между молекулами (см. рис. 4). Если $r > 10^{-7}$ см, силы притяжения настолько малы, что ими можно пренебречь. Понятие *сферы молекулярного действия* определяется следующим образом: силы притяжения между молекулами проявляются только внутри этой сферы, а вне ее они полагаются равными нулю. Таким образом, *радиус сферы молекулярного действия* порядка 10^{-7} см. Силы отталкивания и силы притяжения называются *молекулярными* силами.

Напомним, что идеальный газ — это газ, молекулы которого считаются материальными точками; кроме того полагают, что молекулы не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, в модели Ван-дер-Ваальса принимаются в расчет именно те факторы, которыми пренебрегают в модели идеального газа.

1. Поправка, обусловленная конечностью размеров молекул.

Вместо молярного объема V_m (см. (24.1)) в уравнении Ван-дер-Ваальса (24.2) имеется множитель $(V_m - b)$. Появление поправки b к объему газа обусловлено следующей причиной: благодаря конечным размерам молекул реально доступный для их движения объем оказывается меньше, чем объем сосуда V_m , в котором находится газ. Чтобы оценить доступный объем нужно было бы упаковать все молекулы газа вплотную друг к другу и объем получившейся упаковки вычесть из объема сосуда V_m . Таким образом, постоянная b по порядку величины должна быть равна суммарному объему всех содержащихся в сосуде молекул:

$$b \sim N_A V_0,$$

где V_0 — объем одной молекулы газа, N_A — число Авогадро. Более строгий расчет, учитывающий незаполненное веществом пространство, которое имеется между расположенными вплотную друг к другу молекулами в форме шаров, дает величину $b = 4N_A V_0$. Итак, доступный для движения молекул объем, который обозначим через $V_{эф}$, приблизительно равен

$$V_{эф} = V_m - b = V_m - 4N_A V_0. \quad (24.5)$$

2. Поправка, обусловленная наличием сил взаимодействия между молекулами.

Каждая молекула газа испытывает на себе действие сил притяжения со стороны других молекул. Эти силы, называемые *силами Ван-дер-Ваальса*, имеют электростатическое происхождение и проявляются на расстояниях, не превышающих 10^{-7} см (радиус сферы молекулярного действия). Если молекула удалена от стенок сосуда на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то равнодействующая приложенных к ней сил притяжения со стороны других молекул в среднем равна нулю в силу изотропности пространственного окружения рассматриваемой молекулы в пределах сферы молекулярного действия (число и расположение ближайших соседей молекулы в среднем одинаково по любому направлению). Если же молекула находится в поверхностном пристеночном слое газа, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то равнодействующая приложенных к ней сил притяжения отлична от нуля и направлена внутрь занимаемого газом объема. На рис. 53 стрелками показаны силы притяжения одних молекул к другим.

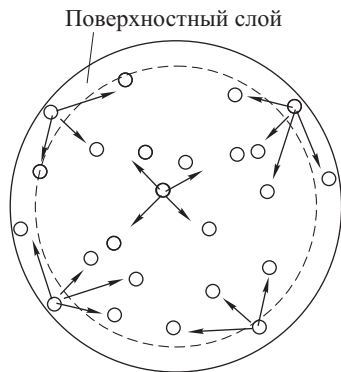


Рис. 53

Таким образом, молекулы в поверхностном (пристеночном) слое газа отличаются по своим свойствам от всех остальных, а именно: они испытывают на себе действие направленной внутрь занимаемого газом объема равнодействующей сил притяжения со стороны других молекул. Пристеночный слой похож на стягивающую газ упругую внешнюю оболочку, которая создает дополнительное, избыточное по отношению к внешнему, давление внутри газа. Это дополнительное давление называется *внутренним* или *молекулярным давлением*.

В уравнении состояния газа Ван-дер-Ваальса (24.2) внутреннее давление учтено благодаря наличию поправки a/V_m^2 к внешнему давлению P . Эффективное давление $P_{эф}$ внутри занимаемого газом объема

равно сумме внешнего давления P и внутреннего давления $P_{\text{внутр}} = a/V_{\text{м}}^2$.

$$P_{\text{эф}} = P + P_{\text{внутр}} = P + \frac{a}{V_{\text{м}}^2}. \quad (24.6)$$

Внутреннее давление $P_{\text{внутр}}$ (как сила, действующая на единицу площади поверхностного пристеночного слоя газа и направленная внутрь занимаемого газом объема) пропорционально числу молекул $N_{\text{сл}}$ этого слоя, приходящихся на единицу его площади, и средней силе молекулярного притяжения $F_{\text{мол}}$, действующей на каждую молекулу пристеночного слоя: $P_{\text{внутр}} \sim N_{\text{сл}} F_{\text{мол}}$. Обе величин $N_{\text{сл}}$ и $F_{\text{мол}}$ пропорциональны концентрации молекул газа или обратно пропорциональны объему газа $V_{\text{м}}$. Поэтому зависимость $P_{\text{внутр}}$ от объема имеет вид

$$P_{\text{внутр}} \sim N_{\text{сл}} F_{\text{мол}} \sim \frac{1}{V_{\text{м}}^2}.$$

Если в уравнение (24.1) вместо объема $V_{\text{м}}$ подставить $V_{\text{эф}}$ из (24.5), вместо давления P — величину $P_{\text{эф}}$ из (24.6), то получим уравнение (24.2):

$$P_{\text{эф}} V_{\text{эф}} = RT, \\ \left(P + \frac{a}{V_{\text{м}}^2} \right) (V_{\text{м}} - b) = RT.$$

Итак, переход от уравнения состояния идеального газа (24.1) к уравнению Ван-дер-Ваальса (24.2), осуществляется благодаря учету двух факторов: во-первых, не весь занимаемый газом объем доступен для движения молекул (поправка b к объему $V_{\text{м}}$); во-вторых, наличие дополнительного внутреннего давления в газе, обусловленного действием молекулярных сил (поправка $a/V_{\text{м}}^2$ к внешнему давлению P).

§ 25. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса

В § 19 была получена зависимость от объема внутренней энергии U произвольной термодинамической системы, состояние которой определяется тремя параметрами — давлением P , объемом V и температурой T (см. формулу (19.13)):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (25.1)$$

Воспользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса в форме (24.2) для расчета внутренней энергии одного моля газа. Выразим из этого урав-

нения давление P и вычислим частную производную давления по температуре:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) &= RT, \\ P &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V^2}, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V_m - b}. \end{aligned} \quad (25.2)$$

Подставим (25.2) в (25.1) и преобразуем полученное выражение, вновь используя уравнение (24.2):

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b} - P = P + \frac{a}{V_m^2} - P = \frac{a}{V_m^2}.$$

Проинтегрируем левую и правую части последнего равенства по объему V , считая температуру постоянной и определив тем самым зависимость внутренней энергии U_m одного моля газа Ван-дер-Ваальса от объема:

$$U_m = -\frac{a}{V_m} + f(T). \quad (25.3)$$

Здесь $f(T)$ — независимая от V постоянная интегрирования, которая, вообще говоря, является функцией температуры.

Функцию $f(T)$ можно определить, устремив величину V_m к бесконечности. В этих условиях плотность газа мала, средние расстояния между молекулами велики, так что размерами молекул и силами их взаимодействия можно пренебречь и, таким образом, считать газ идеальным. Следовательно, при $V_m \rightarrow \infty$ выражение (25.3) для внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса должно переходить в формулу для внутренней энергии одного моля идеального газа $U_{m \text{ ид.газ}} = C_V T$:

$$\lim_{V_m \rightarrow \infty} U_m = f(T) = U_{m \text{ ид.газ}} = C_V T. \quad (25.4)$$

С учетом (25.4) окончательно получаем из (25.3) выражение для внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$U_m = -\frac{a}{V_m} + C_V T. \quad (25.5)$$

Как видно из (25.5), внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса, в отличие от идеального газа, зависит не только от температуры, но и от объема газа. Этот результат является следствием учета в модели Ван-дер-Ваальса сил молекулярного притяжения. Благодаря наличию сил притяжения часть внутренней энергии газа представляет собой потенциальную энергию взаимодействия молекул друг с другом, величина которой зависит от среднего межмолекулярного расстояния. При изменении объема газа меняются среднее расстояние между молекулами, энергия их взаимодействия и, следовательно, внутренняя энергия газа.

Чтобы рассчитать внутреннюю энергию произвольного количества газа Ван-дер-Ваальса (ν моль), нужно обе части выражения (25.5) умножить на количество вещества ν и учесть, что молярный объем равен $V_m = V/\nu$, где V — объем газа. Внутренняя энергия ν моль газа Ван-дер-Ваальса равна:

$$U = \nu U_m = -\frac{a\nu^2}{V} + \nu C_V T. \quad (25.6)$$

Вычислим энтропию одного моля газа Ван-дер-Ваальса, которую обозначим символом S_m . С этой целью выполним преобразования, в которых воспользуемся определением энтропии, уравнением первого начала термодинамики, и учтем, что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса в соответствии с (25.5) является функцией объема V и температуры T :

$$\begin{aligned} dS_m &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU_m + PdV_m}{T} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T + P \right] dV_m. \end{aligned} \quad (25.7)$$

Производная внутренней энергии термодинамической системы по температуре равна ее теплоемкости при постоянном объеме, в частности, это имеет место и для одного моля газа Ван-дер-Ваальса (см. текст, следующий после формулы (20.1)):

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = C_V. \quad (25.8)$$

Подставив (25.8) и (25.1) в (25.7), получим

$$dS_m = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_m.$$

Учтем выражение (25.2) для частной производной давления по температуре при $V = \text{const}$. Тогда дифференциал dS_m энтропии будет иметь вид

$$dS_m = C_V \frac{dT}{T} + \frac{RdV_m}{V_m - b}.$$

Интегрируя, найдем энтропию S_m одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$S_m = C_V \ln T + R \ln (V_m - b) + \text{const}. \quad (25.9)$$

Энтропию газа Ван-дер-Ваальса в количестве ν моль найдем, умножив обе части равенства (25.9) на ν и подставив молярный объем $V_m = V/\nu$, где V — объем газа:

$$S = \nu \left[C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V}{\nu} - b \right) \right] + \text{const}. \quad (25.10)$$

§ 26. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа. Критическое состояние вещества

Построим график зависимости давления газа Ван-дер-Ваальса от его объема при постоянной температуре, выразив давление P через объем V из уравнения (24.2) (в обозначении молярного объема V_m нижний индекс в дальнейшем опускаем):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (26.1)$$

Этот график представлен кривой $a-b-v-z-d-e$ на рис. 54 и называется *изотермой Ван-дер-Ваальса*. Изотерма реального газа, полученная опытным путем, изображена на том же рисунке в виде кривой $a-b-d-e$. Различие двух изотерм состоит в следующем: на изотерме реального газа имеется горизонтальный участок $b-d$, а изотерма газа Ван-дер-Ваальса имеет форму характерного завитка или волны $b-v-z-d$; в остальном графики двух изотерм практически совпадают.

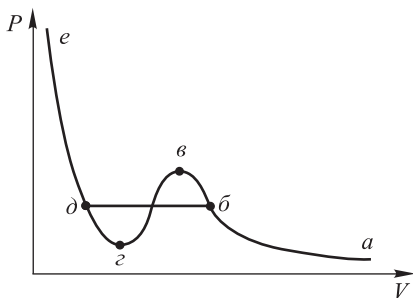


Рис. 54

Рассмотрим последовательно все участки показанных на рис. 54 изотерм и опишем свойства соответствующих состояний вещества.

Изотерма реального газа. Участку $a-b$ изотермы соответствует газообразное состояние вещества, которое также называют паром. (Отметим, что никакого принципиального различия в терминах газ и пар нет.)

Точка b соответствует началу конденсации — превращению пара в жидкость, а весь участок $b-d$ изображает равновесный процесс перехода вещества из газообразного в жидкое состояние. Горизонтальный участок $b-d$ называется линией конденсации. Каждая его точка соответствует двухфазному состоянию термодинамической системы, в котором жидкость находится в равновесии с паром. Пар в состоянии термодинамического равновесия со своей жидкостью называется *насыщенным*. Таким образом, газовая фаза вещества, состояние которого описывается точками участка $b-d$, является насыщенным паром; участок $a-b$ соответствует ненасыщенному пару. При изотермическом сжатии давление P в двухфазной системе жидкость–насыщенный пар остается неизменным. Поэтому участок $b-d$ изотермы — линия конденсации — является к тому же изобарой. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе (количество пара) непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе увеличивается, пока не будет достигнута

точка d линии конденсации, в которой все вещество перейдет в жидкое состояние. В точке d процесс конденсации заканчивается.

Участок $d-e$ соответствует жидкому состоянию вещества. Поскольку жидкость, по сравнению с газом, является практически несжимаемой, даже незначительное уменьшение объема может быть достигнуто только за счет существенного увеличения давления.

Изотерма газа Ван-дер-Ваальса. Ветвь $a-b$ изотермы Ван-дер-Ваальса характеризуется относительно большими значениями объема и малыми значениями плотности; она соответствует газообразному состоянию вещества. Рассмотрим поочередно участки $a-b$ и $b-e$ изотермы.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа на участке $a-b$ совпадают друг с другом. Давление газа в состояниях, соответствующих точкам участка $a-b$ изотермы, ниже давления насыщенного пара при данной температуре.

В процессе изотермического сжатия газ Ван-дер-Ваальса остается физически однородным веществом и в двухфазное состояние жидкость–пар вообще не переходит. По мере уменьшения объема, в частности, при переходе через точку b изотермы, давление и плотность непрерывно увеличиваются вплоть до состояния, описываемого точкой e . Участку $b-e$ изотермы Ван-дер-Ваальса соответствует вещество в состоянии так называемого *пересыщенного* пара, давление которого выше давления насыщенного пара при данной температуре. При специальных условиях реальный газ может находиться в состояниях, изображаемых участком $b-e$ изотермы Ван-дер-Ваальса, то есть его можно перевести в состояние пересыщенного пара. Пересыщенный пар — это физически однородное состояние вещества (фаза), которое является *метастабильным*, обладает ограниченной устойчивостью. Такой пар может существовать лишь до тех пор, пока эта метастабильная фаза не граничит с другой, более устойчивой фазой. Например, пересыщенный пар перейдет в насыщенный, если ввести в него каплю жидкости. Конденсацию пересыщенного пара могут вызвать иные внешние воздействия. Так, пролет внутри сосуда, заполненного пересыщенным водяным паром, заряженной частицы с высокой энергией (например, электрона) вызывает конденсацию. Это явление используется в *камере Вильсона* — одном из основных приборов ядерной физики и физики элементарных частиц. Если через пар пролетает заряженная частица, то на своем пути она создает много ионов, на которых пересыщенный пар конденсируется в виде маленьких капелек. Цепочки капелек, расположенные вдоль траектории частицы, называются *треками*. Изучение параметров треков дает возможность делать выводы о свойствах пролетающих частиц.

Участок $e-g$ изотермы Ван-дер-Ваальса соответствует абсолютно неустойчивому состоянию вещества, которое никогда не реализуется на практике. На этом участке производная давления по объему при

$T = \text{const}$ является положительной: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$. Выполнение этого неравенства предполагает, что вещество должно обладать неестественными и никогда не наблюдавшимися на опыте свойствами, а именно: увеличение объема должно сопровождаться ростом давления. Таким образом, при переходе к практическим изотермам участки, подобные участку $b-g$ изотермы Ван-дер-Ваальса, не должны рассматриваться.

Ветвь $g-d-e$ изотермы Ван-дер-Ваальса характеризуется относительно малыми объемами, а следовательно, большими плотностями вещества; все его точки соответствуют жидкому состоянию. Рассмотрим поочередно участки $g-d$ и $d-e$ изотермы.

Точки участка $g-d$ изотермы Ван-дер-Ваальса соответствуют физически однородному состоянию вещества (фазе), называемому *перегретой жидкостью*. Перегретая жидкость — это *метастабильное*, обладающее ограниченной устойчивостью состояние. При специальных условиях такое состояние жидкости может быть реализовано на практике. Перегретая жидкость существует лишь до тех пор, пока эта метастабильная фаза не граничит с другой, более устойчивой фазой. Так, перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки какого-либо газа или пара самой жидкости. Явление вскипания перегретой жидкости используется для наблюдения следов (треков) ионизирующих частиц с помощью так называемой *пузырьковой камеры*.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа на участке $d-e$ совпадают между собой и соответствуют жидкому состоянию вещества.

Критическое состояние вещества. По мере увеличения температуры изотермического сжатия изотермы реального газа изменяют свою форму так, что линии конденсации на них становятся короче, постепенно стягиваясь в точку (рис. 55). Изотерма, на которой линия конденсации изображается в виде точки, является критической изотермой; соответствующая температура — критической температурой (точное определение понятия критическая температура см. ниже). При значениях температуры выше критической линии конденсации на соответствующих изотермах реального газа вообще отсутствуют. Это означает, что в процессе изотермического сжатия разделение вещества на жидкость и пар и образование двухфазной системы не происходит; вещество является физически однородным (однофазным) при любом значении давления; в этих условиях превращение

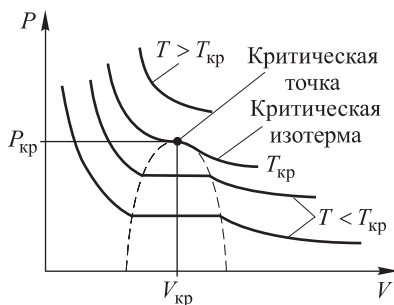


Рис. 55

пара в жидкость в процессе изотермического сжатия осуществляется за счет постепенного и непрерывного, а не скачкообразного, увеличения плотности вещества.

Линии конденсации изотермы реального газа соответствует участок в форме завитка на изотерме газа Ван-дер-Ваальса (см. участок $b-v-g-d$ на рис. 54). Если температура равна критической, линия конденсации изотермы реального газа вырождается в точку и соответственно исчезает, также вырождаясь в точку, характерный завиток на изотерме газа Ван-дер-Ваальса. При температурах, начиная с критической и выше изотермы реального газа и изотермы газа Ван-дер-Ваальса совпадают друг с другом.

Теперь дадим определение критического состояния. Состояние вещества, при котором исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара, называется *критическим*; температура, соответствующая такому состоянию — *критической температурой*. Изотерма реального газа и изотерма газа Ван-дер-Ваальса, соответствующие критической температуре, называются *критическими изотермами*.

Критерием того, что при постепенном повышении температуры физические свойства жидкости и пара стали неразличимыми и вещество далее не может существовать в виде двух фаз, служит превращение в точку линии конденсации на изотерме реального газа и исчезновение волнообразного участка на изотерме Ван-дер-Ваальса; следовательно, именно такая изотерма является критической. Критическому состоянию вещества соответствует единственная точка критической изотермы — точка, в которую превратилась (выродилась) линия конденсации (рис. 55). Эта точка называется *критической*. Параметры вещества в критической точке называются *критическими параметрами*. Для их определения необходимо установить положение критической точки на координатной плоскости $V-P$.

Любая изотерма Ван-дер-Ваальса, в том числе и критическая, описывается выражением (26.1) для давления P как функции объема V :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

где температура T — фиксированный параметр.

Так как критическая точка является точкой перегиба изотермы Ван-дер-Ваальса, в ней равны нулю первая и вторая производные по объему функции $P(V)$ при $T = \text{const}$:

$$\frac{dP}{dV} = 0,$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Решая совместно три последних уравнения, найдем значения критических параметров вещества:

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad (26.2)$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}, \quad (26.3)$$

$$P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}. \quad (26.4)$$

Здесь критические объем $V_{\text{кр}}$, температура $T_{\text{кр}}$ и давление $P_{\text{кр}}$ выражены через постоянные Ван-дер-Ваальса a и b .

Приведем значения критических параметров некоторых веществ. Для воды (H_2O) эти параметры составляют: $T_{\text{кр}} = 374^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 218$ атм, критический удельный объем $V_{\text{уд.кр}} = 3$ см³/г. Критические параметры углекислого газа (CO_2) таковы: $T_{\text{кр}} = 31,3^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 72,9$ атм. Критическая температура для гелия равна $T_{\text{кр}} = 5,25$ К при давлении $P_{\text{кр}} = 2,27$ атм и плотности $\rho_{\text{кр}} = 0,0693$ г/см³.

Правило Максвелла. Рассмотрим изотерму газа Ван-дер-Ваальса и изотерму реального газа при одной и той же температуре (рис. 56).

Необходимо ответить на вопрос, как располагается линия конденсации b – d изотермы реального газа по отношению к изотерме Ван-дер-Ваальса. С этой целью мысленно осуществим равновесный изотермический круговой процесс b – $в$ – $г$ – d – b с веществом, которое на отрезке d – b будет находиться в двухфазном состоянии, а на участке b – $в$ – $г$ – d изотермы Ван-дер-Ваальса является физически однородным.

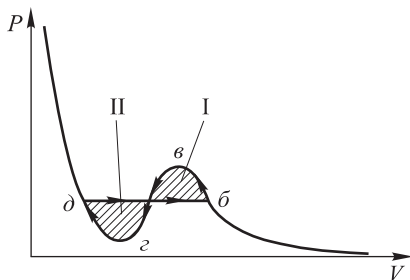


Рис. 56

Поскольку рассматриваемый процесс равновесный, справедливо основное уравнение термодинамики (см. (19.1)):

$$TdS = dU + \delta A.$$

Вычислим интегралы левой и правой частей этого равенства по замкнутому контуру b – $в$ – $г$ – d – b :

$$\oint TdS = \oint dU + \oint \delta A.$$

Температура T постоянна, и ее можно вынести из-под знака интеграла. Приращение энтропии в равновесном круговом процессе равно нулю, поэтому интеграл левой части также равен нулю:

$$\oint TdS = T \oint dS = 0.$$

Приращение внутренней энергии в круговом процессе равно нулю:

$$\oint dU = 0.$$

В результате находим, что совершенная термодинамической системой в процессе $b-v-e-d-b$ работа равна нулю:

$$\oint \delta A = 0.$$

С другой стороны, работа термодинамической системы в круговом процессе численно равна площади фигуры на координатной плоскости $V-P$, ограниченной графиком процесса. Если при совершении кругового процесса обход ограничивающего его фигуру контура осуществляется по часовой стрелке, соответствующая площадь учитывается со знаком плюс, если против часовой стрелки — со знаком минус (см. текст к рис. 22). В рассматриваемом случае работа процесса $b-v-e-d-b$ численно равна алгебраической сумме площадей двух заштрихованных фигур, обозначенных на рис. 56 римскими цифрами I и II. В соответствии с описанным выше правилом площадь A_I фигуры I нужно брать со знаком минус, а площадь A_{II} фигуры II — со знаком плюс. Поскольку суммарная работа процесса $b-v-e-d-b$ равна нулю, площади фигур I и II по абсолютной величине должны быть одинаковыми:

$$\oint \delta A = -A_I + A_{II} = 0,$$

$$A_I = A_{II}.$$

Полученный результат позволяет определить положение линии конденсации $b-d$ по отношению к изотерме Ван-дер-Ваальса: отрезок $b-d$ должен располагаться так, чтобы образуемые при этом фигуры I и II имели равные площади. Описанный способ называется *правилом Максвелла*.

