

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
“МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)”

А.А. БЕРЗИН, А.П. ВОРОБЬЕВ, В.А. ДАВЫДОВ,
Ю.В. КОРОБКИН, В.Б. СТУДЕНОВ, В.А. ФОТИЕВ

МЕХАНИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ЧАСТЬ 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

МОСКВА 2005

УДК 53 + 539.1

Берзин А.А., Воробьев А.П., Давыдов В.А., Коробкин Ю.В., Студенов В.Б., Фотиев В.А. Механика и молекулярная физика: Учебное пособие. Часть 2. Молекулярная физика. /Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет). – М., 2002. – 48 с.

ISBN 5-230-12089-4

Излагаются основные законы и методы молекулярной физики и термодинамики. В пособие включены традиционные разделы: основные понятия молекулярно-кинетической теории, уравнение состояния идеального газа, статистика идеального газа, вопросы термодинамики, включая понятие энтропии, физика реального газа. Большое внимание уделено изложению основополагающих принципов, таких, как понятие внутренней энергии, равнораспределение энергии по степеням свободы, первое и второе начало термодинамики, циклические процессы и принцип действия тепловых машин. Пособие представляет собой теоретическое введение к изучению различных физических эффектов, используемых в радиотехнике, электронике и автоматике. Оно дает необходимую подготовку для успешного освоения других разделов физики, а также ряда прикладных дисциплин.

Пособие предназначено для студентов всех специальностей вечернего и заочного отделений технических вузов.

Табл.: Нет. Иллюстр.: 14. Библиогр.: 5.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики (технического университета).

Рецензенты: С.Д. Бенеславский, С.Г. Каленков

© А.А. Берзин, А.П. Воробьев,
В.А. Давыдов, Ю.В. Коробкин,
В.Б. Студенов, В.А. Фотиев

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое пособие является второй частью учебного пособия “Механика и молекулярная физика” по первой части курса физики и предназначено для студентов всех специальностей, обучающихся на заочном и вечернем отделениях МИРЭА.

Материал учебного пособия, в соответствии с учебными планами, включает в себя следующие разделы: основные понятия молекулярно-кинетической теории, физика процессов в идеальном газе, статистика идеального газа, термодинамика и физика реальных газов. В конце пособия приведен библиографический список дополнительной рекомендованной литературы.

Авторы выражают глубокую благодарность преподавателям кафедры физики МИРЭА, сделавшим ценные замечания при прочтении рукописи.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

8. Основные понятия молекулярно-кинетической теории Уравнение состояния идеального газа

8.1. Статистический и термодинамический методы описания

Молекулярная физика изучает зависимость строения и физические свойства вещества от характера движения и взаимодействия составляющих его частиц (атомов и молекул). При этом молекулярная физика исходит из того, что:

- а) все тела – совокупность большого числа атомов и молекул, находящихся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении;
- б) движение частиц тела (атомов и молекул) и их взаимодействие подчиняется законам классической механики.

Существуют два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах – статистический (молекулярно-кинетический) и термодинамический.

Статистическая физика, пользуясь методами теории вероятностей, позволяет описать наблюдаемые макроскопические свойства тел, как результат суммарного действия большого числа микрочастиц, составляющих это тело. Здесь используются усредненные значения таких характеристик частиц как их скорость, энергия и т.д. Причем законы статистики (молекулярно-кинетической теории) выполняются тем точнее, чем по большему числу частиц, участвующих в рассматриваемых процессах, происходит усреднение.

Термодинамический подход (термодинамика) изучает свойства веществ без учета их внутреннего строения. В основе термодинамики лежит небольшое число фундаментальных законов, установленных путем обобщения очень большого количества опытных фактов. По этой причине область применения термодинамики значительно шире, чем молекулярно-кинетической теории. Однако термодинамика ничего не говорит о механизме явлений, происходящих в телах, а лишь устанавливает связь между макроскопическими характеристиками вещества.

Таким образом, молекулярно-кинетическая теория (статистическая физика) и термодинамика подходят к изучению свойств веществ с различных точек зрения, взаимно дополняя друг друга.

8.2. Термодинамические параметры. Равновесные состояния и процессы

Совокупность макроскопических тел, выделенных в рассмотрение, в термодинамике называется термодинамической системой. В частности, термодинамическая система может состоять из одного тела.