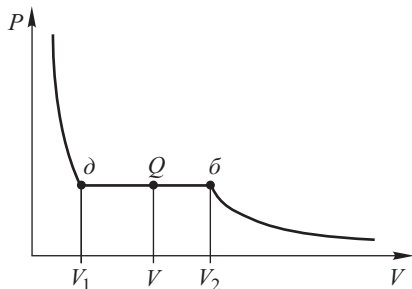


Рис. 57

Правило рычага. Рассмотрим произвольную изотерму реального газа при температуре ниже критической. Горизонтальный отрезок $b-d$ — линия конденсации (рис. 57). Пусть масса всего вещества рассматриваемой термодинамической системы равна m . Точкам d и b соответствуют состояния системы с объемами V_1 и V_2 : V_1 — объем в условиях,

когда все вещество находится в жидком состоянии, V_2 — объем в условиях, когда все вещество представляет собой насыщенный пар.

И пусть система находится в двухфазном состоянии с объемом V , которому соответствует точка Q изотермы. Найдем массы жидкости $m_{\text{ж}}$ и пара $m_{\text{п}}$ в состоянии, определяемом точкой Q .

В двухфазном состоянии масса m всей системы равна сумме масс жидкости и пара:

$$m = m_{\text{ж}} + m_{\text{п}}; \quad (26.5)$$

при этом объем V системы равен сумме объемов жидкости $V_{\text{ж}}$ и пара $V_{\text{п}}$:

$$V = V_{\text{ж}} + V_{\text{п}}. \quad (26.6)$$

В свою очередь величины $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{п}}$ можно выразить через массы $m_{\text{ж}}$, $m_{\text{п}}$ и плотности $\rho_{\text{ж}} = m/V_1$, $\rho_{\text{п}} = m/V_2$ жидкой и газообразной фаз соответственно:

$$V_{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{m_{\text{ж}}}{m/V_1} = \frac{m_{\text{ж}}}{m} V_1, \quad (26.7)$$

$$V_{\text{п}} = \frac{m_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}} = \frac{m_{\text{п}}}{m/V_2} = \frac{m_{\text{п}}}{m} V_2. \quad (26.8)$$

Подставив $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$ из (26.8) и (26.7) в (26.6), получим

$$V = V_{\text{ж}} + V_{\text{п}} = \frac{m_{\text{ж}} V_1}{m} + \frac{m_{\text{п}} V_2}{m}. \quad (26.9)$$

Решая совместно уравнения (26.5) и (26.9), найдем массы жидкой и газообразной фазы в состоянии, изображаемом точкой Q изотермы (рис. 57):

$$m_{\text{п}} = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} m, \quad (26.10)$$

$$m_{\text{ж}} = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} m. \quad (26.11)$$

Из равенств (26.10) и (26.11) легко получить следующее соотношение:

$$m_{\text{ж}}(V - V_1) = m_{\text{п}}(V_2 - V). \quad (26.12)$$

Множители $(V - V_1)$ и $(V_2 - V)$ в (26.12) численно равны длинам отрезков $Q-d$ и $b-Q$, на которые линия конденсации $b-d$ делится точкой Q (рис. 57). Эти отрезки напоминают два плеча уравновешенных рычажных весов, коромыслом которых служит отрезок $b-d$, а неподвижной точкой опоры — точка Q . Точка Q делит отрезок $b-d$ на части, обратно пропорциональные массам жидкости и пара. Этот результат называется *правилом рычага*.

§ 27. Процесс Джоуля–Томсона

Процессом Джоуля–Томсона называется стационарное течение газа через пробку, изготовленную из плотной ваты или очесов шелка. Течение происходит в цилиндрической трубе с адиабатическими (не пропускающими тепло) стенками, внутри которой и помещается пробка (рис. 58). Давление газа слева и справа от пробки поддерживается постоянным, равным P_1 и P_2 соответственно ($P_1 > P_2$).

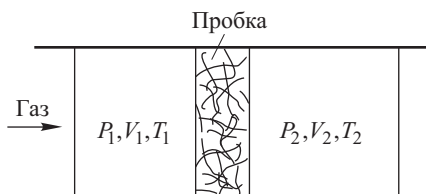


Рис. 58

Эффектом Джоуля–Томсона называется изменение температуры газа в описанном процессе, то есть при его протекании через пробку.

Сохранение энтальпии в процессе Джоуля–Томсона. Пусть некоторая порция газа, занимающая объем V_1 при температуре T_1 и давлении P_1 слева от пробки, пройдя через пробку будет иметь объем V_2 , температуру T_2 и давление P_2 . Применим первое начало термодинамики к процессу Джоуля–Томсона для указанной порции газа:

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

Поскольку рассматривается адиабатический стационарный процесс течения газа (температуры всех частей системы уже установились и в дальнейшем не изменяются), теплообмен газа с пробкой и стенками трубы отсутствует:

$$Q = 0.$$

Работа газа равна

$$A = P_2 V_2 - P_1 V_1,$$

изменение его внутренней энергии:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Из уравнения первого начала термодинамики имеем

$$\begin{aligned} 0 &= U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1, \\ U_1 + P_1 V_1 &= U_2 + P_2 V_2. \end{aligned}$$

Последнее равенство означает, что энтальпия H газа в процессе Джоуля–Томсона не изменяется:

$$H = U + PV = \text{const.}$$

Процесс Джоуля–Томсона для идеального газа. Опытным путем установлено, что если участвующий в процессе газ близок по своим свойствам к идеальному, то температура газа при его прохождении

через пробку не меняется. Из этого факта вытекает установленный Джоулем закон, согласно которому внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема. Действительно, запишем еще раз условие постоянства энтальпии некоторой порции газа в процессе Джоуля–Томсона при его перемещении через пробку:

$$U(V_1, T_1) + P_1 V_1 = U(V_2, T_2) + P_2 V_2,$$

где $U(V_1, T_1)$, $U(V_2, T_2)$ — вообще говоря, зависящая от двух параметров — объема V и температуры T — внутренняя энергия U порции газа в двух состояниях — до и после прохождения пробки.

Если температура газа не изменяется, то по закону Бойля–Мариотта:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

С учетом этого равенства, а также неизменности температуры идеального газа ($T_1 = T_2 = T$) получим

$$U(V_1, T) = U(V_2, T).$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема и является функцией только температуры T :

$$U = U(T).$$

Термодинамическая теория эффекта Джоуля–Томсона. Рассмотрим такой процесс Джоуля–Томсона, в котором изменения давления и температуры газа при прохождении им через пробку невелики — так называемый *дифференциальный эффект Джоуля–Томсона*. Будем рассматривать энтальпию H как функцию двух параметров состояния — давления P и температуры T (третий параметр — объем V — всегда можно исключить с помощью уравнения состояния газа).

Приращение энтальпии газа в рассматриваемом процессе равно нулю и может быть представлено в виде

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0. \quad (27.1)$$

Если давление постоянно, то приращение энтальпии dH всякой термодинамической системы равно полученному системой количеству теплоты δQ и может быть выражено через теплоемкость C_P при постоянном давлении:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV = \delta Q = C_P dT$$

при условии $P = \text{const}$.

Отсюда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P. \quad (27.2)$$

В § 21 было получены следующие соотношения (см. (21.12), (21.8)):

$$dH = TdS + VdP,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

с помощью которых можно вычислить частную производную $(\partial H/\partial P)_T$, а именно:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V. \quad (27.3)$$

Подставив (27.2) и (27.3) в (27.1), найдем отношение приращения температуры ΔT к приращению давления ΔP газа в процессе Джоуля–Томсона:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]. \quad (27.4)$$

Вернемся к случаю, когда в процессе Джоуля–Томсона участвует идеальный газ. Из уравнения состояния одного моля идеального газа:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P},$$

тогда

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{RT/P - V}{C_P} = 0,$$

$$\Delta T = 0,$$

то есть температура идеального газа в процессе Джоуля–Томсона не изменяется (что согласуется с опытом).

Эффект Джоуля–Томсона для газа Ван-дер-Ваальса. Из термодинамического тождества (см. (8.3)) выразим частную производную объема по температуре:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T},$$

и с ее помощью преобразуем (27.4) к виду

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = -\frac{T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T}{C_P(\partial P/\partial V)_T}. \quad (27.5)$$

Воспользовавшись уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

вычислим производные:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

и подставим их в (27.5). В результате получим

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{bRT/(V-b)^2 - 2a/V^2}{C_P(\partial P/\partial V)_T}. \quad (27.6)$$

Рассмотрим простейший случай разреженного газа. В этом приближении следует $(V-b)$ заменить на V , а производную $(\partial P/\partial V)_T$ вычислить из уравнения Менделеева–Клапейрона $PV = RT$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}.$$

С учетом этого выражение (27.6) приводится к виду

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{2a/RT - b}{C_P}. \quad (27.7)$$

Эффект Джоуля–Томсона называется *положительным*, если газ после прохождения через пробку охлаждается, и *отрицательным* в противном случае. Поскольку $\Delta P < 0$, положительный эффект $\Delta T < 0$ наблюдается при условии:

$$\frac{2a}{RT} - b > 0,$$

$$T < \frac{2a}{Rb};$$

отрицательный эффект наблюдается при условии:

$$T > \frac{2a}{Rb}.$$

При $T = 2a/(Rb)$ изменение температуры газа в процессе Джоуля–Томсона равно нулю.

Температура

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

называется *температурой инверсии* дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной температуры, в частности, это имеет место для воздуха и углекислого газа. В опыте Джоуля–Томсона эти газы практически всегда охлаждаются. Если взять баллон с углекислым газом под давлением 200 атм и заставить его вытекать в атмосферу через вентиль, то получится настолько значительное охлаждение, что углекислота перейдет в твердое состояние. Для водорода и гелия температура инверсии лежит значительно ниже комнатной температуры, для этих газов наблюдается отрицательный эффект Джоуля–Томсона. Нагревание водорода иногда приводило к катастрофам, в которых сильно сжатый водород самопроизвольно воспламенялся при истечении из поврежденных труб. При внезапном расширении водород может охлаждаться

лишь тогда, когда его температура ниже -80°C . При более высоких температурах водород всегда нагревается.

Задачи

5.1. Критическая температура углекислоты (CO_2) равна 31°C , критическое давление 73 атм. Определить критический объем $V_{\text{кр}}$ одного моля CO_2 .

5.2. Два баллона с объемами $V_1 = V_2 = V = 1$ л соединены трубкой с краном. В объеме V_1 находится воздух под атмосферным давлением $P_0 = 1$ атм, объем V_2 откачан до предельного вакуума. Считая, что воздух подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, а стенки баллонов и трубки адиабатические, определить, насколько изменится температура газа после открытия крана. Начальная температура $T = 290$ К, для воздуха $a = 0,131 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$, $b \approx 39 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$.

5.3. Найти изменение энтропии одного моля газа в изотермическом процессе, в результате которого внутренняя энергия газа увеличилась на ΔU . Начальный объем газа V_0 . Константы Ван-дер-Ваальса a и b известны.

5.4. При политропическом расширении одного моля одноатомного газа Ван-дер-Ваальса от критического до утроенного критического объема энтропия газа увеличилась на $\Delta S = 2R$. Определить теплоемкость политропического процесса.

5.5. Двухатомный газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, при температуре 300 К охлаждается в процессе Джоуля–Томсона на $0,024$ К при уменьшении давления на $0,1$ атм. Найти критическое давление и критический объем, если критическая температура равна -147°C .

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 28. Фазовые превращения. Условия фазового равновесия

Термодинамической фазой называется физически однородная часть вещества, которая по своим физическим свойствам отличается от других его частей и отделена от них поверхностью раздела.

Фазовое превращение (фазовый переход) — это переход вещества из одного фазового состояния в другое. Фазовое превращение, по существу, представляет собой скачкообразное изменение физических свойств вещества при непрерывном изменении внешних параметров. Например, при квазистатическом (равновесном) изотермическом сжатии вещество может переходить из газообразного в жидкое состояние. Этот переход сопровождается резким изменением плотности: плотность газа во много раз меньше плотности жидкости.

Различные агрегатные состояния одного и того же вещества — твердое, жидкое и газообразное, при условии, что вещество в этих состояниях является физически однородным, представляют собой примеры разных фаз. Однако и в одном агрегатном состоянии могут существовать различные фазы. Например, отличающиеся типом кристаллических решеток графит и алмаз — это две фазы твердого углерода. Железо в твердом состоянии при определенных условиях проявляет свойства парамагнетика или ферромагнетика, что соответствует разным фазовым состояниям. Жидкий гелий может переходить в сверхтекучее состояние. Вязкий и сверхтекучий гелий представляют собой различные жидкие фазы одного и того же вещества.

Фазовые превращения первого рода — это такие превращения, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Примерами фазовых превращений первого рода являются плавление твердого вещества и кристаллизация жидкости, испарение жидкости и конденсация пара, сублимация (переход твердого вещества в газообразное состояние), изменение структуры кристаллической решетки (переход графит–алмаз) и др.

Удельной теплотой фазового превращения называется отнесенное к единице массы количество теплоты q , которое необходимо сообщить веществу, чтобы при постоянном давлении перевести его из одного фазового состояния в другое.

Например, удельная теплота плавления льда при нормальных условиях составляет 335 Дж/г, удельная теплота испарения воды при температуре 100 °С и давлении 1 атм равна 2260 Дж/г.

Фазовые превращения второго рода не сопровождаются поглощением или выделением теплоты. При фазовых переходах второго рода, как правило, происходит скачкообразное изменение теплоемкости и других физических свойств вещества.

Приведем примеры фазовых превращений второго рода.

К таковым относится переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температурах выше точки Кюри. Этот переход не связан со структурными изменениями кристаллической решетки, а обусловлен образованием или распадом областей самопроизвольного намагничивания железа, так называемых *доменов*.

Фазовый переход второго рода происходит в жидком гелии при температурах, близких к абсолютному нулю: если температура опускается ниже 2,19 К, возможно образование невязкого (сверхтекучего) гелия. Экспериментально установлено, что в точке фазового перехода наблюдается скачок теплоемкости гелия.

Вычислим энтропию фазового превращения первого рода. Пусть образец вещества массой m переводится из одного фазового состояния в другое при постоянных температуре и внешнем давлении. Удельная теплота превращения равна q . Изменение энтропии составит величину:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T} = \frac{qm}{T}. \quad (28.1)$$

Условия фазового равновесия. Рассмотрим двухфазную термодинамическую систему. Поверхность соприкосновения фаз служит границей, отделяющей одну фазу от другой (рис. 59). Первой фазой, параметры которой на рисунке обозначены буквами с индексом 1, может быть жидкость, а второй фазой, которой соответствуют параметры с индексом 2, — пар. Если двухфазная система находится в состоянии термодинамического равновесия, должны выполняться следующие условия.

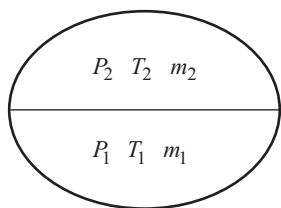


Рис. 59

1. Существует тепловое равновесие всех частей системы, то есть температуры T_1 и T_2 обеих фаз одинаковы:

$$T_1 = T_2 = T. \quad (28.2)$$

2. Имеет место механическое равновесие двух частей системы, условием которого является равенство давлений P_1 и P_2 по разные стороны поверхности раздела фаз:

$$P_1 = P_2 = P. \quad (28.3)$$

3. Существует равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз, то есть количество вещества в каждой фазе с течением времени

остается неизменным:

$$m_1 = \text{const}, \quad m_2 = \text{const}, \quad (28.4)$$

где m_1 и m_2 — массы вещества в первой и второй фазе.

Условие (28.4) эквивалентно условию равенства удельных термодинамических потенциалов двух фаз вещества:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P), \quad (28.5)$$

где $g_1(T, P)$ и $g_2(T, P)$ — удельные, то есть отнесенные к единице массы вещества, термодинамические потенциалы Гиббса первой и второй фазы соответственно.

Равенство удельных термодинамических потенциалов (28.5) в качестве условия, эквивалентного условию (28.4) постоянства массы каждой фазы, можно обосновать следующим способом.

Если любая термодинамическая система, температура и давление которой поддерживаются постоянными, в том числе рассматриваемая двухфазная система, пришла в состояние термодинамического равновесия, ее термодинамический потенциал Гиббса $G(T, P)$ как функция параметров T и P должен иметь минимальное значение (см. (21.10)). В двухфазной системе термодинамический потенциал $G(T, P)$ равен сумме соответствующих потенциалов двух фаз:

$$G(T, P) = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P). \quad (28.6)$$

Масса m системы имеет определенное (фиксированное) значение:

$$m_1 + m_2 = m = \text{const}.$$

Допустим, что $g_1 < g_2$. Тогда минимум термодинамического потенциала системы $G(T, P)$ достигается, если все вещество перейдет в состояние с наименьшим удельным потенциалом g_1 и будет представлять первую фазу, система превратится из двухфазной в однофазную. Действительно, при условии $g_1 < g_2$ для любой положительной величины m_2 выполняется неравенство:

$$G_{\text{однофазн}} = m g_1 = (m_1 + m_2) g_1 < m_1 g_1 + m_2 g_2 = G_{\text{двухфазн}},$$

то есть термодинамический потенциал однофазной системы $G_{\text{однофазн}}$, в которой все вещество находится в первом фазовом состоянии, меньше, чем термодинамический потенциал двухфазной системы $G_{\text{двухфазн}}$ при любом соотношении масс m_1 и m_2 первой и второй фаз. Следовательно двухфазная система не является равновесной и при наступлении равновесия должна стать однофазной.

Аналогично доказывается, что при условии $g_2 < g_1$ двухфазная система не будет равновесной, и в конце концов все вещество перейдет в состояние с наименьшим удельным потенциалом g_2 , то есть во второе фазовое состояние. Таким образом, неизменность количества вещества в каждой фазе (условие (28.4)) достигается только при выполнении

условия (28.5) равенства удельных термодинамических потенциалов фаз.

§ 29. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Из условия (28.5) выводится уравнение, связывающее между собой давление P и температуру T равновесной двухфазной системы. Пусть давление P и температура T получили приращения dP и dT , а двухфазная система оказалась в состоянии равновесия с новыми значениями макроскопических параметров. Приращения удельных термодинамических потенциалов dg_1 и dg_2 в таком переходе системы из одного равновесного состояния в другое должны быть равны друг другу. Запишем в соответствии с формулой (21.7) дифференциалы $dg_1(P, T)$ и $dg_2(P, T)$ левой и правой частей уравнения (28.5) и затем приравняем их:

$$\begin{aligned} dg_1(P, T) &= -s_1 dT + v_1 dP, \\ dg_2(P, T) &= -s_2 dT + v_2 dP, \\ dg_1(P, T) &= dg_2(P, T), \\ -s_1 dT + v_1 dP &= -s_2 dT + v_2 dP. \end{aligned}$$

В этих формулах s_1 и s_2 — удельная энтропия, v_1 и v_2 — удельный объем вещества первой и второй фазы соответственно.

Из последнего равенства получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (29.1)$$

Приращение удельной энтропии $s_2 - s_1$ при переходе вещества из первой фазы во вторую выразим через удельную теплоту q_{12} фазового перехода и его температуру T по формуле (28.1), в которой $m = 1$ (ед. массы):

$$s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}.$$

Подставив $s_2 - s_1$ в (29.1), получим *уравнение Клапейрона–Клаузиуса* :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (29.2)$$

Итак, уравнение Клапейрона–Клаузиуса (29.2) связывает между собой давление P и температуру T находящихся в состоянии равновесия двух фаз вещества — жидкости и пара, твердой фазы и жидкости, твердой фазы и пара и др. Это уравнение справедливо для фазовых превращений первого рода, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Величина q_{12} представляет собой удельную теплоту фазового перехода (испарения, плавления, сублимации и др.), v_1 и v_2 — удельные объемы вещества в первой и второй фазах.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (29.2) получено из условия (28.5) равенства друг другу удельных термодинамических потенциалов Гиббса находящихся в состоянии равновесия фаз вещества. Условие (28.5) и уравнение (29.2) означают, что температура и давление равновесной двухфазной системы связаны функциональной зависимостью: каждому значению температуры T соответствует единственное значение давления P , при котором две фазы вещества находятся в состоянии равновесия. Это утверждение

иллюстрируется, в частности, графиком процесса изотермического сжатия реального газа (рис. 60). При фиксированной температуре ($T = \text{const}$) давление P в термодинамической системе может принимать любые значения в пределах от нуля до бесконечности. Однако существует единственное значение давления $P = P_{\text{нас}}$, при котором система является двух-

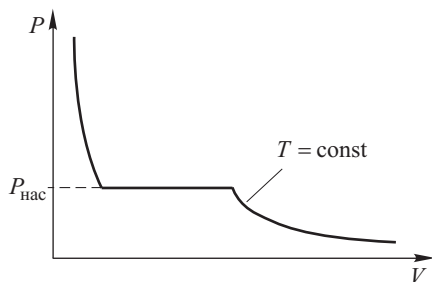


Рис. 60

фазной и равновесной. Это давление равно давлению насыщенных паров $P_{\text{нас}}$ жидкости и соответствует линии конденсации на изотерме реального газа. При изменении температуры системы положение линии конденсации на графике и соответственно равновесное давление двухфазной системы (давление насыщенных паров) изменятся. Закон изменения давления с температурой в равновесной двухфазной системе устанавливает уравнение Клапейрона–Клаузиуса (29.2).

На координатной плоскости T – P уравнение Клапейрона–Клаузиуса задает линию, называемую *кривой фазового равновесия*. Кривая фазового равновесия жидкости и ее насыщенного пара называется *кривой испарения*, твердого и жидкого вещества — *кривой плавления*, твердого вещества и его газовой фазы — *кривой сублимации* или *возгонки* (см. рис. 61). Координатная плоскость T – P с нанесенными на нее кривыми фазового равновесия называется *диаграммой состояния*. Кривые фазового равновесия делят координатную плоскость на области, которым соответствуют различные фазовые состояния вещества, например, твердое, жидкое, газообразное.

На рис. 61 показана примерная диаграмма состояния воды с нанесенными на нее кривыми испарения, плавления и сублимации. Поскольку удельный объем пара больше удельного объема жидкости, $v_{\text{пар}} > v_{\text{жидк}}$, из уравнения (29.2) для равновесия вода–пар следует, что производная давления по температуре — положительная величина: $\frac{dP}{dT} = \frac{q_{\text{исп}}}{T(v_{\text{пар}} - v_{\text{жидк}})} > 0$. Поэтому зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры представляет собой возрастающую функ-

цию $P(T)$. Конечная точка на кривой испарения — это критическая точка воды (см. рис. 61).

Поскольку удельный объем воды меньше удельного объема льда, $v_{\text{жидк}} < v_{\text{тв}}$, из уравнения (29.2) для равновесия вода–лед следует, что производная давления по температуре — отрицательная величина: $\frac{dP}{dT} = \frac{q_{\text{плавл}}}{T(v_{\text{жидк}} - v_{\text{тв}})} < 0$. Поэтому кривая плавления льда имеет форму, характерную для графика убывающей функции $P(T)$.

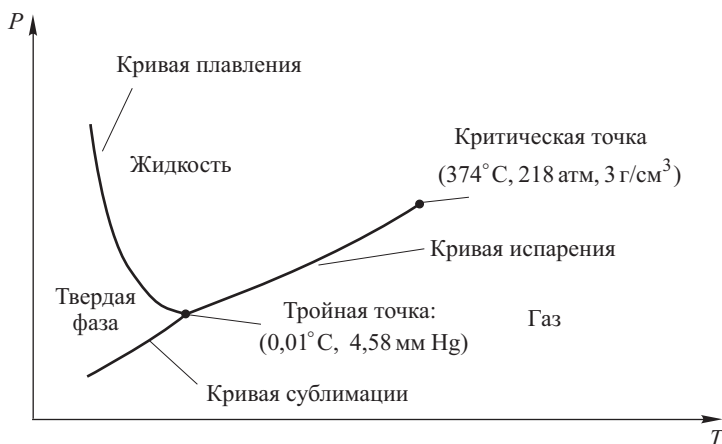


Рис. 61

Кривые плавления, испарения и сублимации сходятся в одной точке, называемой *тройной точкой* воды (см. рис. 61). В тройной точке в равновесии сосуществуют три фазы вещества — жидкая, твердая и газообразная (насыщенный пар). Параметры тройной точки воды следующие: давление насыщенного пара $\approx 4,58$ мм рт. ст. $\approx 0,006$ атм, температура $\approx 0,01$ °С. Тройная точка воды является реперной точкой при построении абсолютной термодинамической шкалы температур Кельвина. Для сравнения приведем значения параметров углекислого газа CO_2 в тройной точке: давление $\approx 4,8$ атм, температура около $-56,6$ °С.

Если число фаз, в которых может находиться вещество термодинамической системы больше трех, все равновесные фазовые состояния также изображаются на диаграмме состояния в плоскости T – P в виде ряда областей. При этом каждая точка плоскости, не лежащая на кривой фазового равновесия, соответствует однофазному состоянию вещества; всякая точка, лежащая на кривой равновесия, — двухфазному состоянию вещества. В качестве примера на рис. 62 представлена диаграмма состояния серы, которая может существовать в двух кристаллических модификациях — моноклинной и ромбической, обозначенных на рисунке как Тв.І и Тв.ІІ.

Приведем пример диаграммы состояния гелия — вещества, которое может существовать в двух жидких модификациях. Это так называемые гелий I и гелий II, переход между которыми является фазовым переходом второго рода. Диаграмма состояний гелия представлена на рис. 63. Ее особенностью является отсутствие кривой сублимации.

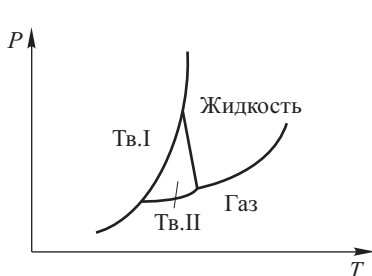


Рис. 62

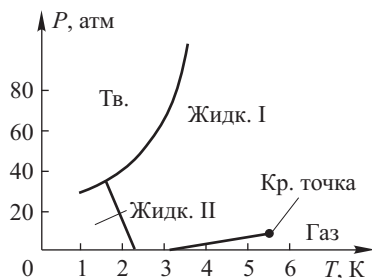


Рис. 63

Гелий II продолжает оставаться жидким вплоть до температуры абсолютного нуля. Все остальные вещества при абсолютном нуле могут находиться только в твердом состоянии. Жидкий гелий II обладает свойством сверхтекучести, его вязкость равна нулю.

Сопоставим вид изотерм реального газа на координатной плоскости V – P с изотермами, изображенными в координатах T , P (рис. 64 а и 64 б соответственно). Пусть температура процесса изотермического сжатия a – b – d – e ниже критической для данного вещества. Линия

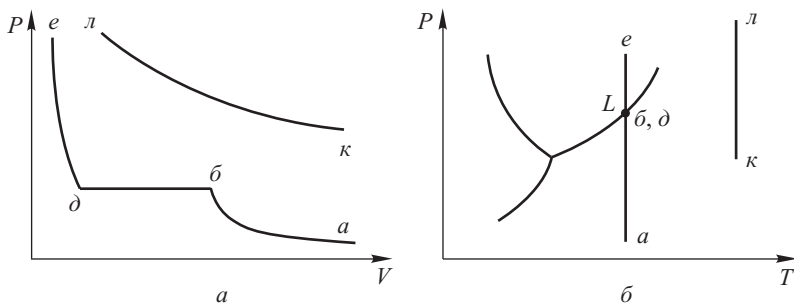


Рис. 64

конденсации b – d на плоскости V – P , которая описывает равновесный процесс перехода всего вещества термодинамической системы из состояния насыщенного пара в жидкое состояние (см. рис. 64 а), соответствует единственной точке L на кривой испарения, в которой эта кривая пересекается с изотермой a – b , d – e (рис. 64 б). Таким образом, равновесный переход всего вещества системы из одной фазы в другую

осуществляется при фиксированных значениях температуры и давления, соответствующих точке L .

Если температура системы выше критической, вещество переходит из газообразного состояния в жидкое, минуя двухфазное состояние (см. изотермы κ - l на рис. 64 а и 64 б). Поэтому в плоскости V - P на изотерме κ - l отсутствует линия конденсации, а в плоскости T - P изотерма κ - l не пересекается с кривой испарения.

Влажность воздуха. В окружающем нас атмосферном воздухе всегда присутствует в большем или меньшем количестве водяной пар — вода в газообразном состоянии. Как правило, пар не является насыщенным, его давление ниже давления пара, находящегося при данной температуре в равновесии со своей жидкостью. Для количественной характеристики содержания пара в воздухе вводится понятие влажности.

Абсолютной влажностью воздуха называется плотность водяного пара, то есть масса пара, содержащегося в единице объема воздуха. Обычно абсолютная влажность выражается в граммах на кубический сантиметр (г/см^3).

Приближенно можно считать, что водяной пар подчиняется уравнению Менделеева–Клапейрона, при этом плотность ρ пара связана с его давлением P и температурой T :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT},$$

где M — молярная масса воды.

Относительной влажностью воздуха φ называется отношение давления P содержащегося в воздухе водяного пара к давлению $P_{\text{нас}}$ насыщенного пара при этой же температуре, выраженное в процентах:

$$\varphi = \frac{P}{P_{\text{нас}}} \cdot 100\% = \frac{\rho}{\rho_{\text{нас}}} \cdot 100\%.$$

Рассмотрим воздух при температуре T , влажность которого меньше 100%. Это означает, что плотность ρ водяного пара в воздухе меньше плотности $\rho_{\text{нас}}(T)$, которую имел бы насыщенный водяной пар при данной температуре T . *Точкой росы* называется температура T_p , при которой плотность насыщенного водяного пара $\rho_{\text{нас}}(T_p)$ равна плотности ρ водяного пара, имеющегося в воздухе при температуре T . Если медленно квазиравновесно понижать температуру воздуха, плотность ρ содержащегося в нем водяного пара будет оставаться неизменной, хотя давления пара и воздуха будут уменьшаться в соответствии с уравнением состояния газа. При температуре T_p плотность ρ окажется равной плотности $\rho_{\text{нас}}(T_p)$, и пар начнет конденсироваться. Начало конденсации можно зарегистрировать по запотеванию (помутнению в результате осаждения мельчайших капелек воды) отражающей поверхности зеркала, которое в процессе понижения температуры должно находиться в состоянии теплового равновесия с окружающим воздухом. При даль-

нейшем понижении температуры (ниже T_p) плотность водяного пара в воздухе, который в этом процессе является насыщенным при любой температуре $T < T_p$, будет уменьшаться в соответствии с уравнением фазового равновесия Клапейрона–Клаузиуса.

Задачи

6.1. Найти удельный объем водяного пара $V_{п.уд}$ при 100°C и нормальном атмосферном давлении, если известно, что при давлении $0,98 \cdot 10^5$ Па температура кипения воды равна $99,1^\circ\text{C}$. Удельная теплота парообразования при 100°C $\lambda \approx 2250$ Дж/г.

6.2. На дне сосуда, заполненного воздухом, имеется небольшое количество воды. Сосуд закрыт поршнем, который медленно выдвигают, поддерживая при этом температуру постоянной. Когда объем увеличивается в два раза, вода исчезает. Определить давление пара, а также полную массу воды в жидкой и парообразной фазах, а также массу воздуха в сосуде, если известно, что вначале давление было $P_1 = 3$ атм, а затем стало $P_2 = 2$ атм. Начальный объем $V_0 = 22,4$ л. Молярные массы воды и воздуха считать известными.

6.3. При определении влажности по точке росы было установлено, что конденсация водяного пара наблюдается при охлаждении поверхности гигрометра до температуры 10°C . Найти значение абсолютной влажности, т.е. количество водяного пара (в граммах) в 1 см^3 воздуха, считая, что удельная теплота парообразования воды не зависит от температуры и равна $\lambda = 2480$ Дж/г. Пар считать идеальным газом.

6.4. В толстостенный закрытый сосуд помещен кусок льда, над которым находится насыщенный водяной пар. В сосуд можно нагнетать воздух до высокого давления. На сколько нужно повысить давление воздуха в сосуде, чтобы давление насыщенного пара над льдом повысилось на один процент, если температура $T = 250$ К поддерживается постоянной? Удельный объем льда $V_{л} = 1,091\text{ см}^3/\text{г}$.

6.5. Гейзеры могут рассматриваться как большие подземные резервуары, наполненные грунтовой водой и прогреваемые подземным теплом. Выход из них на поверхность земли осуществляется через узкий канал, который в «спокойный» период заполнен водой. Считая, что «активный» период наступает, когда закипает вода в подземном резервуаре, и что во время извержения гейзера канал заполнен только паром, который и выбрасывается наружу, оценить, какую часть воды теряет резервуар гейзера во время одного извержения. Глубина канала $h = 90$ м. Удельная теплота парообразования воды $\lambda = 2260$ Дж/г. Удельная теплоемкость воды $c = 4,18$ Дж/(г·К).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 30. Поверхностное натяжение

На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих ее таких же молекул. Эти силы имеют электростатическую природу, как и силы притяжения между молекулами реальных газов. Для описания межмолекулярного взаимодействия в жидкости вводят понятие *сферы молекулярного действия* (см. § 24). Силы притяжения быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами и, как правило, становятся пренебрежимо малыми, если это расстояние превышает величину порядка 10^{-7} см. Расстояние, на котором проявляются силы притяжения молекул, называется радиусом сферы молекулярного действия r_m . Таким образом, $r_m \sim 10^{-7}$ см.

Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее r_m , то сила взаимодействия рассматриваемой молекулы с окружающими ее молекулами в среднем равна нулю благодаря полной пространственной симметрии окружения в пределах сферы молекулярного действия. Если же молекула

расположена вблизи поверхности жидкости в слое толщиной порядка r_m , то равнодействующая сил притяжения со стороны других молекул отлична от нуля и направлена внутрь жидкости (см. рис. 65, на котором некоторые силы притяжения показаны в виде стрелок).

Изменяя форму жидкости, можно увеличить площадь ее поверхности, при этом объем жидкости остается практически неизменным. Так, например, капля воды, попав на плоскую поверхность стекла, растекается в пятно очень большой площади.

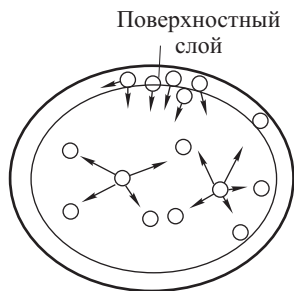


Рис. 65

Процесс увеличения площади поверхности жидкости связан с совершением работы против сил межмолекулярного взаимодействия. Действительно, для того чтобы переместить молекулу из внутренних слоев жидкости в ее поверхностный слой, требуется совершить работу против направленной внутрь жидкости равнодействующей сил притяжения данной молекулы к другим молекулам.

Коэффициентом поверхностного натяжения жидкости σ называется величина, равная работе, которую необходимо совершить, чтобы изотермически и равновесно (квазистатически) увеличить площадь

поверхности жидкости на единицу при сохранении объема жидкости неизменным:

$$\sigma = \frac{\delta A_{\text{внешн}}}{d\Pi}, \quad (30.1)$$

где $\delta A_{\text{внешн}}$ — работа внешних сил, затраченная на увеличение площади поверхности жидкости на величину $d\Pi$. Здесь и ниже площадь поверхности жидкости обозначается буквой Π , чтобы избежать путаницы с энтропией S .

Можно определить коэффициент поверхностного натяжения σ с помощью свободной энергии F — термодинамического потенциала, которым удобно пользоваться для описания процессов при постоянных температуре и объеме (см. § 21). К таким процессам относится, в частности, изотермическое равновесное увеличение поверхности жидкости при сохранении неизменным ее объема. Если над термодинамической системой (жидкостью) совершается равновесный изотермический процесс, работа системы δA равна убыли свободной энергии $-dF$ (см. (21.3)):

$$\delta A = -dF. \quad (30.2)$$

Работа $\delta A_{\text{внешн}}$ внешних сил над системой при этом равна приращению dF ее свободной энергии:

$$\delta A_{\text{внешн}} = -\delta A = dF. \quad (30.3)$$

Из (30.1)–(30.3) имеем

$$\sigma = \frac{dF}{d\Pi}. \quad (30.4)$$

Равенство (30.4) подразумевает, что коэффициент поверхностного натяжения σ равен свободной энергии, приходящейся на единицу площади поверхности жидкости.

Из уравнения (30.4) следует, что свободную энергию F жидкости можно представить в следующем виде:

$$F = \sigma\Pi + \text{const},$$

где Π — площадь поверхности жидкости. Здесь константа интегрирования не зависит от площади Π . Ее следует рассматривать как объемную часть $F_{\text{об}}$ свободной энергии жидкости. Таким образом, свободная энергия F жидкости в целом состоит из двух частей:

$$F = \sigma\Pi + F_{\text{об}}, \quad (30.5)$$

где $\sigma\Pi$ — свободная энергия поверхностного слоя жидкости, $F_{\text{об}}$ — свободная энергия всей жидкости за исключением поверхностного слоя.

Как показано выше (§ 21), в любом процессе при постоянных температуре и объеме термодинамической системы ее свободная энергия F уменьшается и в состоянии равновесия принимает минимальное значение $F_{\text{мин}}$. Из (30.5) видно, что свободная энергия F жидкости и площадь ее поверхности Π связаны друг с другом линейной зависимостью, так что при уменьшении площади поверхности Π свободная энергия F

также уменьшается. Учитывая это обстоятельство, можно полагать, что любой образец жидкости, предоставленной самому себе, при изотермическом переходе в устойчивое равновесное состояние будет стремиться принять такую форму, чтобы площадь поверхности жидкости и соответственно, ее свободная энергия, были минимальными. Так, например, свободно падающая в поле силы тяжести дождевая капля стремится принять шарообразную форму. Аналогично ведет себя любая жидкость в условиях невесомости. Причина состоит в том, что при заданном объеме шар обладает наименьшей площадью поверхности.

Связь поверхностного натяжения с силой, действующей на поверхность жидкости. Проведем следующий опыт. Проволочный каркас в форме прямоугольника, одна из сторон которого длиной a подвижна, затянута пленкой из мыльной воды (рис. 66). Пленка, как

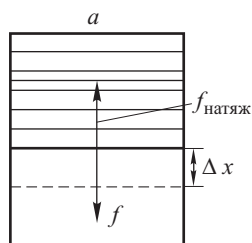


Рис. 66

лист бумаги, обладает двумя поверхностями. Из опыта известно, что предоставленная самой себе пленка стремится сократиться — уменьшить свою площадь. При этом подвижная сторона каркаса будет перемещаться в направлении к противоположной (неподвижной) стороне. Для удержания подвижной стороны каркаса в фиксированном положении необходимо приложить к ней некоторую силу f , перпендикулярную к этой стороне и лежащую в плоскости пленки. Такая же по величине и противоположная по направлению сила $f_{\text{натяж}}$ действует на связанный с подвижной стороной проволочного каркаса край пленки. Это и есть сила поверхностного натяжения жидкости.

Таким образом, сила поверхностного натяжения направлена вдоль поверхности жидкости и перпендикулярна к краю поверхности (к краевой линии).

Поддерживая температуру постоянной, переместим подвижную сторону каркаса на расстояние Δx . При этом площадь пленки и, соответственно, площадь поверхности жидкости увеличивается, а объем жидкости не меняется (уменьшается толщина пленки). Над пленкой будет совершена работа:

$$\Delta A = f \Delta x. \quad (30.6)$$

Общая площадь двусторонней поверхности пленки увеличилась на $2a\Delta x$. В соответствии с определением (30.1) коэффициента поверхностного натяжения σ как работы, которую необходимо затратить для увеличения площади поверхности жидкости на единицу, для образования дополнительной площади $2a\Delta x$ потребовалось совершить работу:

$$\Delta A = \sigma \cdot 2a \Delta x. \quad (30.7)$$

Приравнявая правые части выражений (30.6) и (30.7), определим силу f :

$$f = \sigma \cdot 2a.$$

Отсюда:

$$\sigma = \frac{f}{2a} = \frac{f_{\text{натяж}}}{2a}. \quad (30.8)$$

Равенство (30.8) подразумевает, что коэффициент поверхностного натяжения σ численно равен силе, действующей на единицу длины краевой линии поверхности жидкости. Вектор силы направлен вдоль поверхности жидкости и перпендикулярен краевой линии (см. рис. 66).

Рассмотренный опыт показывает, что мыльная пленка находится в состоянии натяжения. В таком же состоянии находится поверхность любой жидкости. Это озна-

чает следующее. Рассечем мысленно поверхность жидкости нормальной к этой поверхности в некоторой ее точке плоскостью. В сечении образуется линия, которую условно будем называть линией сечения поверхности. На рис. 67 изображен небольшой участок такой линии, который можно считать отрезком прямой. Каждая из частей рассеченной плоскостью поверхности жидкости будет действовать на этот отрезок с определенной силой $f_{\text{натяж}}$, направленной по касательной к поверхности и перпендикулярной к линии сечения. Сила, действующая на единицу длины линии, образующейся в сечении поверхности жидкости нормальной плоскостью, численно равна коэффициенту поверхностного натяжения σ .

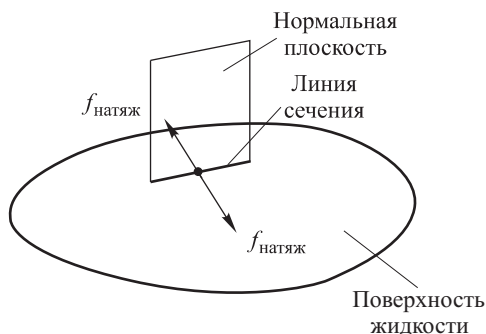


Рис. 67

Единица коэффициента поверхностного натяжения σ — ньютон на метр (Н/м) или джоуль на квадратный метр (Дж/м²).

Расположенные в поверхностном слое жидкости молекулы отличаются по своим свойствам от молекул в ее внутренних слоях: первые испытывают действие направленной внутрь жидкости равнодействующей силы, обусловленной молекулярными силами притяжения. Благодаря особым свойствам своего поверхностного слоя жидкость ведет себя так, как если бы она была заключена в эластичную резиновую (оболочку) мешок. Отличие свойств поверхностного слоя жидкости от свойств резиновой оболочки состоит в том, что для растяжения оболочки требуется тем большая сила, чем больше она растянута. Напротив, сила поверхностного натяжения не зависит от площади поверхности жидкости. Итак, сила f , приложенная к подвижной стороне проволочного

каркаса, изображенного на рис. 66, в процессе увеличения поверхности пленки остается неизменной.

Коэффициент поверхностного натяжения σ зависит не только от свойств жидкости, но и от свойств граничащей с жидкостью внешней среды.

Приведем значения σ некоторых жидкостей. При температуре 0°C для воды, граничащей с воздухом, $\sigma = 0,0757 \text{ Н/м}$; для воды, граничащей со своим насыщенным паром, $\sigma = 0,0732 \text{ Н/м}$. На границе с воздухом поверхностное натяжение ртути при 20°C составляет $\sigma = 0,480 \text{ Н/м}$, а поверхностное натяжение золота при 1130°C $\sigma = 1,100 \text{ Н/м}$.