Физические величины, измеряемые опытным путем, и характеризующие состояние термодинамической системы, называются термодинамическими параметрами состояния. Это - давление p , плотность ρ , температура T , объем V .

Давление p – физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу поверхности, по направлению к ее нормали:

$$p = \frac{F}{S} \quad (8.1)$$

Единицей измерения давления в системе СИ является Паскаль: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. Давление $p_0 = 1,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$ называется нормальным давлением. Величина, характеризующая распределение массы тела по объему, называется плотностью тела (вещества) ρ :

$$\rho = \frac{dm}{dV},$$

где dm – масса тела, занимающая объем dV . Для однородного тела :

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

где m – масса тела, V – его объем. Единица измерения плотности в системе СИ – 1 кг/м^3 .

Температура тела – мера интенсивности теплового движения молекул или атомов тела или, по определению Максвелла, состояние тела, определяющее его способность сообщать тепло другим телам.

Для измерения температуры пользуются шкалой Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) и абсолютной шкалой Кельвина (К). По шкале Цельсия температура измеряется в градусах: интервал от 0°C (температура плавления льда при нормальном атмосферном давлении) до 100°C (температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении) рав-

номерно делится на 100 частей – $1/100$ этого интервала и есть 1°C . В абсолютной шкале Кельвина температура таяния льда равна $273,15\text{ К}$. $1\text{ К} = 1^{\circ}\text{C}$. Температуры по шкале Цельсия $t^{\circ}\text{C}$ и по шкале Кельвина T , таким образом, связаны соотношением:

$$T = t^{\circ} + 273,15.$$

Температура T получила название абсолютной температуры.

Состояние термодинамической системы называется равновесным, если состояние системы не изменяется с течением времени (состояние термодинамического равновесия). В этом случае параметры состояния остаются неизменными во всех точках системы и при постоянных внешних условиях сохраняются произвольно долго.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Термодинамический процесс, при котором система проходит ряд бесконечно близких равновесных состояний называется равновесным или квазистатическим.

Если по координатным осям откладывать значения каких – либо двух параметров (например, p и V), то равновесное состояние системы можно изобразить точкой на координатной плоскости (p , V – диаграмме), а равновесный процесс – кривой.

Все другие процессы – неравновесные. Изопроцессы – термодинамические процессы, происходящие в системе с постоянной массой при каком – либо фиксированном параметре состояния p , V или T .

Процесс, протекающий при постоянной температуре T ($T = \text{const}$), называется изотермическим.

Изохорический процесс происходит при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Изобарический процесс протекает при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

8.3. Масса и размеры молекул

Как известно, все тела состоят из атомов и молекул. Их размер $\approx 3 \cdot 10^{-10}\text{ м}$. Для характеристики массы атомов и молекул в молекулярной физике вводят атомную единицу массы (а.е.м.) – массу $m_{\text{ед.}}$, равную $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C :

$$m_{\text{ед}} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (8.2)$$

Массы атомов и молекул, измеряемые в а.е.м., называют относительной атомной массой A_r и относительной молекулярной массой M_r .

Если m_a – масса атома, а m_M – масса молекулы, то:

$$A_r = \frac{m_a}{m_{ед}}, M_r = \frac{m_M}{m_{ед}}. \quad (8.3)$$

Из определения (8.3) следует, что A_r и M_r – безразмерные величины.

За единицу количества вещества в системе СИ принимается величина, называемая молем. Моль – количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул или других структурных единиц), равное числу атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Опытным путем установлено, что в моле содержится $\cong 6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Это число называется постоянной Авогадро N_A :

$$N_A \cong 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (8.4)$$

Массу моля обозначают буквой μ и называют молярной массой. Из (8.3) и (8.4) следует, что:

$$\mu = N_A \cdot m_M = N_A \cdot M_r \cdot m_{ед}. \quad (8.5)$$

Рассчитаем произведение $N_A \cdot m_{ед}$. С учетом (8.2):

$$N_A \cdot m_{ед} = N_A \cdot \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} (N_A \cdot m(^{12}\text{C})) = \frac{1}{12} \mu(^{12}\text{C}),$$