Термодинамика поверхностного натяжения. Удельная теплота образования поверхности. Рассмотрим тонкую пленку жидкости, натянутую на проволочный каркас (см. рис. 66). Толщину такой пленки можно сделать очень малой, а площадь поверхности — настолько большой, что в выражении (30.5) для свободной энергии $F = \sigma\Pi + F_{\text{об}}$ рассматриваемой термодинамической системы объемной частью $F_{\text{об}}$ можно пренебречь по сравнению со свободной энергией поверхности $\sigma\Pi$. Таким образом, можно считать, что свободная энергия тонкой пленки жидкости равна

$$F = \sigma\Pi. \quad (30.9)$$

В рассматриваемой модельной термодинамической системе (жидкость в форме натянутой на каркас тонкой пленки) все явления, связанные с поверхностным натяжением, выступают в наиболее простом виде. Вместе с тем результаты, полученные для жидкости в форме тонких пленок, справедливы для поверхности жидкости вообще.

Приращение свободной энергии термодинамической системы в равновесном обратимом, не обязательно изотермическом процессе, сопровождаемом изменением площади Π поверхности жидкости, равно (см. (21.2)):

$$dF = -SdT - \delta A_{\text{жидк}} = -SdT + \delta A_{\text{внешн}} = -SdT + \sigma d\Pi, \quad (30.10)$$

где S — энтропия системы, $\delta A_{\text{жидк}}$ — элементарная работа термодинамической системы (жидкости), $\delta A_{\text{внешн}} = \sigma d\Pi$ — элементарная работа, совершаемая над термодинамической системой внешними силами и сопровождаемая увеличением площади поверхности жидкости на величину $d\Pi$: $\delta A_{\text{жидк}} = -\delta A_{\text{внешн}}$.

Из (30.10) выразим энтропию S системы:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi}, \quad (30.11)$$

то есть энтропия равна взятой с противоположным знаком частной производной свободной энергии F по температуре T при условии

постоянства площади Π . С учетом (30.11) выражение для свободной энергии F будет иметь вид

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi}. \quad (30.12)$$

Подставив в (30.12) свободную энергию $F = \sigma \Pi$ из (30.9), получим

$$\sigma \Pi = U + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi} \Pi. \quad (30.13)$$

Пусть площадь поверхности жидкости изотермически увеличилась на $d\Pi$. Вычислим соответствующие этому переходу, то есть при условии $T = \text{const}$, дифференциалы обеих частей равенства (30.13):

$$\sigma d\Pi = dU + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi} d\Pi. \quad (30.14)$$

При вычислении дифференциалов учли, что поверхностное натяжение σ и его частная производная по температуре $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi}$ не зависят от величины Π площади поверхности и при постоянной температуре являются постоянными величинами.

Обозначим через q удельную теплоту изотермического процесса увеличения поверхности жидкости, то есть количество теплоты, которое требуется сообщить жидкости, чтобы при постоянной температуре увеличить площадь ее поверхности на единицу. При изотермическом увеличении площади поверхности на $d\Pi$, в соответствии с первым началом термодинамики, полученное жидкостью количество теплоты $q d\Pi$ пойдет на увеличение внутренней энергии жидкости и совершение ею работы над внешними телами:

$$\begin{aligned} q d\Pi &= dU + \delta A_{\text{жидк}} = dU - \delta A_{\text{внешн}} = \\ &= dU - \sigma d\Pi = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi} d\Pi. \end{aligned} \quad (30.15)$$

В преобразованиях было учтено, что, согласно (30.14),

$$\delta A_{\text{внешн}} = \sigma d\Pi = dU + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi} d\Pi.$$

Из уравнения (30.15) найдем удельную теплоту q процесса изотермического увеличения поверхности жидкости:

$$q = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi}. \quad (30.16)$$

При повышении температуры вследствие увеличения энергии хаотического теплового движения молекул структура жидкости становится менее упорядоченной, более «рыхлой». Из опыта известно, что с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается: $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi} < 0$. Так, при температурах 0, 20, 50 и 100 °C коэффициент поверхностного натяжения воды σ равен соответственно 0,0757; 0,0725;

0,0679 и 0,0588 Н/м. В соответствии с (30.16) удельная теплота q процесса изотермического увеличения площади поверхности жидкости является величиной положительной. Это означает, что для изотермического увеличения площади поверхности жидкости термодинамической системе необходимо сообщать теплоту.

§ 31. Формула Лапласа

Если поверхность жидкости не является плоской, а имеет сферическую, цилиндрическую или иную изогнутую форму, давление по разные стороны поверхности неодинаковое. Это явление обусловлено силами поверхностного натяжения и может быть понято, если воспользоваться аналогией между поверхностным слоем жидкости толщины порядка радиуса сферы молекулярного действия r_m и эластичной упругой оболочкой: заполненная жидкостью или газом растянутая упругая

оболочка создает внутри ограниченного ею объема дополнительное, избыточное по отношению к внешнему, давление. Аналогично давление под выпуклой поверхностью жидкости превышает давление над этой поверхностью. Найдем соотношение между давлением по разные стороны изогнутой поверхности жидкости.

Рассмотрим жидкость в форме кругового цилиндра радиуса R и мысленно выделим на его боковой поверхности небольшую прямоугольную площадку с длинами сторон b и a , причем сторона длины b параллельна обра-

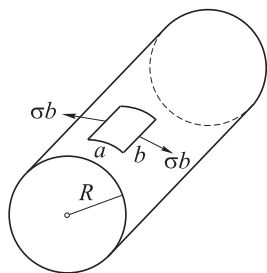


Рис. 68

зующей цилиндра (рис. 68). Пусть коэффициент поверхностного натяжения жидкости равен σ . К отрезкам длиной b приложены силы поверхностного натяжения, равные по модулю σb и направленные по касательной к боковой поверхности цилиндра перпендикулярно его образующей (см. рисунки 68 и 69). Равнодействующая F этих сил направлена внутрь жидкости и равна:

$$F = 2\sigma b \sin \frac{\varphi}{2} \approx 2\sigma b \frac{\varphi}{2} = \sigma b \varphi, \quad (31.1)$$

Здесь φ — центральный угол, опирающийся на дугу окружности длиной a . Угол φ является малым, так что в соответствии с формулой приближенного вычисления синус угла $\varphi/2$ заменили величиной $\varphi/2$. Представим центральный угол φ

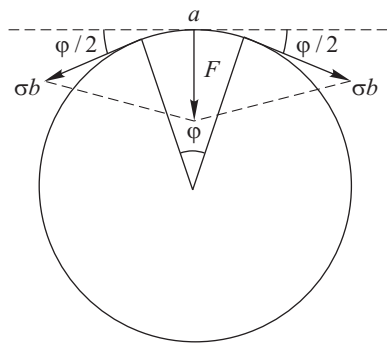


Рис. 69

как отношение длины дуги a к радиусу окружности R : $\varphi = a/R$, и подставим это выражение в (31.1):

$$F = \sigma b \varphi = \sigma b \frac{a}{R} = \frac{\sigma \Delta \Pi}{R}, \quad (31.2)$$

где $\Delta \Pi = ab$ — площадь рассматриваемой прямоугольной площадки.

Сила F возникает благодаря поверхностному натяжению и создает под выпуклой поверхностью жидкости избыточное давление ΔP , равное

$$\Delta P = P_{\text{внутр}} - P_{\text{наружн}} = \frac{F}{\Delta \Pi} = \frac{\sigma}{R}, \quad (31.3)$$

где через $P_{\text{внутр}}$, $P_{\text{наружн}}$ обозначены давления внутри и снаружи жидкости соответственно.

Полученное выражение (31.3) представляет собой *формулу Лапласа* избыточного давления под изогнутой поверхностью жидкости для частного случая поверхности цилиндрической формы.

Формула Лапласа избыточного давления в случае выпуклой поверхности жидкости произвольной формы имеет вид

$$\Delta P = P_{\text{внутр}} - P_{\text{наружн}} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (31.4)$$

где $P_{\text{внутр}}$, $P_{\text{наружн}}$ — давление по разные стороны поверхности соответственно внутри и снаружи жидкости, R_1 и R_2 — радиусы кривизны линий 1 и 2, которые образуются в сечениях поверхности жидкости двумя взаимно перпендикулярными нормальными плоскостями (см. линии 1 и 2 на рис. 70). Формула (31.3) получается из (31.4), если положить радиус кривизны одной из упомянутых линий сечения поверхности равным бесконечности.

Если поверхность жидкости не выпуклая, а вогнутая, то давление внутри жидкости меньше, чем снаружи, на величину ΔP , вычисляемую по формуле (31.4).

Приведем примеры использования формулы Лапласа (31.4).

Пример 1. Жидкость имеет форму шара радиуса R (рис. 71). Радиусы кривизны линий, образующихся в сечениях поверхности шара двумя нормальными взаимно перпендикулярными плоскостями, равны радиусу шара R . Разность давлений внутри и снаружи жидкости в соответствии с (31.4) при $R_1 = R_2 = R$ равна:

$$\Delta P = P_{\text{внутр}} - P_{\text{наружн}} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (31.5)$$

Пример 2. Найдём разность давлений внутри и снаружи заполненного воздухом мыльного пузыря, имеющего форму шара радиуса R

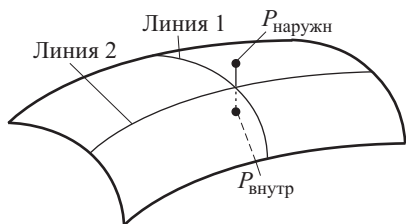


Рис. 70

(рис. 72). Пленка жидкости, которая является стенок пузыря, имеет две сферические поверхности приблизительно одинакового радиуса, равного радиусу пузыря R . Поэтому избыточное давление внутри

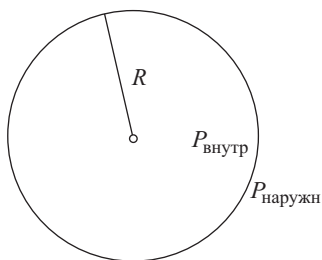


Рис. 71

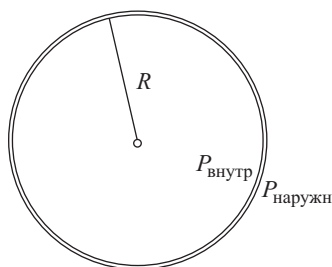


Рис. 72

пузыря вдвое больше соответствующей величины внутри жидкости в форме шара, который обладает лишь одной поверхностью (см. (31.5)):

$$\Delta P = P_{\text{внутр}} - P_{\text{наружн}} = \frac{4\sigma}{R}.$$

§ 32. Капиллярные явления

Явления на границе жидкости и твердого тела. Поверхностное натяжение присуще не только жидкостям, но и твердому веществу. Разница состоит только в том, что поверхность твердого вещества не может деформироваться. Поместим жидкость на плоскую твердую

поверхность (рис. 73). В зависимости от свойств соприкасающихся веществ жидкость либо растечется по твердой поверхности, либо соберется в каплю. Рассмотрим линию, вдоль которой граничат три среды — жидкая, твердая и газообразная (обозначим их цифрами 1, 2, 3 соответственно). На рис. 73 эта линия изображается в виде точки (сечение указанной



Рис. 73

линии плоскостью чертежа). К единице длины рассматриваемой линии границы трех сред приложены: σ_{12} — сила поверхностного натяжения жидкости на границе жидкость–газ; σ_{23} — сила поверхностного натяжения жидкости на границе жидкость–твердое тело; σ_{13} — сила поверхностного натяжения, возникающая на границе твердое тело–газ. Модули перечисленных сил σ_{12} , σ_{23} , σ_{13} равны соответствующим коэффициентам поверхностного натяжения и поэтому обозначаются буквой σ с индексами, указывающими на граничащие друг с другом среды.

Краевым углом называется угол между касательными к поверхностям соприкосновения жидкость–газ и жидкость–твердое тело, проведенными через одну и ту же точку линии границы трех сред — твердой, жидкой и газообразной — перпендикулярно к этой линии. Краевой угол включает в себя область пространства, занятую жидкостью. Так, на рис. 73 краевой угол — это угол ϑ между векторами сил поверхностного натяжения σ_{12} и σ_{23} .

Если капля жидкости на твердой поверхности находится в состоянии механического равновесия, то равнодействующая трех рассматриваемых сил поверхностного натяжения в проекции на направление касательной к твердой поверхности должна быть равна нулю (см. рис. 73):

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \vartheta + \sigma_{23}. \quad (32.1)$$

Если краевой угол ϑ равен нулю, то говорят, что имеет место явление *полного смачивания* жидкостью поверхности твердого вещества. При этом справедливо соотношение

$$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23},$$

а равенство (32.1) не выполняется ни при каких значениях угла ϑ , и, следовательно, механическое равновесие образца жидкости на твердой поверхности не может наступить. Жидкость растекается по поверхности твердого вещества неограниченно. Растекание прекращается только тогда, когда твердая поверхность оказывается покрытой слоем жидкости толщиной в несколько молекул. В этих условиях макроскопическое описание поверхностных явлений, в частности, использование коэффициента поверхностного натяжения σ , становится неприменимым.

Если значение краевого угла ϑ находится в пределах $0 < \vartheta < \pi/2$, то имеет место *частичное смачивание* (рис. 73).

Если $\pi/2 < \vartheta < \pi$, то наблюдается *частичное несмачивание* (рис. 74). В случаях частичного смачивания и частичного несмачивания угол ϑ можно определить из равенства (32.1).

Если краевой угол ϑ равен 180° , то принято говорить, что жидкость не смачивает поверхность твердого вещества. Имеет место *полное несмачивание* (рис. 75). При этом

$$\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12},$$

Вода и этиловый спирт полностью смачивают поверхность чистого стекла. Ртуть, напротив, полностью не смачивает стекло.

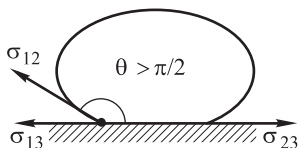


Рис. 74

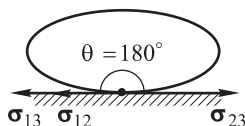


Рис. 75

Капиллярные явления. Если в жидкость погрузить трубку большого диаметра, изготовленную из твердого материала, то в условиях смачивания возле стенок трубки жидкость поднимется вверх (рис. 76 а), а в условиях несмачивания — опустится вниз (рис. 76 б).

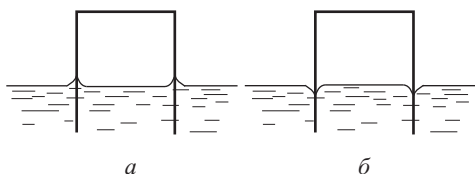


Рис. 76

Сил поверхностного натяжения может быть настолько значительной, что уровни жидкости внутри капилляра и в остальном сосуде будут различаться. Подобные явления называются капиллярными явлениями.

Рассчитаем высоту подъема жидкости в капиллярной трубке. Пусть жидкость частично смачивает материал, из которого изготовлена трубка, радиус отверстия трубки равен r . Расположенная внутри капилляра поверхность жидкости, называемая мениском, близка по своей форме к сферической (рис. 77). Радиус кривизны R мениска легко выразить через радиус капилляра r и краевой угол ϑ :

$$R = \frac{r}{\cos \vartheta}. \quad (32.2)$$

Давление воздуха непосредственно над мениском и его давление у поверхности жидкости вне капилляра одинаковы и равны атмосферному давлению P_0 . Давление жидкости непосредственно под мениском в точке B обозначим через P_B . Давление P_A внутри капилляра в точке A , расположенной на одном горизонтальном уровне с поверхностью жидкости вне капилляра, равно атмосферному: $P_A = P_0$. Давление P_A можно выразить через давление P_B и высоту H столба жидкости в капилляре:

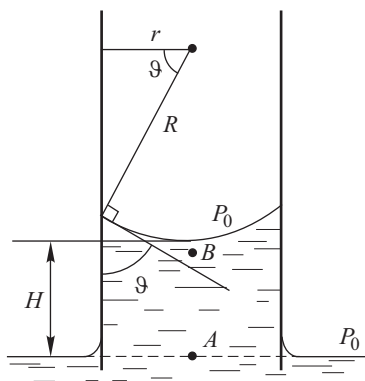


Рис. 77

$$P_A = P_0 = P_B + \rho g H, \quad (32.3)$$

где ρ — плотность жидкости.

Согласно формуле Лапласа (31.4) разность давлений P_0 над сферической поверхностью мениска и P_B под этой поверхностью равна

$$P_0 - P_B = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r}, \quad (32.4)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, R — радиус кривизны мениска, выраженный через радиус капилляра r и краевой угол ϑ (см. (32.2)).

Из уравнений (32.3) и (32.4) найдем высоту подъема жидкости в капилляре H :

$$H = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{\rho g r}. \quad (32.5)$$

Аналогично можно рассчитать, насколько опустится жидкость в капилляре при его погружении в несмачивающую жидкость.

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости. Обусловленные поверхностным натяжением явления могут привести к изменению важного термодинамического параметра — давления находящегося в равновесии со своей жидкостью пара (насыщенного пара). Давление насыщенного пара зависит от кривизны поверхности жидкости.

Рассмотрим следующий опыт. Изолированный от окружающей воздушной атмосферы сосуд частично заполнен жидкостью, в которую погружена вертикально расположенная капиллярная трубка (рис. 78). Внутри сосуда в газовой фазе имеется только пар рассматриваемой жидкости, система находится в состоянии термодинамического и механического равновесия. Плотность насыщенного пара довольно высока. В этих условиях можно пользоваться законами гидростатики, так что разность давлений в двух горизонтальных уровнях газовой фазы будет определяться массой столба пара, расположенного между этими уровнями.

Для упрощения выкладок предположим, что жидкость полностью смачивает стекло, из которого изготовлен капилляр.

Пусть точка A расположена внутри капилляра на одном горизонтальном уровне с поверхностью жидкости вне капилляра. Давление P_A в точке A равно давлению насыщенного пара $P_{\text{нас}}$ в любой точке у плоской поверхности жидкости вне капилляра, например, в точке K :

$$P_A = P_K = P_{\text{нас}}. \quad (32.6)$$

Давление насыщенного пара $P_{M \text{ нас}}$ в точке M непосредственно у поверхности мениска в капилляре равно давлению насыщенного пара

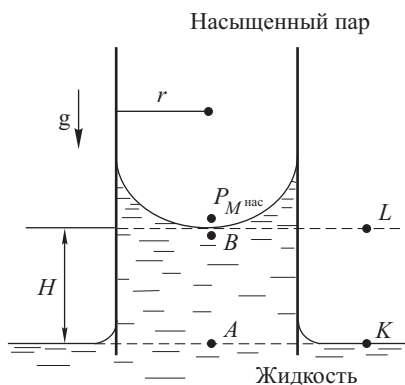


Рис. 78

в любой точке газовой фазы вне капилляра, расположенной на одном горизонтальном уровне с мениском, например, в точке L :

$$P_{M \text{ нас}} = P_L. \quad (32.7)$$

Давление в точке B жидкости в капилляре, расположенной непосредственно под поверхностью мениска, обозначим через P_B . Учитывая (32.6), выразим разность давлений в точках A и B через плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$ и высоту H столба жидкости в капилляре, расположенного между этими точками:

$$P_A - P_B = P_{\text{нас}} - P_B = \rho_{\text{ж}} g H. \quad (32.8)$$

Разность давлений в точках K и L в газовой фазе вне капилляра выразим через плотность насыщенного пара $\rho_{\text{п}}$ и высоту H столба пара вне капилляра, расположенного между этими точками:

$$P_K - P_L = P_{\text{нас}} - P_{M \text{ нас}} = \rho_{\text{п}} g H, \quad (32.9)$$

Разность давлений в капилляре в точке M над мениском $P_{M \text{ нас}}$ и в точке B под мениском P_B вычислим по формуле Лапласа (см. (31.4)):

$$P_{M \text{ нас}} - P_B = \frac{2\sigma}{r}, \quad (32.10)$$

где r — радиус капиллярной трубки, совпадающий с радиусом мениска в условиях полного смачивания.

Решая совместно уравнения (32.8)–(32.10), найдем давление насыщенного пара $P_{M \text{ нас}}$ над искривленной (вогнутой) поверхностью жидкости:

$$P_{M \text{ нас}} = P_{\text{нас}} - \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} \frac{2\sigma}{r}. \quad (32.11)$$

Из полученной формулы видно, что поверхностное натяжение приводит к изменению равновесного значения давления насыщенного пара, а именно: над вогнутой поверхностью жидкости давление насыщенного пара $P_{M \text{ нас}}$ уменьшается по сравнению с давлением $P_{\text{нас}}$ над плоской поверхностью жидкости. Аналогично можно показать, что давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости больше, чем над плоской.

Задачи

7.1. Чему равно добавочное давление P в капельке ртути с диаметром $d = 1$ мкм, если поверхностное натяжение ртути $\sigma = 0,487$ Н/м?

7.2. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно ускорение a , примерно в 10 раз превышающее ускорение свободного падения g ($a \approx 10g$). Оценить диаметр перетяжки в капилляре термометра. Поверхностное натяжение ртути $\sigma \approx 0,490$ Н/м, длина столбика ртути выше перетяжки $h \approx 5$ см, плотность ртути $\rho = 13,6$ г/см³.

7.3. В цилиндре с подвижным поршнем заключен мыльный пузырь радиуса r , наполненный воздухом. Вначале давление воздуха вне пузыря равно атмосферному давлению P_0 . Медленным перемещением поршня мыльный пузырь сжимают, так что радиус его уменьшается вдвое. Определить давление наружного воздуха в цилиндре в этот момент.

7.4. На сколько изменится по сравнению с C_P молярная теплоемкость C идеального газа, если его нагревать внутри мыльного пузыря радиуса $r = 1$ см? Поверхностное натяжение мыльного раствора $\sigma = 0,050$ Н/м. Зависимостью σ от температуры пренебречь. Давление вне пузыря $P_0 = 1$ атм.

7.5. Вычислить давление насыщенного водяного пара при 20°C над сферической поверхностью капли воды, если ее радиус $r = 10^{-5}$ см (капелька тумана). При указанной температуре поверхностное натяжение воды $\sigma = 0,0727$ Н/м, удельный объем воды $V_{\text{ж}} = 1,002$ см³/г, давление насыщенного водяного пара над плоской поверхностью $P_0 = 2,33$ кПа.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 33. Уравнения диффузии, теплопроводности и внутреннего трения

В предыдущих главах книги рассматривались свойства тел в состоянии термодинамического равновесия, а также квазистатические процессы (для краткости мы называли их равновесными), которые представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний. Процессы, благодаря которым в термодинамической системе устанавливается состояния равновесия, называются *кинетическими*. Если термодинамическая система окружена адиабатической оболочкой, ее переход в равновесное состояние — кинетический процесс — сопровождается увеличением энтропии и является необратимым (см. § 18).

Рассмотрим примеры. Пусть в смеси нескольких идеальных газов, помещенной в закрытый сосуд, давление во всех частях сосуда одинаковое, а концентрации газов — компонент смеси — различные. Такое состояние реализуется, если полное число газовых молекул в единице объема смеси n во всех частях сосуда одинаковое (смесь является физически однородной, $P = nkT = \text{const}$), а химический состав смеси

в разных частях сосуда различен. Например, концентрация n_1 молекул некоторого газа A у левой стенки сосуда выше концентрации n_2 молекул этого газа у правой стенки (рис. 79). Такое состояние системы является неравновесным. С течением времени будет происходить выравнивание концентраций компонент смеси



Рис. 79

по всему объему сосуда, в частности, возникнет поток молекул газа из области его высокой концентрации в область низкой концентрации. Описанный процесс выравнивания концентраций является примером необратимого кинетического процесса.

Возьмем неравномерно нагретый длинный металлический стержень цилиндрической формы, области которого, расположенные у противоположных торцевых поверхностей, имеют неодинаковые температуры T_1 и T_2 (рис. 80). Состояние стержня является неравновесным. Если изолировать стержень от окружающих тел, будет происходить самопроизвольное выравнивание температуры по всему его объему. Необратимый кинетический процесс установления теплового равнове-

сия сопровождается переносом теплоты (внутренней энергии) из одних частей тела в другие.

Переход термодинамической системы в равновесное состояние всегда сопровождается возникновением потоков физической величины, которая является неоднородной, то есть неодинаковой в разных частях системы. В рассмотренных примерах это поток молекул газа из области его высокой концентрации в область низкой концентрации (см. рис. 79), поток теплоты из области тела с более высокой температурой в область низких температур (см. рис. 80). Процессы, в которых благодаря возникновению потоков осуществляется перенос той или иной физической величины из одной области термодинамической системы в другую, называются *явлениями переноса*.

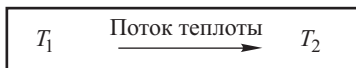


Рис. 80

В данной главе будут рассмотрены процессы переноса частиц вещества, теплоты и импульса, которые представляют собой соответственно *диффузию*, *теплопроводность* и *внутреннее трение* или *вязкость*. Уравнения процессов, позволяющие рассчитывать потоки частиц, тепловые потоки и др. в различных телах, были получены вначале опытным путем, а позднее нашли теоретическое обоснование в рамках представлений молекулярно-кинетической теории.

Градиенты и потоки. Для количественного описания процессов переноса физических величин из одной области термодинамической системы в другую вводится понятие потока физической величины.

Поток некоторой физической величины (частиц вещества, теплоты, импульса, энергии и др.) равен количеству этой величины, переносимому через заданную поверхность в единицу времени. Форма поверхности, через которую осуществляется перенос, может быть любой — плоской или изогнутой, замкнутой и т. д. Примеры плоских поверхностей прямоугольной и округлой формы представлены на рисунке 81, пример замкнутой поверхности — на рисунке 82.

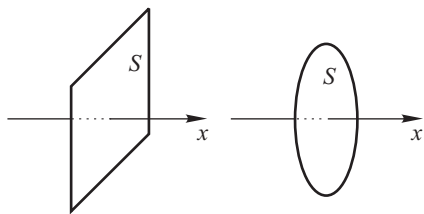


Рис. 81

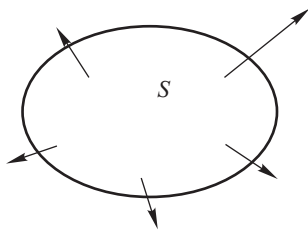


Рис. 82

Поток физической величины является скалярной алгебраической величиной. Знак потока — положительный или отрицательный — опре-

деляется выбором положительного направления переноса физической величины. Если поверхность, через которую осуществляется перенос, незамкнутая, положительное направление выбирается произвольно. Так, поток через прямоугольную и круглую площадки S , которые изображены на рис. 81, будем считать положительным, если физическая величина переносится в положительном направлении перпендикулярной к площадке координатной оси x . Поток через замкнутую поверхность S принято считать положительным, если физическая величина переносится из области пространства ограниченной рассматриваемой поверхностью, наружу, как показано стрелками на рис. 82.

Возникновение потоков связано с неоднородностью физической величины, то есть с ее неодинаковостью в разных точках пространства. Поток молекул обусловлен неодинаковостью их концентрации, поток теплоты — неодинаковостью температуры, поток импульса — неодинаковостью скорости упорядоченного движения частиц вещества. Для количественного описания неоднородности используется понятие градиента физической величины.

Обозначим физическую величину буквой f . В общем случае зависимости f от всех трех пространственных координат x, y, z градиент скалярной функции $f(x, y, z)$ равен:

$$\text{grad } f(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \mathbf{k},$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — орты осей декартовой прямоугольной системы координат. Градиент — векторная величина.

Будем считать, что f зависит только от одной координаты x :

$$f = f(x).$$

В этом случае градиент физической величины f равен:

$$\text{grad } f(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \mathbf{i},$$

и направлен вдоль оси x . Производная df/dx , которую для краткости в дальнейшем будем называть градиентом, показывает, сколь значительно меняется величина f при переходе от одной точки пространства к другой.

Уравнение диффузии. *Диффузией* называется обусловленное тепловым движением молекул взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга. Благодаря диффузии в неоднородной по своему химическому составу смеси нескольких веществ происходит самопроизвольное выравнивание концентраций по всему объему смеси.

Пусть в закрытом сосуде цилиндрической формы имеется смесь нескольких газов. Температура T и полное число молекул в единице объема n_0 одинаковы в разных частях сосуда, то есть смесь физически однородная. Тогда давление P , которое можно рассчитать по формуле

$P = n_0 kT$, также везде одинаковое, и, следовательно, обусловленных разностью давлений так называемых гидродинамических газовых потоков внутри сосуда нет. Если химический состав смеси в разных частях сосуда неодинаков, то благодаря тепловому движению молекул будет происходить перенос вещества каждой из компонент газовой смеси в направлении убывания концентрации этой компоненты. Через определенное время химический состав смеси по всему объему сосуда станет в среднем одинаковым.

Рассмотрим процесс переноса вещества одной из компонент газовой смеси, то есть перенос молекул одного из газов. Пусть его концентрация $n(x)$, как и концентрации всех остальных газов, которые нас в данном случае не интересуют, зависит только от одной координаты x , отсчитываемой вдоль оси сосуда (рис. 83). Опытным путем установлено, что поток N молекул газа через расположенную перпендикулярно к оси x плоскую поверхность пропорционален градиенту концентрации газа dn/dx и площади S этой поверхности:

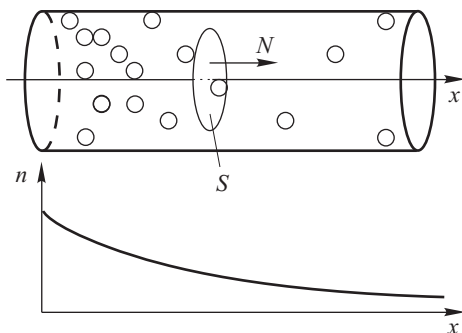


Рис. 83

$$N = -D \frac{dn}{dx} S. \quad (33.1)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*.

Уравнение (33.1) называется *уравнением диффузии* и выражает закон Фика. Знак минус в правой части уравнения указывает на то, что поток молекул направлен в сторону уменьшения концентрации $n(x)$.

Коэффициент диффузии измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$.

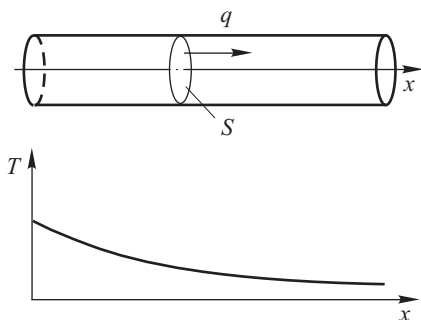


Рис. 84

Уравнение теплопроводности. Пусть температура T длинного металлического стержня цилиндрической формы зависит только от одной координаты x , отсчитываемой вдоль оси симметрии стержня, и уменьшается с увеличением x (рис. 84).

Стержень адиабатически изолирован, и в нем происходит процесс установления теплового равновесия, в результате которого температура по всему объему постепенно выравнивается. При этом вдоль оси стержня имеет место перенос теплоты (внутренней энергии). Опытным путем установлено, что поток теплоты q через поперечное сечение стержня пропорционален градиенту температуры dT/dx и площади сечения S :

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} S. \quad (33.2)$$

где κ — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом теплопроводности*.

Уравнение (33.2) называется *уравнением теплопроводности* и выражает *закон Фурье*. Знак минус в нем указывает на то, что тепловой поток направлен в сторону уменьшения температуры.

Коэффициент теплопроводности измеряется в Вт/(К · м).

Уравнение вязкости. Все реальные газы и жидкости обладают внутренним трением или иначе — вязкостью. Прежде чем изучать внутреннее трение в жидкостях и газах рассмотрим простой пример и установим, как связаны между собой сила трения и поток импульса.

Вдоль первоначально покоившейся доски, лежащей на гладкой горизонтальной опоре, движется брусок (рис. 85). Поверхности доски и бруска шероховатые, так что между ними имеется трение.

Площадь соприкосновения бруска с доской равна S . Под действием силы трения $F_{\text{тр}}$, действующей на доску со стороны бруска, доска начнет двигаться в том же направлении, что и брусок. Помимо силы трения, на рис. 85 показаны другие силы, действующие на доску: сила тя-

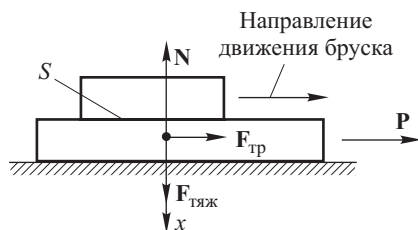


Рис. 85

жести $F_{\text{тяж}}$, суммарная сила реакции со стороны горизонтальной опоры и бруска N . Обозначим буквой P импульс доски. Вектор P направлен горизонтально. Уравнение движения доски (второй закон Ньютона) в проекции направления движения имеет вид

$$\frac{dP}{dt} = F_{\text{тр}}. \quad (33.3)$$

Левую часть уравнения (33.3) — производную dP/dt — можно рассматривать как скорость изменения импульса доски или как приращение импульса в единицу времени. Поскольку доска движется только благодаря действующей на нее со стороны бруска горизонтальной силе трения $F_{\text{тр}}$, величину dP/dt можно интерпретировать как

направленный от бруска к доске поток импульса. Импульс переносится через поверхность соприкосновения тел в направлении оси x , перпендикулярной к этой поверхности (см. рис. 85). Таким образом, поток импульса направлен перпендикулярно самому импульсу \mathbf{P} . Согласно (33.3) поток импульса от одного из соприкасающихся тел к другому равен действующей между телами силе трения.

Похожая ситуация с потоком импульса имеет место и при движении с различными скоростями соприкасающихся между собой слоев жидкости.

Рассмотрим слой жидкости, расположенный между двумя горизонтальными плоскими твердыми поверхностями (рис. 86 а). Нижняя поверхность покоится, верхняя движется с постоянной скоростью u_0 .

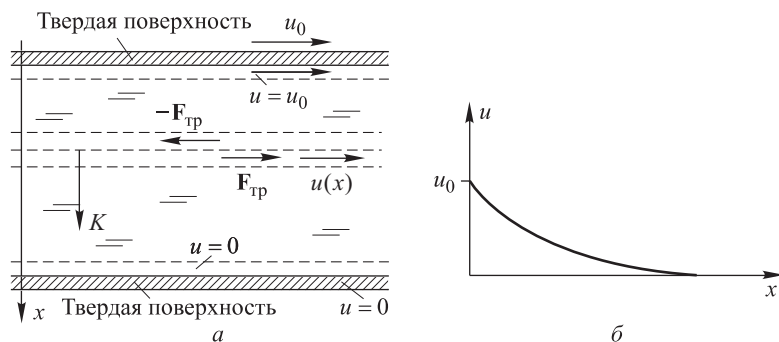


Рис. 86

Между жидкостью и твердыми поверхностями имеется трение, благодаря которому скорость слоя жидкости, непосредственно прилегающего к твердой поверхности, равна скорости этой поверхности. Таким образом, скорость тонкого слоя жидкости, соприкасающегося с нижней твердой поверхностью, равна нулю, а скорость подобного слоя, прилегающего к верхней твердой поверхности, равна u_0 . Представим себе, что вся жидкость разделена на плоские параллельные друг другу и рассматриваемым твердым поверхностям тонкие слои, которые скользят друг по другу, не перемешиваясь (такое представление справедливо, если скорость u_0 не слишком велика). Скорости всех промежуточных слоев жидкости, расположенных между нижней и верхней твердыми поверхностями, практически непрерывно изменяются при переходе от одного слоя к другому. Если координатная ось x направлена вертикально вниз (перпендикулярно горизонтальным твердым поверхностям), зависимость скорости $u(x)$ бесконечно тонкого слоя жидкости от его координаты x представляет собой убывающую функцию (см. рис. 86 б).

Между соседними слоями жидкости действует сила вязкого трения. В рассматриваемом примере скорость слоев убывает в направлении сверху вниз. Любой слой жидкости, расположенный выше и движу-

щийся с большей скоростью, за счет силы трения увлекает за собой слой, расположенный под ним и движущийся с меньшей скоростью. Поток импульса K направлен вдоль оси x сверху вниз. Опытным путем установлено, что поток импульса K пропорционален градиенту скорости жидкости du/dx и площади S поверхности соприкосновения двух соседних слоев жидкости:

$$K = -\eta \frac{du}{dx} S, \quad (33.4)$$

где η — коэффициент пропорциональности, называемый *вязкостью* или *коэффициентом вязкости* жидкости.

Уравнение (33.4) называется *уравнением вязкости* или *внутреннего трения*. Знак минус показывает, что импульс переносится в направлении уменьшения скорости u жидкости.

Коэффициент вязкости η измеряется в Па · с.

Уравнение (33.4) применимо и для описания внутреннего трения в газах.

Рассмотрим пример использования одного из эмпирических уравнений переноса — уравнения теплопроводности.

Пример. Пусть имеется ограниченный двумя концентрическими сферическими поверхностями радиусов R_1 и R_2 слой однородного вещества с коэффициентом теплопроводности κ (рис. 87). Температура на внутренней поверхности слоя радиуса R_1 поддерживается равной T_1 , температура на внешней поверхности радиуса R_2 также постоянна и равна T_2 , $T_1 > T_2$. Необходимо найти распределение температур внутри слоя вещества $T(r)$, где r — расстояние от центра симметрии до точки наблюдения.

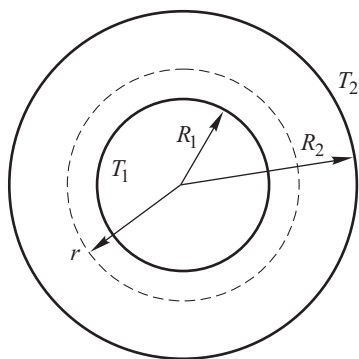


Рис. 87

Поток тепла q через сферическую поверхность радиуса r в соответствии с уравнением теплопроводности (33.2) равен:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dr} \cdot 4\pi r^2, \quad (33.5)$$

где $4\pi r^2$ — площадь поверхности. В стационарных условиях величина q не зависит от радиуса r сферической

поверхности: $q = \text{const}$. Интегрируя уравнение (33.5), получим

$$T = \frac{q}{4\pi\kappa r} + C, \quad (33.6)$$

где C — константа интегрирования.

Две неизвестные постоянные величины q и C найдем из условий на границах слоя вещества, подставив в (33.6) значение температуры $T = T_1$ при $r = R_1$ и $T = T_2$ при $R = R_2$. Решив полученную систему из двух уравнений относительно неизвестных q и C , получим

$$q = \frac{4\pi\kappa(T_1 - T_2)}{1/R_1 - 1/R_2},$$

$$C = T_1 - \frac{q}{4\pi\kappa R_1} = \frac{T_2/R_1 - T_1/R_2}{1/R_1 - 1/R_2}.$$

Окончательный вид зависимости температуры T от расстояния r до центра слоя с учетом полученных выражений для q и C следующий:

$$T = \frac{T_1 - T_2}{r(1/R_1 - 1/R_2)} + \frac{T_2/R_1 - T_1/R_2}{1/R_1 - 1/R_2}. \quad (33.7)$$

График функции $T(r)$ показан на рис. 88.

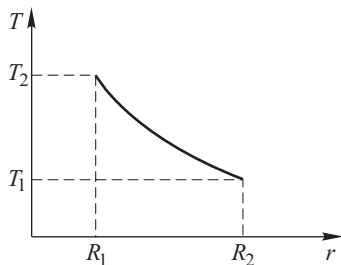


Рис. 88

§ 34. Средняя длина и среднее время свободного пробега молекул

Молекулы газа находятся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения и в процессе этого движения испытывают столкновения друг с другом.

Эффективный диаметр и эффективное сечение соударения молекул. Минимальное расстояние, на которое могут сблизиться центры двух молекул при столкновениях, называется *эффективным диаметром молекулы* d .

На рис. 89 *а* показано, как определяется величина d для молекул шарообразной формы. В качестве эффективного диаметра молекулы произвольной формы, например, молекулы воды, принимается минимальное расстояние между центрами масс двух молекул, которое достигается при столкновениях (рис. 89 *б*).

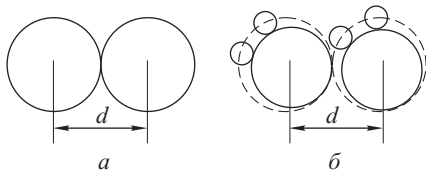


Рис. 89

На рис. 90 изображен примерный график зависимости энергии U взаимодействия двух молекул (потенциальной энергии систем из двух частиц) от расстояния r между их центрами. На больших расстояниях молекулы притягиваются друг к другу (силам притяжения соответствует участок гра-

фика, определяемый условием $F_r = -dU/dr < 0$, где F_r — проекция силы взаимодействия на прямую, проходящую через центры молекул).

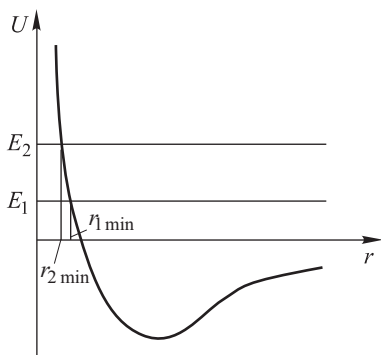


Рис. 90

взаимодействия можно пренебречь. Величина E является функцией температуры: $E = E(T)$.

Пусть теперь рассматриваемые молекулы сталкиваются друг с другом. Предположим, что в момент наибольшего сближения, когда расстояние между центрами молекул равно r_{\min} , обе молекулы покоятся, их кинетическая энергия равна нулю. По закону сохранения энергии имеем:

$$E(T) = U(r_{\min}).$$

Из этого равенства в принципе можно определить r_{\min} и эффективный диаметр молекулы d : $d = r_{\min}$.

С ростом температуры средняя кинетическая энергия E и соответствующая ей потенциальная энергия $U(r_{\min})$ увеличиваются, а минимальное расстояние r_{\min} между центрами молекул уменьшается. Так, если $T_2 > T_1$ и $E_2(T_2) > E_1(T_1)$, то $r_{2\min} < r_{1\min}$ (см. рис. 90). Однако поскольку силы отталкивания при сближении молекул нарастают очень быстро, даже большие изменения кинетической энергии E за счет роста температуры приводят лишь к незначительному уменьшению r_{\min} . В связи с этим в дальнейшем будем считать эффективный диаметр молекулы d постоянной, не зависящей от температуры величиной.

Эффективным сечением соударения молекулы σ называется величина

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

Величина σ равна площади круга с радиусом d .

Средняя длина свободного пробега молекулы. Пусть $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул газа, z — число столкновений некоторой молекулы с другими молекулами в единицу времени.

При сближении на малые расстояния возникают силы отталкивания. Средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы составляет величину порядка нескольких единиц kT (см. теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы молекул в § 13) и зависит от температуры газа T .

Обозначим через E среднюю суммарную кинетическую энергию каких-либо двух молекул газа, расположенных друг от друга на таком достаточно большом расстоянии, что потенциальной энергией их

Средняя длина свободного пробега молекулы λ — это средняя длина пути, пройденного молекулой за время между двумя последовательными столкновениями.

За единицу времени молекула проходит путь, равный средней скорости $V_{\text{ср}}$. Если молекула испытывает на этом пути z столкновений, то средняя длина свободного пробега равна:

$$\lambda = \frac{V_{\text{ср}}}{z}. \quad (34.1)$$

Оценим число z . Выберем одну из молекул газа и проследим за ее движением в течение одной секунды. Условно будем считать, что при столкновениях рассматриваемой молекулы с другими молекулами направление ее движения не изменяется, то есть траекторией движения является прямая линия (рис. 91). (Благодаря огромному числу обладающих всеми возможными скоростями молекул газа вместо исходной молекулы, изменившей направление движения в результате столкновения, всегда можно выбрать и следить за движением другой молекулы, обладающей такой же скоростью, что и первая, но движущейся в прежнем направлении. Поступая так при каждом столкновении, мы будем наблюдать все время за молекулой, движущейся прямолинейно. Это несколько не повлияет на оценку числа столкновений z .) За одну секунду молекула проделает путь, равный средней скорости $V_{\text{ср}}$, и при этом столкнется со всеми теми молекулами, центры которых расположены от траектории движения на расстоянии, не превышающем величину d . Иначе говоря, рассматриваемая молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых расположены внутри прямого кругового цилиндра, радиус основания которого равен эффективному диаметру соударения d , площадь основания — эффективному сечению соударения $\sigma = \pi d^2$, длина образующей — средней скорости $V_{\text{ср}}$. Таким образом, число z приблизительно равно числу молекул внутри цилиндра объема $\sigma V_{\text{ср}} = \pi d^2 V_{\text{ср}}$. Число z можно вычислить, умножив концентрацию молекул n на объем цилиндра:

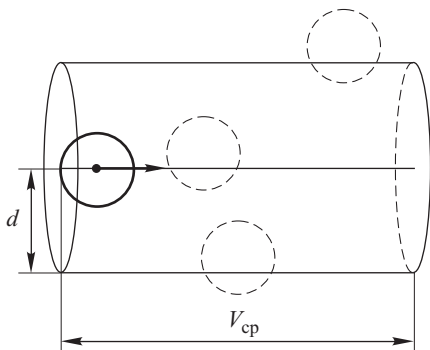


Рис. 91

Умножив концентрацию молекул n на объем цилиндра:

$$z \approx n \sigma V_{\text{ср}} = n \pi d^2 V_{\text{ср}}. \quad (34.2)$$

Выражение (34.2) позволяет оценить среднее число z столкновений молекулы в единицу времени.