где $\mu(^{12}\text{C})$ – масса моля изотопа углерода ^{12}C , равная по определению моля 12 г. Поэтому:

$$N_A \cdot m_{ед} = 1 \text{ г/моль}. \quad (8.6)$$

С учетом (8.6) выражение (8.5) преобразуется к виду:

$$\mu = M_r \cdot (N_A \cdot m_{ед}) = M_r \cdot 1 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, молярная масса μ данного вещества, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе M_r вещества. Значение M_r указывается в таблицах. Подчеркнем, что молярная масса вещества (в отличие от относительной молекулярной массы) – величина размерная; в системе СИ ее размерность – кг/моль. Пользуясь понятием молярной массы μ и числом Авогадро N_A , вводят величину, определяющую количество вещества, содержащегося в теле массы m и состоящим из N

частиц. За количество вещества ν принимается число молей, содержащихся в данном теле:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (8.7)$$

8.4. Идеальный газ

Рассмотрение многих физических законов проводится для идеализированных моделей, что не мешает применять эти законы при решении многих практических задач.

Одной из таких идеализаций является понятие идеального газа, для которого:

- Собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом, в котором находится газ, т.е. можно считать, что молекулы идеального газа являются материальными точками;
- Силы взаимодействия между молекулами отсутствуют; точнее, потенциальная энергия взаимодействия молекул много меньше кинетической энергии их теплового движения;
- Столкновения молекул друг с другом и со стенками сосуда являются абсолютно упругими.

Многие газы удовлетворяют этим условиям при комнатной температуре и нормальном давлении, т.е. их можно считать при этих условиях идеальными. Свойства газа тем ближе к идеальным, чем выше их температура и ниже давление.

8.5. Уравнение состояния идеального газа

Состояние газа может быть задано с помощью трех термодинамических параметров p, V, T . Опытным путем установлено, что при постоянной массе газа ($m = \text{const}$) справедливо следующее соотношение между термодинамическими параметрами:

$$\frac{pV}{T} = b, \quad (8.8.)$$

где b – константа, пропорциональная массе газа.

Согласно опытному закону Авогадро при температуре 0°C ($273,15 \text{ K}$) и давлении $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ один моль любого газа занимает объем $V_0 = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Поэтому, если количество газа равно одному молю, константа b в уравнении (8.8) будет одинако-

вой для всех газов и равной некоторому постоянному значению R .

Применяя соотношение (8.8) для одного моля газа, получим:

$$pV_{\mu} = RT, \quad (8.9)$$

где V_{μ} - объем, занимаемый молем газа.

Для произвольной массы газа m , занимающего объем V , согласно определению количества вещества, можно записать:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_{\mu}}, \quad (8.10)$$

С учетом (8.10), получим из (8.9) уравнение состояния для произвольного количества газа:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (8.11)$$

Это - уравнение состояния идеального газа или уравнение Клайперона-Менделеева. Величина $R = 8,31$ Дж/моль·К называется универсальной газовой постоянной.

Разделим правую и левую часть (8.11) на объем V ; тогда с учетом (8.10) уравнение состояния принимает вид:

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{N}{V} \left(\frac{R}{N_A} \right) \cdot T. \quad (8.12)$$

Учитывая, что $\frac{N}{V} = n$ - число атомов или молекул в единице объема, и вводя обозначение $\left(\frac{R}{N_A} \right) = k$, получим еще одну форму

записи уравнения состояния идеального газа:

$$p = nkT, \quad (8.13)$$

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

8.6. Закон Дальтона

Для смеси N химически не взаимодействующих газов концентрация молекул равна сумме концентраций молекул отдельных газов:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N.$$

Подставляя это равенство в (8.13), получаем закон Дальтона:

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N)kT = n_1kT + n_2kT + n_3kT + \dots + n_NkT$$

Или:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_N = \sum_{i=1}^N p_i, \quad (8.14)$$

где $p_1, p_2, p_3, \dots, p_N$ – парциальные давления, т.е. такие давления, которое создавал бы каждый из газов, входящих в смесь, если бы он один занимал весь объем. Таким образом, давление смеси химически не взаимодействующих газов равно сумме парциальных давлений всех газов, образующих смесь.

9. СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

9.1. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергиям

При хаотическом движении молекулы газа сталкиваются между собой, постоянно меняя скорость движения, как по величине, так и по направлению. Поэтому нельзя определить число молекул, которые обладают точно заданной скоростью v , но можно подсчитать число молекул, скорости которых имеют значения, лежащие между некоторыми данными скоростями v_1 и v_2 .

В молекулярно-кинетической теории установлено, что, несмотря на все изменения скоростей, существует некоторое стационарное (т.е. не зависящее от времени) распределение атомов или молекул по скоростям, называемое распределением Максвелла. При выводе формулы, описывающей максвелловское распределение частиц по скоростям, предполагалось, что газ состоит из большого числа N одинаковых атомов или молекул, находящихся в состоянии хаотического теплового движения при постоянной температуре T в отсутствие внешних силовых полей.

Если $dN(v)$ – число молекул, имеющих скорости в интервале от v до $v+dv$, то, оказывается можно ввести некоторую функцию $f(v)$, называемую функцией распределения молекул по скоростям, которая определяет относительное число атомов или молекул

кул $dN(v)/N$ со скоростями от v до $v + dv$:

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv. \quad (9.1)$$

Пользуясь методами теории вероятностей, Максвелл нашел вид этой функции:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_o}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_o v^2 / 2kT}, \quad (9.2)$$

где m_o – масса атома или молекулы газа. График этой функции для двух температур T_1 и T_2 приведен на рис.9.1.

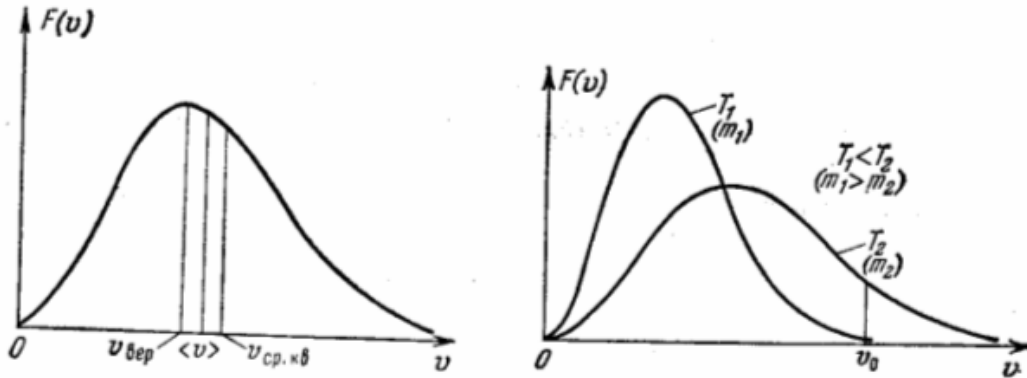


Рис.9.1

Пользуясь выражениями (9.1) и (9.2), можно определить относительное число частиц $\Delta N/N$, имеющих скорости в интервале от v_1 до v_2 . Очевидно:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv. \quad (9.3)$$

Так как число частиц, имеющих скорость от $v_1=0$ до $v_2 = \infty$ должно быть равно полному числу частиц N , то согласно (9.1):

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN(v) = 1. \quad (9.4)$$

Выражение (9.4) называется условием нормировки функции распределения $f(v)$.

Исходя из формулы (9.2), можно найти распределение атомов или молекул идеального газа по их кинетическим энергиям E . Пере-

ходя в (9.2) от переменной v к переменной $E = \frac{m_o v^2}{2}$, получим:

$$\frac{dN(E)}{N} = f(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (9.5)$$

где $f(E)$ - функция распределения молекул идеального газа по энергиям теплового движения.

9.2. Наиболее вероятная, средняя арифметическая и среднеквадратичная скорости молекул

Функция распределения Максвелла имеет максимум, который соответствует наиболее вероятной скорости молекул v_v при данной температуре (см. рис. 9.1.):

$$v_v = \sqrt{2kT/m_o} = \sqrt{2RT/\mu}, \quad (9.6)$$

здесь использованы соотношения $\mu = m_o N_A, R = kN_A$.

Из (9.6) следует, что наиболее вероятная скорость молекул v_v растет с температурой T как \sqrt{T} , а значит, максимум функции распределения с ростом температуры смещается вправо (см. рис. 9.1.), в сторону более больших скоростей. При этом график функции $f(v)$ станет более пологим, так как, согласно условию нормировки (9.4), площадь под графиком должна всегда оставаться постоянной и равной единице.