Средняя длина свободного пробега λ с учетом (34.2) равна:

$$\lambda = \frac{V_{\text{ср}}}{z} \approx \frac{1}{n\sigma}. \quad (34.3)$$

Соотношение (34.3) имеет оценочный характер. Более строгий расчет средней длины свободного пробега дает:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma}. \quad (34.4)$$

Среднее время свободного пробега τ — промежуток времени между двумя последовательными столкновениями — равно величине, обратной числу столкновений в единицу времени:

$$\tau = \frac{1}{z} \approx \frac{1}{n\sigma V_{\text{ср}}}. \quad (34.5)$$

Приведем численные оценки величин λ и τ . Пусть эффективный диаметр молекулы равен $2 \cdot 10^{-10}$ м (приблизительно такой диаметр имеет молекула водорода H_2). Число молекул n в единице объема газа при нормальных условиях (*число Лошмидта*) составляет $n \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Вычисление длины свободного пробега λ по формуле (34.4) дает: $\lambda \approx 2 \cdot 10^{-7}$ м. Если принять среднюю тепловую скорость движения молекул равной 400 м/с, то, вычислив по формуле (34.5) среднее время свободного пробега τ , получим $\tau \approx 0,5 \cdot 10^{-9}$ с.

§ 35. Коэффициенты переноса: диффузии, теплопроводности и внутреннего трения

Молекулярно-кинетическая теория позволяет получить оценки коэффициентов переноса — диффузии D , теплопроводности κ и внутреннего трения (вязкости) η и выразить их через среднестатистические параметры, характеризующие каждую молекулу газа.

Коэффициент диффузии. Рассмотрим смесь нескольких газов в закрытом сосуде, по всему объему которого давление и температура одинаковые, так что газодинамические и конвекционные потоки вещества отсутствуют. Соотношение концентраций компонент смеси и сами концентрации в разных частях сосуда отличаются. Имеет место диффузия: за счет теплового движения возникают потоки молекул, благодаря которым концентрация каждого газа во всем объеме сосуда выравнивается.

Пусть сосуд имеет цилиндрическую форму, координатная ось x совпадает с осью симметрии сосуда, и концентрации всех компонент газовой смеси зависят только от координаты x . Тогда диффузионные потоки молекул направлены вдоль оси сосуда. Обозначим через $n(x)$ концентрацию одного из газов смеси. Рассчитаем поток N молекул этого газа через расположенную в одном из поперечных сечений со-

суда плоскую поверхность, которую назовем площадкой Π (рис. 92). Площадь указанной поверхности равна S . Благодаря хаотическому характеру теплового движения каждая молекула газа в сосуде с одинаковой вероятностью может перемещаться в произвольном направлении. Обусловленный диффузией перенос вещества вдоль сосуда возникает по той причине, что число молекул, движущихся в направлении уменьшения концентрации газа, превышает число молекул, движущихся в противоположном направлении. В рассматриваемом примере диффузионный поток молекул N через площадку Π можно представить как алгебраическую сумму двух потоков: потока молекул N_1 , которые перемещаются в положительном направлении оси x , и встречного потока молекул N_2 :

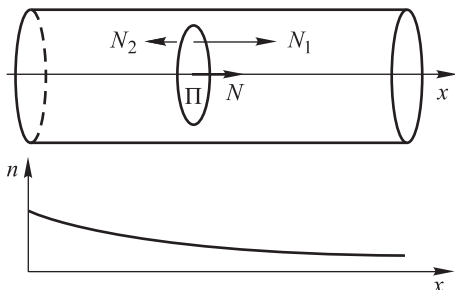


Рис. 92

$$N = N_1 - N_2.$$

Для оценки величин N_1 и N_2 рассмотрим площадки Π_1 и Π_2 , по форме совпадающие с площадкой Π , параллельные ей и расположенные по разные стороны от нее на расстоянии порядка средней длины свободного пробега молекулы λ друг от друга (рис. 93).

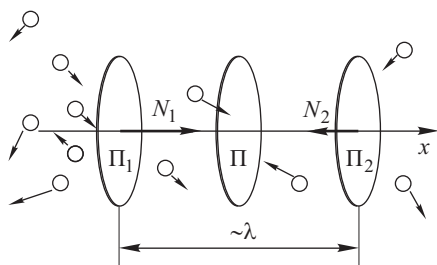


Рис. 93

Координаты площадок Π_1 и Π_2 равны x и $x + \lambda$ соответственно. Можно считать, что при движении от площадки Π_1 к площадке Π_2 или в обратном направлении молекула газа не испытывает столкновений с другими молекулами.

Поток N_1 равен числу молекул, пересекающих площадку Π_1 в единицу времени, и может быть рассчитан как произведе-

ние среднего числа столкновений молекул газа с единичной площадкой в единицу времени $\nu = \frac{1}{4}n(x)V_{\text{ср}}$ на площадь S площадки Π_1 (см. задачу 2.4):

$$N_1 = \nu S = \frac{1}{4}n(x)V_{\text{ср}}S, \quad (35.1)$$

где $n(x)$ — концентрация молекул вблизи площадки Π_1 , $V_{\text{ср}}$ — средняя тепловая скорость движения молекул.

Поток N_2 равен числу молекул, пересекающих площадку Π_2 в единицу времени, и вычисляется аналогично потоку N_1 :

$$N_2 = \frac{1}{4}n(x + \lambda)V_{\text{ср}}S, \quad (35.2)$$

где $n(x + \lambda)$ — концентрация молекул вблизи площадки Π_2 .

Поток молекул N через площадку Π равен:

$$\begin{aligned} N = N_1 - N_2 &= -\frac{1}{4}V_{\text{ср}}S [n(x + \lambda) - n(x)] \approx \\ &\approx -\frac{1}{4}\langle V \rangle S \left[n(x) + \frac{dn}{dx}\lambda - n(x) \right] = -\frac{1}{4}V_{\text{ср}}\lambda S \frac{dn}{dx}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$N \approx -\frac{1}{4}V_{\text{ср}}\lambda S \frac{dn}{dx}. \quad (35.3)$$

Выражение (35.3) представляет собой уравнение диффузии. Оно позволяет вычислить обусловленный неодинаковостью концентрации газа в разных частях сосуда диффузионный поток молекул N через заданную поверхность Π . Поток N пропорционален градиенту концентрации dn/dx и площади поверхности S . Коэффициент пропорциональности зависит от средней тепловой скорости $V_{\text{ср}}$ молекул и средней длины свободного пробега λ .

Сравнивая выражение (35.3) с эмпирическим уравнением диффузии (33.1), найдем коэффициент диффузии D :

$$D \approx \frac{1}{4}V_{\text{ср}}\lambda. \quad (35.4)$$

Формула (35.4) имеет оценочный характер. Более строгий расчет приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3}V_{\text{ср}}\lambda. \quad (35.5)$$

Коэффициент теплопроводности. Выведем уравнение теплопроводности, основываясь на соображениях молекулярно-кинетической теории.

Рассмотрим цилиндрический сосуд с газом. Направим координатную ось x вдоль оси сосуда. Пусть плотность газа в разных частях сосуда одинаковая, а его температура изменяется в зависимости от координаты x : $T = T(x)$, например, монотонно убывает от значения T_1 у левой стенки до T_2 у правой стенки (рис. 94).

С точки зрения молекулярно-кинетической теории неодинаковость температуры газа по объему сосуда означает, что расположенные в разных частях сосуда молекулы обладают различной кинетической энергией. Средняя кинетическая энергия E молекулы пропорциональна абсолютной температуре T газа; по порядку величины E составляет несколько единиц kT ; точное значение E зависит от числа степеней

свободы молекулы (см. § 13). Пусть для определенности средняя кинетическая энергия E теплового движения молекул рассматриваемого газа равна:

$$E = \frac{3}{2}kT,$$

где k — постоянная Больцмана. Совершая хаотическое тепловое движение, молекулы перемещаются в объеме сосуда и переносят запасенную ими энергию E из одной его части в другую. При столкновениях происходит обмен энергией между молекулами. В результате этих процессов температура газа в разных частях сосуда постепенно выравнивается. В этом и состоит механизм теплопроводности газов.

Вычислим поток тепла q через расположенную в одном из поперечных сечений сосуда площадку Π , площадь которой равна S . Рассмотрим две площадки Π_1 и Π_2 , совпадающие по форме с площадкой Π , параллельные

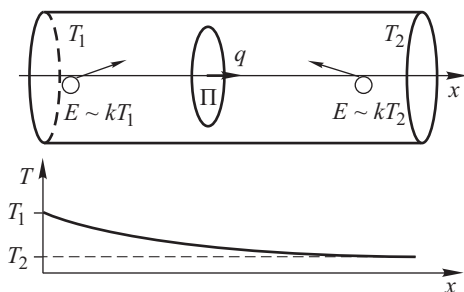


Рис. 94

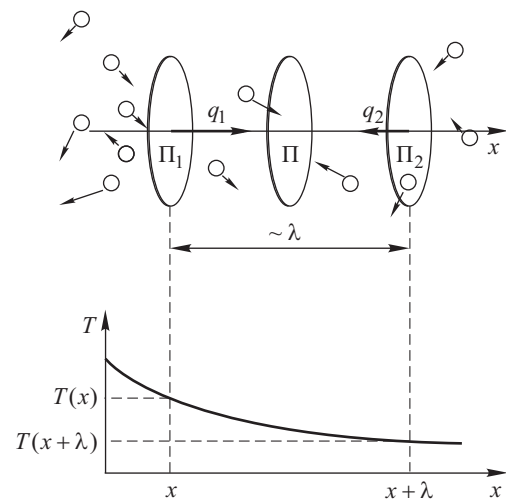


Рис. 95

ей и расположенные по разные стороны от нее на расстоянии порядка средней длины свободного пробега молекулы λ друг от друга (рис. 95). Координаты площадок Π_1 и Π_2 равны x и $x + \lambda$ соответственно.

Поток молекул N_1 через площадку Π_1 в положительном направлении оси x равен:

$$N_1 = \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}S,$$

где n — одинаковая во всем сосуда концентрация молекул газа, $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул

вблизи площадки Π_1 , величина $\nu = \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}$ равна среднему числу соударений молекул газа с единичной площадкой в единицу времени (см. за-

дачу 2.4), S — площадь площадки Π_1 , через которую рассчитывается поток (ср. вывод формулы (35.1)).

Обозначим через $T(x)$ температуру газа в сечении сосуда, которому принадлежит площадка Π_1 . Тогда средняя энергия молекулы, находящейся вблизи этой площадки, равна $E(x) = \frac{3}{2}kT(x)$. Энергия q_1 , которая переносится за единицу времени через площадку Π_1 потоком молекул N_1 , равна произведению N_1 на среднюю энергию $E(x)$ одной молекулы:

$$q_1 = N_1 E(x) = \frac{1}{4} n V_{\text{ср}} S \cdot \frac{3}{2} k T(x). \quad (35.6)$$

Величина q_1 , вычисляемая по формуле (35.6), представляет собой поток энергии через поверхность Π_1 в положительном направлении оси x . Поскольку на пути от площадки Π_1 к площадке Π_2 молекулы газа практически не испытывают столкновений (расстояние между Π_1 и Π_2 равно длине свободного пробега молекулы), поток энергии через поверхность Π в положительном направлении оси x также равен q_1 и вычисляется по формуле (35.6).

Аналогично можно показать, что поток энергии q_2 через площадку Π_2 в отрицательном направлении оси x равен произведению потока молекул $N_2 = \frac{1}{4} n V_{\text{ср}} S$ через площадку Π_2 в указанном направлении на среднюю кинетическую энергию $E(x + \lambda) = \frac{3}{2} k T(x + \lambda)$ молекул, находящихся вблизи площадки Π_2 :

$$q_2 = N_2 E(x + \lambda) = \frac{1}{4} n V_{\text{ср}} S \cdot \frac{3}{2} k T(x + \lambda), \quad (35.7)$$

где n — независимая от координаты x концентрация молекул газа, $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул (считаем, что средняя скорость теплового движения молекул вблизи поверхностей Π_2 и Π_1 приблизительно одинакова и равна $V_{\text{ср}}$), $T(x + \lambda)$ — температура газа в сечении сосуда, которому принадлежит площадка Π_2 , S — площадь поверхности Π_2 . Поскольку на пути от площадки Π_2 к площадке Π_1 молекулы газа практически не испытывают столкновений друг с другом, поток энергии через поверхность Π в отрицательном направлении оси x также равен q_2 и вычисляется по формуле (35.7).

Результирующий тепловой поток q через площадку Π равен разности потоков q_1 и q_2 :

$$q = q_1 - q_2 = -\frac{1}{4} n V_{\text{ср}} S \cdot \frac{3}{2} k [T(x + \lambda) - T(x)] \approx -\frac{1}{4} n V_{\text{ср}} S \cdot \frac{3}{2} k \frac{dT}{dx} \lambda.$$

Окончательно:

$$q \approx -\frac{3}{8} n V_{\text{ср}} k \lambda \frac{dT}{dx} S. \quad (35.8)$$

Выражение (35.8) представляет собой уравнение теплопроводности. Как и в случае эмпирического уравнения теплопроводности (33.2), согласно (35.8), поток тепла q через заданную поверхность Π пропорционален градиенту температуры dT/dx и площади поверхности S .

Коэффициент пропорциональности равен коэффициенту теплопроводности κ :

$$\kappa \approx \frac{3}{8} n V_{\text{ср}} k \lambda. \quad (35.9)$$

Выражение (35.9) имеет оценочный характер. Более строгий расчет коэффициента теплопроводности дает:

$$\kappa = \frac{1}{3} n V_{\text{ср}} k \lambda. \quad (35.10)$$

Преобразуем (35.10) к иной форме. Поскольку энергия теплового движения молекулы газа имеет величину порядка kT , постоянную Больцмана k можно условно считать «теплоемкостью» газа в расчете на одну молекулу. Тогда произведение концентрации n молекул газа на теплоемкость k одной молекулы равно теплоемкости единицы объема газа и может быть представлено в виде:

$$nk = \rho c_{\text{уд}},$$

где ρ — плотность газа, $c_{\text{уд}}$ — его удельная теплоемкость. С учетом последнего равенства коэффициент теплопроводности равен

$$\kappa = \frac{1}{3} n V_{\text{ср}} k \lambda = \frac{1}{3} V_{\text{ср}} \lambda \rho c_{\text{уд}}. \quad (35.11)$$

Вязкость газов η . Рассмотрим струю газа. Пусть скорость $\mathbf{u}(x)$ поступательного движения мысленно выделяемых в струе плоских бесконечно тонких параллельных друг другу и вектору $\mathbf{u}(x)$ слоев газа неодинакова по модулю и изменяется в направлении перпендикулярной к плоскости слоев оси x (рис. 96 а). Примерный график зависимости модуля скорости поступательного движения газа u от координаты x представлен на рис. 96 б. Каждая молекула газа одновременно участвует в двух движениях: упорядоченном поступательном движении со скоростью \mathbf{u} и хаотическом тепловом движении со средней скоростью $V_{\text{ср}}$, причем $u \ll V_{\text{ср}}$.

Мысленно разделим струю газа перпендикуляр-

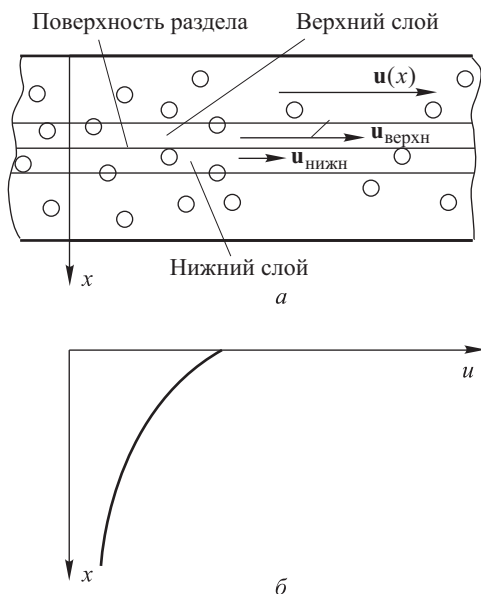


Рис. 96

ной к оси x плоскостью на две части и рассмотрим два прилегающих к этой плоскости бесконечно тонких слоя — условно назовем их верхним и нижним (рис. 96а). Скорость поступательного движения верхнего слоя $u_{\text{верх}}$ несколько больше скорости поступательного движения нижнего слоя $u_{\text{нижн}}$. За счет хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между рассматриваемыми соседними слоями газа через их поверхность раздела. Обладающая более высокой скоростью поступательного движения $u_{\text{верх}}$ молекула верхнего слоя газа, попадая в нижний слой, переносит в положительном направлении оси x импульс $mu_{\text{верх}}$ (m — масса молекулы). Молекула нижнего слоя, перешедшая благодаря тепловому движению в верхний слой, переносит импульс $mu_{\text{нижн}}$ в противоположном направлении. Результирующий поток импульса вдоль оси x равен алгебраической сумме двух встречных потоков импульса. Проведем количественную оценку встречных потоков, опираясь на описанную модель.

Рассмотрим площадку Π площади S , лежащую в параллельной вектору \mathbf{u} и перпендикулярной к оси x плоскости, и две точно такие же площадки Π_1 и Π_2 , расположенные по разные стороны от площадки Π на расстоянии порядка средней длины свободного пробега молекулы

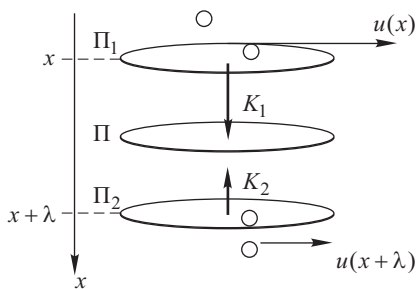


Рис. 97

газа λ друг от друга (рис. 97). Положение площадок Π_1 и Π_2 в пространстве задано координатами x и $x + \lambda$ соответственно.

Обозначим через $u(x)$ скорость поступательного движения бесконечно тонкого слоя газа, которому принадлежит площадка Π_1 . Импульс поступательного движения каждой молекулы этого слоя равен $mu(x)$. Под импульсом поступательного движения молекулы мы под-

разумеваем среднее значение проекции полного импульса молекулы на направление поступательного движения струи газа — направление вектора \mathbf{u} . Среднее значение проекции на указанное направление импульса молекулы, обусловленного ее хаотическим тепловым движением, равно нулю. Отличная от нуля средняя проекция импульса возникает только за счет поступательного движения газа и равна mu . Эту величину мы и называем импульсом поступательного движения молекулы.

Поток импульса K_1 в положительном направлении оси x через площадку Π_1 найдем, умножив поток молекул $\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}S$ через эту площадку на импульс $mu(x)$ каждой молекулы:

$$K_1 = \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}S mu(x), \quad (35.12)$$

где n — концентрация молекул газа. (В положительном направлении оси x через площадку Π_1 имеет место поток молекул $\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}S$, равный среднему числу столкновений молекул газа в единицу времени с единичной площадкой $\nu = \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}$, умноженному на площадь S площадки Π_1 (см. задачу 2.4).)

Поскольку при движении в пространстве между площадками Π_1 и Π_2 , расположенными на расстоянии λ друг от друга, молекулы практически не испытывают столкновений, поток импульса в положительном направлении оси x через площадки Π_1 и Π одинаков и вычисляется по формуле (35.12).

Аналогичным способом рассчитывается поток импульса K_2 через площадки Π_2 и Π в отрицательном направлении оси x :

$$K_2 = \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}Smu(x + \lambda), \quad (35.13)$$

где $u(x + \lambda)$ — скорость поступательного движения бесконечно тонкого слоя газа, которому принадлежит площадка Π_2 .

Результирующий поток импульса вдоль оси x через площадку Π равен разности K_1 и K_2 :

$$\begin{aligned} K = K_1 - K_2 &\approx -\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}Sm[u(x + \lambda) - u(x)] \approx \\ &\approx -\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}Sm\left[u(x) + \frac{du}{dx}\lambda - u(x)\right] = -\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}Sm\frac{du}{dx}\lambda. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$K \approx -\frac{1}{4}nV_{\text{ср}}m\lambda\frac{du}{dx}S. \quad (35.14)$$

Выражение (35.14) представляет собой уравнение вязкости. Как и в эмпирическом уравнении вязкости (31.4), поток импульса через заданную поверхность Π , вычисляемый по формуле (35.14), пропорционален градиенту скорости поступательного движения газа du/dx и площади поверхности S . Коэффициент пропорциональности равен вязкости η газа:

$$\eta \approx \frac{1}{4}nV_{\text{ср}}m\lambda. \quad (35.15)$$

Выражение (35.15) имеет оценочный характер. Строгий расчет коэффициента вязкости дает

$$\eta = \frac{1}{3}nV_{\text{ср}}m\lambda. \quad (35.16)$$

Если учесть, что произведение nm представляет собой плотность ρ газа, формула вязкости может быть записана в следующем виде:

$$\eta = \frac{1}{3}\rho V_{\text{ср}}\lambda. \quad (35.17)$$

Полученные в настоящем параграфе выражения для коэффициентов переноса: диффузии D (35.5), теплопроводности κ (35.10), вяз-

кости η (35.17), справедливы лишь в условиях, когда средняя длина свободного пробега молекулы λ много меньше размеров сосуда, в который заключен газ. Если величина λ сравнима с размерами сосуда, газ называется ультраразреженным. Явления переноса в ультраразреженном газе требуют специального рассмотрения.

Выражения (35.5), (35.10), (35.17) для коэффициентов переноса имеют характер физических оценок. Однако они позволяют выявить наиболее существенные качественные особенности указанных коэффициентов, их зависимость от микроскопических и макроскопических характеристик газа.

Задачи

8.1. Сколько столкновений z испытывает в среднем молекула CO_2 за одну секунду при нормальном давлении и температуре? Газокинетический диаметр молекулы CO_2 $d = 10^{-7}$ см.

8.2. Найти молярную теплоемкость процесса, совершаемого идеальным газом, при котором число столкновений между молекулами газа: а) в единице объема в единицу времени остается неизменным; б) во всем объеме в единицу времени остается неизменным.

8.3. Идеальный газ сжимают адиабатически. Найти зависимость длины свободного пробега λ и числа столкновений z молекулы за единицу времени от давления.

8.4. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами с радиусами R_1 и R_2 заполнено проводящим тепло однородным веществом. Найти распределение температуры в этом пространстве, если температура внутреннего цилиндра T_1 , а внешнего T_2 .

8.5. Найти изменение энтропии 88 г углекислого газа, если в результате некоторого процесса его вязкость увеличилась в $\sqrt{2}$ раз, а коэффициент диффузии — вдвое.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

1.1. $x = \frac{1}{2} \left(\frac{P_0}{\rho g} + l - \sqrt{\left(\frac{P_0}{\rho g} \right)^2 + l^2} \right)$, где ρ — плотность ртути.

1.2. $P = \rho_0 g l T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \approx 138 \text{ Па}$, где $T_0 = 273, 15 \text{ К}$.

1.3. $n = \frac{\ln(P_2/P_1)}{\ln(V/(V+V_1))}$.

1.4. $P = 1,37 \cdot 10^3 \text{ атм}$.

1.5. $\frac{1}{\mu} = \frac{m_1}{m} \frac{1}{\mu_1} + \frac{m_2}{m} \frac{1}{\mu_2} + \frac{m_3}{m} \frac{1}{\mu_3} + \dots$

1.6. $V = 340 \text{ м/с}$.

2.1. $W_{\text{пот.ср}} = kT$.

2.2. $\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx 4 \cdot 10^{-6}$.

2.3. $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1^2}{V_2^2} \exp \frac{\mu(V_2^2 - V_1^2)}{2RT} \approx 0,98$, где μ — молярная масса газа.

2.4. $\nu = \int_0^\infty V_z dn(V_z) = \frac{1}{4} n V_{\text{ср}}$, где $V_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, $dn(V_z) = n\varphi(V_z)dV_z$.

2.5. $dN = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(V_\perp^2 + V_\parallel^2)}{2kT} \right) 2\pi V_\perp dV_\perp dV_\parallel$.

3.1. $Q = \frac{C_P}{R} = 25 \text{ Дж}$.

3.2. Газ при расширении охлаждается, причем его температура пропорциональна \sqrt{P} ; $C = C_V - R$.

3.3. $C = \nu(3C_V - 2C_P) = -0,163 \text{ кал/К}$, где $\nu = 0,163$ — число молей гелия.

3.4. $T = 2\pi \sqrt{\frac{Ml_0}{Mg + P_0 S}}$; $T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{\gamma} \frac{Ml_0}{Mg + P_0 S}}$.

3.5. $T_2 = \left(1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{P_2 - P_1}{P_1} \right) T_1$; $T_{2 \text{ кв.ст}} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\gamma-1/\gamma}$.

4.1. $\eta = (T_1 - T_2) \left(T_1 + \frac{C_P}{R} \frac{T_1 - T_2}{\ln(P_1/P_2)} \right)^{-1}$.

4.2. $A = \nu q \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) + \nu C_v \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)$, где q — молярная теплота плавления льда, C_v — молярная теплоемкость воды.

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

$$4.4. \Delta U = \frac{PV^n}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right); \Delta S = (nC_V - C_P) \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

4.5. $\Delta S = \frac{5}{2} R \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} + 2R \ln 2$; если газы одинаковые, второе слагаемое отсутствует.

$$5.1. V_{кр} = \frac{3RT_{кр}}{8P_{кр}} = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}, \text{ опыт дает } V_{кр} = 0,94 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

$$5.2. T' - T = -\frac{a\nu}{2VC_V} \approx -0,0053 \text{ К}, \text{ где } \nu \approx 0,041 - \text{число молей}.$$

$$5.3. \Delta S = R \ln \frac{aV_0 - ab + bV_0 \Delta U}{(V_0 - b)(a - V_0 \Delta U)}.$$

$$5.4. C = \frac{C_V}{1 - \ln 2} \approx 5R.$$

$$5.5. V_{кр} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}, P_{кр} = 34,4 \text{ атм}.$$

$$6.1. V_{п} = V_{ж} + \frac{\lambda \Delta T}{T \Delta P} \approx 1700 \text{ см}^3/\text{г}.$$

$$6.2. P_{п} = 1 \text{ атм}; m_{\text{возд}} = 42,3 \text{ г}; m_{п} = 26,3 \text{ г}.$$

$$6.3. \rho = \frac{\mu P_0}{RT} \exp \left[\frac{\lambda \mu}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \approx 7,9 \text{ г/см}^3, \text{ где } T_0 - \text{температура}$$

кипения воды при давлении P_0 .

$$6.4. \Delta P = \frac{RT}{\mu V_{ж}} \frac{\Delta P_{п}}{P_{п}} = 10,5 \text{ атм}.$$

$$6.5. \frac{\Delta m}{m} \approx \frac{c(T_{10} - T_1)}{\lambda} \approx 14\%, \text{ где } T_1 \text{ и } T_{10} - \text{температуры кипения при давлении 1 и 10 атм соответственно}.$$

$$7.1. P = \frac{2\sigma}{d} \approx 1960 \text{ Н/м}^2.$$

$$7.2. r = \frac{\sigma}{5\rho gh} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}.$$

$$7.3. P = 8P_0 + 24 \frac{\sigma}{r}.$$

$$7.4. C - C_P = \frac{4\sigma R}{3P_0 r} \approx 0,554 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$7.5. P - P_0 \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{ж}}{V_{п}} \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{\mu V_{ж} P_0}{RT} = 0,19 \text{ мм рт. ст.}$$

$$8.1. z = 4 \sqrt{\frac{\pi}{mkT}} P d^2 \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

$$8.2. \text{ а) } C = C_V + \frac{R}{4}; \text{ б) } C = C_V + \frac{R}{2} \text{ (процессы политропные)}.$$

$$8.3. z \propto P^{(\gamma+1)/(2\gamma)}, \lambda \propto P^{-1/\gamma}, \text{ где } \gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

$$8.4. T = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_2/R_1)} \ln \frac{R}{R_1}.$$

$$8.5. \Delta S = 40,6 \text{ Дж/К}.$$

ПРИЛОЖЕНИЯ

І. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМУЛЫ

Температура

Понятие температуры. Если два тела находятся в состоянии теплового равновесия, то их температуры по определению считаются одинаковыми. Тело A считается более нагретым, то есть имеет более высокую температуру, по сравнению с телом B , если при установлении теплового контакта между этими телами энергия переходит от тела A к телу B .

Температурная шкала — это принятая система правил, с помощью которых каждому равновесному состоянию тела можно приписать определенное числовое значение температуры.

Эмпирической температурной шкалой называется шкала, устанавливаемая с помощью *термометра*.

Абсолютным нулем температуры называется температурная точка, при которой давление идеального газа должно обратиться в нуль в соответствии с экспериментально установленным законом $PV = P_0V_0(1 + \alpha t)$, где P , V — давление и объем, P_0 , V_0 — давление и объем при нуле градусов Цельсия, t — температура [°C], α — постоянная ($\alpha = (1/273,15)^\circ\text{C}^{-1}$).

Абсолютная температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением:

$$T [\text{K}] = t [^\circ\text{C}] + 273,15.$$

Основные положения молекулярно-кинетической теории

Атомная единица массы (а.е.м.) равна одной двенадцатой массы атома углерода ^{12}C :

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Молекулярной (атомной) массой называется масса молекулы (атома), выраженная в атомных единицах массы:

$$M_r [\text{а.е.м.}] = \frac{m [\text{кг}]}{^{1/12}m_{^{12}\text{C}} [\text{кг}]},$$

где m — масса молекулы (атома), $^{1/12}m_{^{12}\text{C}}$ — атомная единица массы.

Моль — единица количества вещества в системе СИ. Один моль равен количеству вещества, в котором содержится столько же молекул (атомов), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Число частиц (атомов или молекул), содержащихся в одном моле вещества, называется *числом Авогадро*:

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Молярной массой называется масса вещества, взятого в количестве один моль.

Газ называется *идеальным*, если выполнены следующие условия: 1) размеры составляющих газ частиц пренебрежимо малы, так что частицы газа можно считать материальными точками; 2) силы взаимодействия между составляющими газ частицами пренебрежимо малы.

Идеальный газ подчиняется уравнению Менделеева–Клапейрона, которое связывает давление P , объем V и температуру T газа:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (\text{П.1})$$

где m — масса газа, M — его молярная масса, $m/M = \nu$ — число моль газа, $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ — универсальная газовая постоянная.

Основное уравнение кинетической теории газов. Давление P , оказываемое газом на стенку сосуда:

$$P = \frac{1}{3}nm\langle V^2 \rangle,$$

где m — масса молекулы, n — концентрация (число молекул в единице объема), $\langle V^2 \rangle$ — усредненное по всем молекулам значение квадрата модуля скорости молекул.

Молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры T . Абсолютная температура T газа является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул:

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{m\langle V^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса молекулы.

Барометрическая формула:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right), \quad (\text{П.2})$$

где P_0 — давление воздуха у поверхности Земли, P — давление на высоте z над поверхностью Земли, M — молярная масса газа, R — универсальная газовая постоянная.

Из барометрической формулы следует:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right),$$

где n_0 , n — концентрация молекул газа соответственно у поверхности Земли и на высоте z , m — масса молекулы, k — постоянная Больцмана.

Распределение Больцмана:

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{E_n(x, y, z)}{kT} \right),$$

где $E_n(x, y, z)$ — зависящая от координат x , y , z потенциальная энергия молекулы в силовом поле, n_0 — концентрация молекул в точке (области) поля, где потенциальная энергия принята равной нулю, n — концентрация молекул в точке с координатами x , y и z .

Функция распределения $\varphi(V_x)$ молекул идеального газа по значениям проекции скорости V_x :

$$\varphi(V_x) = \frac{dn(V_x)}{n dV_x},$$

где n — концентрация молекул газа; $dn(V_x)$ — отнесенное к единице объема число молекул, проекция скорости V_x которых находится в интервале между V_x и $V_x + dV_x$.

Функция $\varphi(V_x)$ имеет вид

$$\varphi(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{mV_x^2}{2kT} \right),$$

где m — масса молекулы.

Функция распределения $\varphi(V_x)$ называется *нормированной*, если выполняется *условие нормировки*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(V_x) dV_x = 1,$$

Функция $f(V_x, V_y, V_z)$ распределения молекул идеального газа по скоростям:

$$f(V_x, V_y, V_z) = \frac{dn(V_x, V_y, V_z)}{n dV_x dV_y dV_z},$$

где $dn(V_x, V_y, V_z)$ — отнесенное к единице объема число молекул газа, проекции скорости которых V_x , V_y , V_z принадлежат соответственно интервалам $(V_x, V_x + dV_x)$, $(V_y, V_y + dV_y)$, $(V_z, V_z + dV_z)$; n — концентрация молекул газа, dV_x , dV_y и dV_z — ширина скоростных интервалов.

Функция $f(V_x, V_y, V_z)$ имеет вид

$$\begin{aligned} f(V_x, V_y, V_z) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)}{2kT} \right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{mV^2}{2kT} \right). \end{aligned}$$

Функция $F(V)$ распределения молекул идеального газа по значениям модуля скорости:

$$F(V) = \frac{dn(V)}{n dV},$$

где $dn(V)$ — отнесенное к единице объема число молекул газа, обладающих модулем скорости в интервале $(V, V + dV)$; n — концентрация молекул газа; dV — ширина скоростного интервала.

Функция $F(V)$ имеет вид

$$F(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{mV^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi V^2.$$

Характерные тепловые скорости молекул.

Наивероятнейшая скорость

$$V_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Средняя квадратичная скорость

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Средняя скорость

$$V_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Первое начало термодинамики

Состояние термодинамической системы называется *равновесным*, если все ее параметры имеют определенные значения и остаются неизменными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях.

Параметрами состояния физически однородной и изотропной термодинамической системы являются давление P , объем V , температура T . Систему, состояние которой определяется параметрами P , V и T , называют трехпараметрической. Пример трехпараметрической системы — идеальный газ.

Процесс — переход термодинамической системы из одного состояния в другое, который сопровождается изменением хотя бы одного из параметров состояния.

Равновесным (квазиравновесным, квазистатическим) называется процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний термодинамической системы.

Равновесный процесс является *обратимым*.

Уравнение состояния физически однородной и изотропной термодинамической системы связывает функциональной зависимостью давление P , объем V и температуру T :

$$f(P, V, T) = 0.$$

Уравнение состояния *идеального газа* (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где m — масса газа, M — молярная масса газа, $R = 8,31$ Дж/моль — универсальная газовая постоянная.

Для любой трехпараметрической системы из существования уравнения состояния вытекает *термодинамическое тождество*:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1.$$

Коэффициент теплового расширения тела

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

где V_0 — объем тела при 0°C . Для идеальных газов $\alpha = 1/273,15^\circ\text{C}^{-1}$.

Термический коэффициент давления тела

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

где P_0 — давление при 0°C . Для идеальных газов $\beta = 1/273,15^\circ\text{C}^{-1}$.

Модуль всестороннего сжатия вещества

$$K = (\partial P)_T \div \left(-\frac{\partial V}{V}\right)_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Элементарная работа термодинамической системы

$$\delta A = PdV.$$

Работа в равновесном процессе перехода системы из состояния с объемом V_1 в состояние с объемом V_2

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Работа одного моля идеального газа в *изотермическом* процессе

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Если состояние заключенной в жесткую оболочку термодинамической системы не изменяется при нагревании или охлаждении тел, находящихся вне этой оболочки, такая оболочка называется *адиабатической*.

Установленное опытным путем свойство адиабатически изолированной системы: работа внешних сил над адиабатически изолированной системой при переходе системы из произвольного начального в произвольное конечное состояние не зависит от способа или пути, каким осуществляется переход, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Внутренней энергией системы в равновесном состоянии называется работа внешних сил по переводу системы любым адиабатическим путем из нулевого состояния (то есть состояния, принятого за начало отсчета внутренней энергии) в данное состояние.

Свойства внутренней энергии.

1. Внутренняя энергия является функцией параметров состояния или *функцией состояния* системы: $U = U(P, V, T)$.

2. Работа внешних сил $A_{12}^{\text{внешн}}$ над адиабатически изолированной системой при ее переходе из произвольного начального в произвольное конечное состояние равна приращению внутренней энергии системы:

$$A_{12}^{\text{внешн}} = U_2 - U_1.$$

3. Внутренняя энергия определена с точностью до произвольной постоянной величины.

Теплообменом называется процесс передачи внутренней энергии от одного тела к другому, не сопровождаемый совершением макроскопической работы.

Количеством теплоты Q называется внутренняя энергия, полученная термодинамической системой путем теплообмена, то есть без совершения над системой макроскопической работы.

Первое начало термодинамики. Полученное термодинамической системой количество теплоты Q идет на приращение ее внутренней энергии ΔU и совершение работы A над внешними телами:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + A, \\ \delta Q &= dU + \delta A. \end{aligned}$$

Теплоемкость тела численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы его температура получила приращение, равное одному кельвину:

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

Удельной теплоемкостью называется теплоемкость единицы массы вещества:

$$C_{\text{уд}} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT},$$

где δQ — сообщенное телу количество теплоты, dT — приращение температуры тела, m — масса тела.

Молярная теплоемкость — теплоемкость вещества, взятого в количестве один моль:

$$C_{\text{мол}} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (\text{П.3})$$

где δQ — сообщенное телу количество теплоты, dT — приращение температуры тела, ν — содержащееся в теле количество вещества (моль).

Теплоемкость тела (термодинамической системы) в произвольном процессе:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}.$$

Закон Джоуля. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, и не зависит от объема:

$$U = U(T).$$

Внутренняя энергия идеального газа:

$$U = \nu \int C_V dT = \nu C_V T,$$

где ν — количество вещества (моль), C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме (второе равенство справедливо только в условиях, если C_V не зависит от температуры). Для одноатомных газов $C_V \approx \frac{3}{2}R$, для двухатомных — $C_V \approx \frac{5}{2}R$, для многоатомных — $C_V \approx 3R$, где R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение Майера для идеального газа:

$$C_P = C_V + R,$$

где C_P , C_V — молярные теплоемкости газа при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Адиабатическая постоянная:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

Выражения для теплоемкостей C_P и C_V идеального газа через адиабатическую постоянную γ :

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

$$C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

Адиабатическим называется процесс, в котором термодинамическая система не обменивается теплом с окружающими телами:

$$\delta Q = 0.$$

Уравнение Пуассона для адиабатического процесса:

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

Теплоемкость адиабатического процесса равна нулю:

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

Политропным называется процесс, в котором теплоемкость C термодинамической системы постоянна:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \text{const.}$$

Уравнение политропного процесса в переменных P и V :

$$pV^n = \text{const.},$$

где $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$ — показатель политропы.

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул (теорема о равнораспределении энергии). На каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа. На каждую колебательную степень свободы приходится в среднем полная механическая энергия kT :

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}},$$

где $n_{\text{пост}}$, $n_{\text{вращ}}$, $n_{\text{кол}}$ — число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул соответственно.

Как следствие теоремы о равнораспределении энергии *внутренняя энергия* одного моля идеального газа

$$U_{\text{м}} = \frac{i}{2}RT,$$

теплоемкость идеального газа

$$C_V = \frac{i}{2}R;$$

адиабатическая постоянная

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}.$$

Второе начало термодинамики

Круговым процессом (циклом) называется процесс, в котором термодинамическая система, претерпев ряд изменений, возвращается в исходное состояние.

Тепловой машиной называется любое периодически действующее устройство, которое производит работу за счет получаемой извне теплоты.

Прямым круговым процессом (циклом тепловой машины) называется цикл, в котором полученная извне теплота превращается в полезную работу.

Обратным круговым процессом (циклом холодильной машины) называется цикл, в котором работа затрачивается на перенос теплоты от менее нагретых тел к более нагретым.

Коэффициент полезного действия тепловой машины (КПД) равен отношению произведенной машиной за цикл полезной работы A к полученной извне теплоте $|Q_1|$:

$$\eta = \frac{A}{|Q_1|}.$$

Другое выражение для КПД тепловой машины:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|},$$

где $|Q_2|$ — теплота, отданная за цикл во внешнюю среду.

Холодильный коэффициент равен отношению отобранной у охлаждаемого тела теплоты $|Q_2|$ к затраченной на приведение машины в действие работе $A_{\text{внешн}}$:

$$\xi = \frac{|Q_2|}{A_{\text{внешн}}}.$$

Циклом Карно (циклом идеальной тепловой машины) называется цикл тепловой машины, которая связана только с двумя тепловыми резервуарами — нагревателем при температуре T_1 и холодильником при температуре T_2 , причем $T_2 < T_1$; цикл Карно состоит из двух равновесных изотермических процессов и двух равновесных адиабатических процессов.

КПД цикла Карно с идеальным газом равен:

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

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики: теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому.

Формулировка Томсона второго начала термодинамики: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара (уменьшения его внутренней энергии).

Теорема Карно о КПД обратимого цикла (первая теорема Карно): КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от устройства машины и от вида используемого рабочего тела, а определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 .

Следствие 1. КПД всякой машины Карно равен КПД цикла Карно с идеальным газом:

$$\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{П.4})$$

Элементарной приведенной теплотой называется величина

$$\frac{\delta Q}{T}.$$

где δQ — элементарное количество теплоты, полученное системой от теплового резервуара с температурой T .

Приведенной теплотой процесса называется величина

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

где символы 1 и 2 означают начальное и конечное состояние термодинамической системы в рассматриваемом процессе.

Следствие 2. Приведенная теплота обратимого цикла тепловой машины, связанной с двумя тепловыми резервуарами при температурах T_1 и T_2 , (приведенная теплота цикла Карно) равна нулю:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

где Q_1 и Q_2 — алгебраические количества теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя и холодильника ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$).

Следствие 3. Теорема Карно позволяет ввести *абсолютную термодинамическую температуру*. По определению, отношение абсолютных термодинамических температур Θ_1 и Θ_2 двух тел равно отношению количеств теплоты $|Q_1|$ и $|Q_2|$ в цикле Карно, проведенном с телами в качестве нагревателя и холодильника:

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}.$$

Свойства абсолютной термодинамической температуры.

1. Абсолютная термодинамическая температура не зависит от устройства тепловой машины и вида рабочего вещества, с помощью которого проводится ее измерение, то есть по существу не зависит от устройства используемого для ее определения термометра.

2. Абсолютная термодинамическая температурная шкала тождественна эмпирической абсолютной температурной шкале.

Теорема Карно о КПД произвольного (обратимого или необратимого) цикла (вторая теорема Карно). КПД всякой тепловой машины, обменивающейся теплом только с двумя тепловыми резервуарами при температурах T_1 и T_2 , не может превосходить КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.

Следствие второй теоремы Карно (неравенство Клаузиуса в частном случае). Приведенная теплота произвольного кругового про-

цесса (обратимого или необратимого) с двумя тепловыми резервуарами меньше или равна нулю:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

где Q_1 и Q_2 — алгебраические количества теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя и холодильника ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$); в случае, если цикл обратимый, имеет место знак равенства.

Неравенство Клаузиуса в общем виде. Приведенная теплота произвольного, вообще говоря, неравновесного и необратимого, кругового процесса меньше или равна нулю:

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

Если процесс равновесный и, следовательно, обратимый, имеет место равенство (равенство Клаузиуса):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

то есть приведенная теплота обратимого кругового процесса равна нулю.

Энтропия S — это функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте обратимого процесса перехода системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

где индексы 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состоянию системы.

Определение энтропии в дифференциальной форме

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

где δQ — элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой из внешней среды (теплового резервуара) в обратимом процессе, T — температура системы.

Энтропия идеального газа в количестве один моль:

$$S_m = C_V \ln T + R \ln V_m + \text{const},$$

где V_m — объем одного моля идеального газа.

Энтропия идеального газа в количестве ν моль:

$$S = \nu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + \text{const} \right),$$

где V — объем газа.