Пользуясь функцией распределения $f(v)$ можно найти также среднее значение модуля скорости $\langle v \rangle$ и среднеквадратичную $v_{ср.кв.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ скорость молекул. Они вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv, \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN(v) = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv. \end{aligned}$$

После интегрирования получим:

$$v_{ср.} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_o}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad (9.7)$$

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_o}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (9.8)$$

Сравнение формул (9.6), (9.7) и (9.8) показывает, что:

$$v_0 < v_{cp.} < v_{cp.кв.}.$$

Из распределения Максвелла по энергиям (9.5) можно найти среднее значение энергии $\langle E \rangle$ теплового (хаотического) движения молекул:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{3}{2} kT. \quad (9.9)$$

Из (9.9) следует, что средняя энергия теплового движения молекул является функцией только одного термодинамического параметра – температуры.

9.3. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

Согласно молекулярно-кинетической теории строения вещества все молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении, обусловленном столкновениями. Столкновения между молекулами играют важную роль во всех процессах, происходящих в газах. В частности, из-за столкновений устанавливается максвелловское распределение молекул по скоростям, столкновения играют решающую роль при установлении равновесия в газах.

Столкновения между молекулами характеризуют средней частотой столкновений ν и средней длиной свободного пробега λ – средним расстоянием, которое пролетает молекула от одного столкновения до другого.

Для выяснения вопроса о средней частоте столкновений ν и длины свободного пробега λ введем понятие эффективного диаметра молекулы d . Это минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении. При расчете λ и ν молекулы будем считать твердыми упругими диаметром d шарами, равномерно распределенными по объему с концентрацией n . Предположим сначала, что все молекулы газа неподвижны за исключением одной, движущейся со скоростью теплового движения $\langle v \rangle$. Тогда она столкнется (см. рис. 9.2) со всеми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра радиуса d . Так как расстояние, проходимое молекулой за одну се-

кунду, численно равно $\langle v \rangle$, то объем цилиндра, в котором будут происходить столкновения в течение этого времени, очевидно, равен $\pi d^2 \langle v \rangle$.

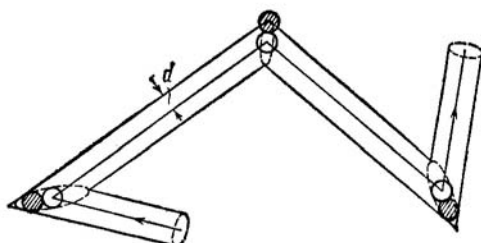


Рис.9.2

Если концентрация молекул n , то число молекул газа, с которыми произойдет столкновение нашей молекулы за 1с, будет равно $\pi d^2 \langle v \rangle n$. Чтобы учесть движение молекул, с которыми происходят столкновения, вместо средней скорости теплового движения молекулы относительно стенок сосуда $\langle v \rangle$, нужно взять ее скорость $\langle v_{отн.} \rangle$ относительно других молекул. Для максвелловского распределения молекул по скоростям можно получить:

$$\langle v_{отн.} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Тогда для средней частоты столкновений молекулы получим:

$$\nu = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle. \quad (9.10)$$

Отсюда, среднее расстояние, проходимое молекулой между столкновениями (длина свободного пробега) равна:

$$\lambda = \langle v \rangle \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (9.11)$$

Таким образом, длина свободного пробега молекулы λ обратно пропорциональна концентрации молекул n . Если учесть, что согласно уравнению Клайперона-Менделеева (8.13) при постоянной температуре концентрация n пропорциональна давлению газа p , то $\lambda \sim 1/p$.