Закон возрастания энтропии. Приращение энтропии термодинамической системы в произвольном (обратимом или необратимом) процессе всегда больше или равно приведенной теплоте этого процесса:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Собственно *закон возрастания энтропии*. Энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; в любом процессе энтропия такой системы либо возрастает, либо остается неизменной:

$$S_2 - S_1 \geq 0,$$

$$dS \geq 0.$$

Основное уравнение термодинамики (справедливо для обратимых процессов):

$$TdS = dU + \delta A,$$

где T — абсолютная температура, dS — приращение энтропии, dU — приращение внутренней энергии термодинамической системы, $\delta A = PdV$ — совершенная системой элементарная работа.

Термодинамическое неравенство (справедливо для произвольных, обратимых или необратимых, процессов):

$$TdS \geq dU + \delta A.$$

Зависимость внутренней энергии U произвольной термодинамической системы от ее объема V :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Разность теплоемкостей C_P и C_V произвольной термодинамической системы:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2;$$

всегда выполняется неравенство

$$C_P - C_V > 0.$$

Свободная энергия — термодинамический потенциал, определяемый равенством

$$F = U - TS,$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия, T — абсолютная температура.

В обратимых процессах

$$dF = -SdT - PdV,$$

В обратимом процессе при $T = \text{const}$

$$\delta A = -dF.$$

В произвольном обратимом или необратимом процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$

$$dF \leq 0;$$

в состоянии равновесия

$$F = F_{\text{мин}}.$$

Термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - TS + PV,$$

где U — внутренняя энергия; S — энтропия; P , V и T — давление, объем и температура соответственно.

В обратимых процессах

$$dG = -SdT + VdP.$$

В произвольном, обратимом или необратимом процессе при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$

$$dG \leq 0;$$

в состоянии равновесия

$$G = G_{\text{мин}}.$$

Энтальпия — термодинамический потенциал, определяемый равенством

$$H = U + pV,$$

где U — внутренняя энергия; P , V — давление и объем.

В обратимых процессах

$$dH = TdS + VdP.$$

Макросостоянием термодинамической системы называется такое состояние, в котором заданы значения ее макроскопических параметров: объема, давления, температуры, внутренней энергии и пр.

Микросостояние — это состояние, в котором заданы параметры всех частиц (атомов, молекул), из которых состоит система. К параметрам частицы относятся: пространственные координаты, скорость, энергия, импульс и пр.

Статистическим весом Ω или *термодинамической вероятностью* состояния термодинамической системы называется число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние.

Тепловыми флуктуациями называются вызванные тепловым движением самопроизвольные отклонения числа молекул в заданном объеме от своего среднего равновесного значения, а также вызванные тепловым движением самопроизвольные отклонения любых других физических величин от своих средних значений.

Формула Больцмана. Энтропия системы пропорциональна логарифму статистического веса Ω (термодинамической вероятности):

$$S = k \ln \Omega,$$

где k — постоянная Больцмана.

Теорема Нернста (третье начало термодинамики). При приближении к абсолютному нулю энтропия любого тела стремится к определенному конечному пределу, величина которого не зависит от параметров состояния тела (объема, давления, намагниченности и т. д.):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0.$$

Величина S_0 принимается равной нулю.

Следствие 1. При приближении к абсолютному нулю теплоемкость C любого тела стремится к нулю. В частности, стремятся к нулю теплоемкости C_P и C_V .

Следствие 2. При приближении к абсолютному нулю коэффициент теплового расширения α и термический коэффициент давления β любого тела стремятся к нулю:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0,$$

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0,$$

где V_0 и P_0 — объем и давление при температуре 0°C .

Неидеальные газы

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа имеет вид

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

где V_m — молярный объем газа, a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для газа в количестве ν моль:

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

где величины $a' = a\nu^2$, $b' = \nu b$ также называются постоянными Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$U_m = -\frac{a}{V_m} + C_V T,$$

где V_m — молярный объем.

Внутренняя энергия ν моль газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = \nu U_m = -\frac{a\nu^2}{V} + \nu C_V T.$$

Энтропия одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$S_m = C_V \ln T + R \ln (V_m - b) + \text{const.}$$

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса в количестве ν моль:

$$S = \nu \left[C_V \ln T + R \ln \left(\frac{V}{\nu} - b \right) \right] + \text{const.}$$

Пар, находящийся в состоянии термодинамического равновесия со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

Состояние вещества, при котором исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара, называется *критическим состоянием*.

Температура, при которой исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара, называется *критической температурой*. Соответствующие критической температуре изотерма реального газа и изотерма газа Ван-дер-Ваальса, называются *критическими изотермами*. Линия конденсации на критической изотерме реального газа и волнообразный участок на критической изотерме газа Ван-дер-Ваальса вырождаются в точку, которая называется *критической точкой*. Параметры вещества в критической точке называются *критическими параметрами*.

Значения критических параметров вещества:

$$\begin{aligned} V_{\text{кр}} &= 3b, \\ T_{\text{кр}} &= \frac{8a}{27Rb}, \\ P_{\text{кр}} &= \frac{a}{27b^2}, \end{aligned}$$

где a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса для одного моля газа.

Процессом Джоуля–Томсона называется стационарное течение газа через пробку, изготовленную из плотной ваты или очесов шелка.

Эффектом Джоуля–Томсона называется изменение температуры газа в процессе Джоуля–Томсона.

Отношение приращения температуры ΔT к приращению давления ΔP газа в процессе Джоуля–Томсона в общем виде (для любой трехпараметрической системы):

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right].$$

Температура идеального газа в процессе Джоуля–Томсона не изменяется.

Эффект Джоуля–Томсона для газа Ван-дер-Ваальса описывается выражением:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left(\frac{2a}{RT} - b \right),$$

где индекс H означает постоянство энтальпии в рассматриваемом процессе.

Эффект Джоуля–Томсона называется *положительным*, если газ после прохождения через пробку охлаждается, и *отрицательным* в противном случае. Поскольку $\Delta P < 0$, положительный эффект наблюдается при условии:

$$T < \frac{2a}{Rb},$$

отрицательный эффект наблюдается при условии:

$$T > \frac{2a}{Rb}.$$

При $T = 2a/(Rb)$ изменение температуры газа в процессе Джоуля–Томсона равно нулю.

Температура

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

называется *температурой инверсии* дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

Фазовые равновесия

Термодинамической фазой называется физически однородная часть вещества, которая по своим физическим свойствам отличается от других его частей и отделена от них поверхностью раздела.

Фазовое превращение (переход) — переход вещества из одного фазового состояния в другое.

Фазовые превращения первого рода сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Удельной теплотой фазового превращения называется отнесенное к единице массы количество теплоты q , которое необходимо сообщить веществу, чтобы при постоянном давлении перевести его из одного фазового состояния в другое.

Фазовые превращения второго рода не сопровождаются поглощением или выделением теплоты. При фазовых переходах второго рода, как правило, происходит скачкообразное изменение теплоемкости.

Энтропия фазового превращения:

$$\Delta S = \frac{qm}{T},$$

где m — масса вещества, q — удельная теплота превращения, T — температура.

Условия фазового равновесия:

$$T_1 = T_2,$$

$$P_1 = P_2,$$

$$m_1 = \text{const}, \quad m_2 = \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad g_1(T, P) = g_2(T, P),$$

где индексы 1 и 2 относятся к находящимся в равновесии первой и второй фазам вещества, m_1 и m_2 — масса вещества в первой и второй фазе, $g_1(T, P)$ и $g_2(T, P)$ — удельный термодинамический потенциал Гиббса первой и второй фазы.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)},$$

где q_{12} — удельная теплота фазового перехода, P и T — давление и температура равновесной двухфазной системы, v_1 , v_2 — удельный объем вещества первой и второй фазы.

Абсолютной влажностью воздуха называется плотность имеющегося в воздухе водяного пара (масса пара, содержащегося в единице объема воздуха).

Относительной влажностью воздуха φ называется отношение давления P содержащегося в воздухе водяного пара к давлению $P_{\text{нас}}$ насыщенного пара при этой же температуре, выраженное в процентах:

$$\varphi = \frac{P}{P_{\text{нас}}} \cdot 100 \% = \frac{\rho}{\rho_{\text{нас}}} \cdot 100 \%.$$

Температура, для которой плотность имеющегося в воздухе водяного пара совпадает с плотностью насыщенного пара, называется *точкой росы*.

Поверхностные явления

Коэффициентом поверхностного натяжения жидкости σ называется величина, равная работе, которую необходимо совершить, чтобы изотермически и равновесно (квазистатически) увеличить площадь поверхности жидкости на единицу при сохранении объема жидкости неизменным:

$$\sigma = \frac{\delta A_{\text{внешн}}}{d\Pi},$$

где $\delta A_{\text{внешн}}$ — работа внешних сил, затраченная на увеличение площади Π поверхности жидкости на величину $d\Pi$.

Коэффициент поверхностного натяжения σ равен свободной энергии F , приходящейся на единицу площади поверхности жидкости:

$$\sigma = \frac{dF}{d\Pi}.$$

Сила, действующая на единицу длины линии, образующейся в сечении поверхности жидкости нормальной плоскостью, численно равна коэффициенту поверхностного натяжения σ .

Удельная теплота q изотермического увеличения поверхности жидкости:

$$q = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Pi},$$

где буквой Π обозначена площадь поверхности.

Формула Лапласа:

$$\Delta P = P_{\text{внутр}} - P_{\text{наружн}} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где $P_{\text{внутр}}$, $P_{\text{наружн}}$ — давление по разные стороны выпуклой поверхности соответственно внутри и снаружи жидкости, σ — коэффициент поверхностного натяжения, R_1 и R_2 — радиусы кривизны линий, которые образуются в сечениях поверхности жидкости двумя взаимно перпендикулярными нормальными плоскостями.

Краевым углом называется угол между касательными к поверхностям соприкосновения жидкость–газ и жидкость–твердое тело, проведенными через одну и ту же точку линии границы трех сред — твердой, жидкой и газообразной перпендикулярно к этой линии. Краевой угол включает в себя область пространства, занятую жидкостью.

Если краевой угол ϑ равен нулю, то наблюдается явление *полного смачивания* жидкостью поверхности твердого вещества.

Если значение ϑ находится в пределах $0 < \vartheta < \pi/2$, то имеет место *частичное смачивание* жидкостью твердой поверхности.

Если значение ϑ находится в пределах $\pi/2 < \vartheta < \pi$, то имеет место *частичное несмачивание* жидкостью твердой поверхности.

Если угол ϑ равен 180° , то имеет место *полное несмачивание* жидкостью поверхности твердого вещества.

Кинетические явления

Процессы, благодаря которым в термодинамической системе устанавливается состояния равновесия, называются *кинетическими*.

Процессы, в которых вследствие возникновения потоков осуществляется перенос той или иной физической величины из одной области пространства в другую, называются *явлениями переноса*.

Поток некоторой физической величины (частиц вещества, теплоты, импульса, энергии и др.) равен количеству этой величины, переносимому через заданную поверхность в единицу времени.

Диффузией называется обусловленное тепловым движением молекул взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга. В частности, благодаря диффузии в неоднородной по своему химическому составу смеси нескольких веществ происходит самопроизвольное выравнивание концентраций во всем объеме смеси.

Уравнение диффузии (закон Фика):

$$N = -D \frac{dn}{dx} S,$$

где N — поток частиц вещества, D — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*, $n = n(x)$ — зависящая от координаты x концентрация вещества, S — площадь поверхности, через которую имеет место поток.

Уравнение теплопроводности (закон Фурье):

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} S,$$

где q — поток теплоты, κ — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом теплопроводности*, $T = T(x)$ — зависящая от координаты x температура среды, S — площадь поверхности, через которую вычисляется поток.

Уравнение вязкости (внутреннего трения):

$$K = -\eta \frac{du}{dx} S,$$

где K — поток импульса, η — коэффициент пропорциональности, называемый *вязкостью* жидкости, $u = u(x)$ — зависящая от координаты x скорость поступательного движения жидкости, S — площадь поверхности, через которую имеет место поток.

Минимальное расстояние d , на которое могут сблизиться центры двух молекул при столкновениях, называется *эффективным диаметром молекулы*.

Эффективным сечением соударения молекул σ называется величина, равная:

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

где d — эффективный диаметр молекулы.

Среднее число z столкновений молекулы газа в единицу времени:

$$z \approx n\sigma V_{\text{ср}},$$

где n — концентрация молекул, σ — эффективное сечение соударения, $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул.

Средняя длина свободного пробега молекулы λ — это длина пути, пройденного молекулой за время между двумя последовательными столкновениями.

Средняя длина свободного пробега λ равна:

$$\lambda = \frac{V_{\text{ср}}}{z} \approx \frac{1}{n\sigma}.$$

Среднее время свободного пробега молекулы τ — промежуток времени между двумя последовательными столкновениями — равно:

$$\tau = \frac{1}{z} \approx \frac{1}{n\sigma V_{\text{ср}}}.$$

Коэффициент диффузии равен:

$$D = \frac{1}{3} V_{\text{ср}} \lambda,$$

где $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул, λ — средняя длина свободного пробега.

Коэффициент теплопроводности равен:

$$\kappa = \frac{1}{3} n V_{\text{ср}} k \lambda = \frac{1}{3} V_{\text{ср}} \lambda \rho c_{\text{уд}},$$

где n — концентрация молекул газа, $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул, k — постоянная Больцмана, λ — средняя длина свободного пробега, ρ — плотность газа, $c_{\text{уд}}$ — удельная теплоемкость вещества.

Коэффициент вязкости равен:

$$\eta = \frac{1}{3} n V_{\text{ср}} m \lambda = \frac{1}{3} \rho V_{\text{ср}} \lambda,$$

где n — концентрация молекул газа, $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость теплового движения молекул, m — масса молекулы, λ — средняя длина свободного пробега, ρ — плотность газа.

Газ (молекулярная масса)	$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$	Теплопроводность κ , мВт/(м·К)	Вязкость η , мкПа·с	Диаметр молекулы d , нм	Постоянная Ван-дер-Ваальса a , Па·м ⁶ /моль ²	Постоянная Ван-дер-Ваальса b , 10 ⁻⁶ м ³ /моль
He(4)	1,67	141,5	18,9	0,20	—	—
Ar(40)	1,67	16,2	22,1	0,35	0,132	32
H ₂ (2)	1,41	168,4	8,4	0,27	0,024	27
N ₂ (28)	1,40	24,3	16,7	0,37	0,137	39
O ₂ (32)	1,40	24,4	19,2	0,35	0,137	32
CO ₂ (44)	1,30	23,2	14,0	0,40	0,367	43
H ₂ O(18)	1,32	15,8	9,0	0,30	0,554	30
Воздух(29)	1,40	24,1	17,2	0,35	—	—

Постоянные жидкостей и твердых тел

Вещество	Удельная теплоемкость *) c , Дж/(г·К)	Удельная теплота парообразования **) q , Дж/г	Удельная теплота плавления q , Дж/г	Коэффициент поверхностного натяжения *) σ , мН/м
Вода	4,18	2250	—	73
Глицерин	2,42	—	—	66
Ртуть	0,14	284	—	490
Спирт	2,42	853	—	22
Алюминий	0,90	—	321	—
Железо	0,46	—	270	—
Лед	2,09	—	333	—
Медь	0,39	—	175	—
Серебро	0,23	—	88	—
Свинец	0,13	—	25	—

*) При нормальных условиях
 **) При нормальном атмосферном давлении

Плотности веществ

Твердые вещества	Плотность ρ , г/см ³	Жидкости	Плотность ρ , г/см ³
Алмаз	3,5	Бензол	0,88
Алюминий	2,7	Вода	1,00
Вольфрам	19,1	Глицерин	1,26
Графит	1,6	Касторовое масло	0,90
Железо (сталь)	7,8	Керосин	0,80
Золото	19,3	Ртуть	13,6
Кадмий	8,65	Спирт	0,79
Кобальт	8,9	Тяжелая вода	1,1
Лед	0,916	Эфир	0,72
Медь	8,9	Газы (норм. усл.)	Плотность ρ , кг/м ³
Молибден	10,2	Азот	1,25
Натрий	0,97	Аммиак	0,77
Никель	8,9	Водород	0,09
Олово	7,4	Воздух	1,293
Платина	21,5	Кислород	1,43
Пробка	0,20	Метан	0,72
Свинец	11,3	Углекислый газ	1,98
Серебро	10,5	Хлор	3,21
Титан	4,5		
Уран	19,0		
Фарфор	2,3		
Цинк	7,0		

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютный нуль температуры 13
Адиабата 62
Адиабатическая оболочка 52
Адиабатическая постоянная 60, 61
Атомная единица массы 19
— масса 19

Броуновское движение 17

Влажность воздуха абсолютная 146
— — относительная 146
Время релаксации 45
Второе начало термодинамики 81
Вязкость 168

Газовая постоянная универсальная
46

Градиент 164

Давление внутреннее 123
— критическое 131
— молекулярное 123
— насыщенного пара 160
Диаграмма состояния 143
Диффузия 164

Длина свободного пробега средняя
171

Жидкость перегретая 129

Закон возрастания энтропии 100
— Джоуля 59
— Фика 165
— Фурье 166

Идеальный газ 20

Изобара 46
Изопроцессы 51
Изотерма 46
— Ван-дер-Ваальса 127
— критическая 129, 130
— реального газа 127

Изохора 46

Калория 57
Капиллярные явления 158
Кельвин 14
Кинетические явления 162
Количество теплоты 55
Коэффициент вязкости 168, 179
— диффузии 165, 174
— поверхностного натяжения 47, 148
— теплового расширения 118
— теплопроводности 166, 177
— термический давления 47, 118
Коэффициент полезного действия 77
— — — цикла Карно 80, 85
Краевой угол 157
Кривая испарения 143
— плавления 143
— сублимации 143
Критическая точка 130
Критические параметры 130
Критическое состояние 130

Макросостояние 112

Метастабильное состояние 128
Метод термодинамических функций
103

Микросостояние 112

Модуль всестороннего сжатия 48
Молекулярная масса 19
Моль 19
Молярная масса 19

Начало термодинамики второе 81
— — первое 56
— — третье 117
Неравенство Клаузиуса 91
— — в общем виде 94
— — в частном случае 92

- Неравенство термодинамическое 102
- Несмачивание полное 157
— частичное 157
- Объем критический** 131
- Опыт Штерна 17
— Эдриджа 17
- Относительная атомная масса 19
— молекулярная масса 19
- Пар насыщенный** 127, 197
— пересыщенный 128
- Параметр температурный 11
- Параметры критические 130
— состояния 44
- Первое начало термодинамики 56
- Переноса явления 163
- Поверхностное натяжение 148, 149, 151
- Показатель политропы 62
- Политропа 65
- Полное смачивание 157
- Постоянная Больцмана 21
- Потенциал термодинамический Гиббса 108
- Потенциалы термодинамические 107
- Поток физической величины 163
- Правило Максвелла 132
— рычага 133
- Процесс адиабатический 61
— Джоуля–Томсона 134
— изобарический 51
— изотермический 51
— изохорический 51
— круговой 74
— — обратный 74
— — прямой 74
— обратимый 45, 74
— политропический 62
— равновесный (квазистатический) 45
— термодинамический 45
- Работа** 48, 49
- Работа идеального газа в адиабатическом процессе 62
— — — в изобарическом процессе 51
— — — в изотермическом процессе 52
- Равновесие тепловое 10
— термодинамическое 10
- Радиус сферы молекулярного действия 122
- Распределение Больцмана 27
— Максвелла 28, 35, 36
- Реперная температурная точка 12
- Силы Ван-дер-Ваальса** 18
— молекулярные 122
- Система термодинамическая 44
- Скорость наивероятнейшая 40
— средняя 40
— — квадратичная 24, 42
- Смачивание полное 157
— частичное 157
- Состояние метастабильное 128
— равновесное 44
- Статистический вес 112
- Степени свободы 67
- Сфера молекулярного действия 122, 148
- Тело термометрическое** 11
- Температура 10
— абсолютная 14
— — термодинамическая 86, 87
— инверсии 137
— критическая 130, 131
— эмпирическая 11
- Теорема Карно 82, 88
— Нернста 117
— о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул 66
- Тепловая машина 74
- Теплоемкость адиабатического процесса 62
— молярная 57
— при постоянном давлении 58
— — — объеме 58
— тела 57
— термодинамической системы в произвольном процессе 59
— удельная 57
- Теплообмен 55
- Теплота приведенная 85, 94, 97
- Термодинамический потенциал Гиббса 108
- Термометр 11, 183

- Термометр газовый 14
— жидкостный 14
— сопротивления 14
— термоэлектрический 15
Тождество термодинамическое 47
Точка критическая 130
— росы 146
— тройная 144
Третье начало термодинамики 117
Удельная теплота изотермического
увеличения поверхности жидко-
сти 153
— — фазового превращения 139
Уравнение Ван-дер-Ваальса 121
— внутреннего трения 168
— вязкости 168
— диффузии 165
— Клапейрона–Клаузиуса 142
— Менделеева–Клапейрона 20
— кинетической теории газов основ-
ное 23
— политропического процесса 63
— Пуассона 61
— Майера 60
— состояния 46
— — идеального газа 20, 46
— теплопроводности 166
— термодинамики основное 102
Условие нормировки 30
Фаза термодинамическая 139
Фазового равновесия условия 140
Фазовое превращение 139
— — второго рода 140
Фазовое превращение первого рода
139
Флуктуации тепловые 115
Формула барометрическая 26
Формула Больцмана 115
— Лапласа 155
Холодильный коэффициент 78
Цикл Карно 78
— тепловой машины 74
— термодинамический 74
— холодильной машины 74
Число Авогадро 19
— Лошмидта 172
Шкала абсолютная термодинамиче-
ская 15
— Реомюра 13
— температурная 11, 183
— — абсолютная 14
— — эмпирическая 11, 183
— Фаренгейта 12
— Цельсия 12
Энергия внутренняя 53, 107
— — газа Ван-дер-Ваальса 125
— — идеального газа 60
— — произвольной термодинамиче-
ской системы 105
— свободная 107
Энтальпия 110
Энтропия 97, 98
— газа Ван-дер-Ваальса 126
— идеального газа 98
Эффект Джоуля–Томсона 134, 135
— отрицательный 137
— положительный 137
Эффективное сечение соударения
170
Эффективный диаметр молекулы
169