9.4. Распределение Больцмана. Барометрическая формула

При выводе формулы, описывающей Максвелловское распределение молекул по скоростям, предполагалось, что на моле-

кулы газа не действуют внешние силовые поля. Поэтому молекулы газа равномерно распределены по всему объему сосуда. Однако в реальных условиях молекулы подвержены действию внешних сил. Например, молекулы воздуха в атмосфере Земли находятся в поле силы тяжести. Вследствие этого каждая молекула массы m_0 испытывает действие силы тяжести $f = m_0 g$ (g – ускорение свободного падения). В частности, это приводит к убыванию атмосферного давления p с высотой h . Найдем закон изменения давления с высотой. Будем считать температуру T газа постоянной ($T = \text{const}$), а газ однородным, т.е. состоящим из одинаковых молекул массы m_0 . Выделим в атмосфере (см. рис.9.3) вертикальный столб газа с площадью поперечного сечения S и рассмотрим в нем на высоте h произвольный бесконечно малый горизонтальный слой газа толщиной dh . Атмосферное давление, действующее в произвольном сечении столба газа на высоте h , обусловлено весом воздуха, находящегося выше этого сечения. Поэтому давление p_1 в сечении, расположенном на высоте h , будет отличаться от давления газа p_2 в сечении на высоте $h + dh$ на величину dp , равному давлению воздуха, заключенного в горизонтальном бесконечно узком слое высотой dh ($dh > 0$, $dp < 0$).

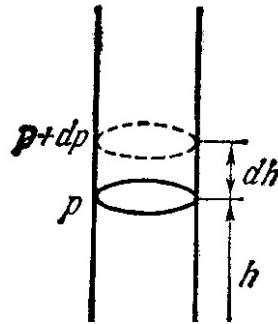


Рис.9.3

Если ρ – плотность воздуха на данной высоте, $dV = Sdh$ – объем слоя, то $dm = \rho dV = \rho Sdh$ – масса слоя; тогда $dF = (dm) \cdot g$ – вес слоя, и, по определению давления:

$$dp = -\frac{dF}{S} = -\frac{(dm)g}{S} = -\frac{\rho g S dh}{S} = -\rho g dh. \quad (9.12)$$

Из уравнения Клайперона-Менделеева (8.11) следует, что:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu p}{RT}. \quad (9.13)$$

Тогда (9.12) преобразуется к виду:

$$dp = -\frac{\mu g}{RT} p dh. \quad (9.14)$$

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (9.14) при постоянной температуре, получим закон изменения давления с высотой:

$$p = p_0 \exp(-mgh/kT) = p_0 \exp(-\mu gh/RT), \quad (9.15)$$

где p_0 – давление на поверхности Земли. Выражение (9.15) называется барометрической формулой. Эта формула справедлива только для небольшого перепада высот над поверхностью Земли, для которого выполняется условие $T=\text{const}$ (точнее, $\Delta T \ll T$).

Пользуясь уравнением состояния идеального газа в виде $p = nkT$, формулу (9.15) можно преобразовать к виду:

$$n = n_0 \exp(-mgh/kT) = n_0 \exp(-\mu gh/RT), \quad (9.16)$$

описывающему изменение концентрации воздуха n с высотой; здесь n_0 – концентрация молекул на высоте $h = 0$.

Барометрическая формула представляет собой частный случай распределения Больцмана, описывающего изменение концентрации молекул во внешнем потенциальном поле. Действительно $m_0 gh = \Delta U$ – изменение потенциальной энергии молекулы в поле силы тяжести Земли. В общем случае распределение Больцмана имеет вид:

$$n = n_0 \exp(-\Delta U/kT), \quad (9.17)$$

где ΔU – изменение потенциальной энергии молекулы во внешнем силовом поле.

10. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

10.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Рассчитаем давление, которое оказывает газ на стенку сосуда. Для этого в соответствии с формулой (8.1) найдем силу F , действующую на площадку ΔS поверхности стенки.

Молекулы газа, находясь в хаотическом движении, сталкиваются между собой и со стенками сосуда.

Если Δp - импульс, передаваемый молекулами газа площадке ΔS за время Δt , то согласно второму закону Ньютона на нее действует сила:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}. \quad (10.1)$$

Одна молекула, имеющая скорость v_i , перпендикулярную площадке, передает ей импульс $2m_0v_i$. В равновесном состоянии газа все направления движения молекул газа равновероятны – ни одно из них не имеет предпочтения перед другими. Поэтому можно считать, что вдоль прямой, перпендикулярной площадке ΔS , движется $1/3$ всех молекул газа, причем половина из них движется к площадке, а половина – в противоположном направлении. Поэтому число молекул N_i , движущихся со скоростью v_i , которые достигают площадки ΔS , равно $1/6$ их количества, находящегося в цилиндре с основанием ΔS и высотой $v_i\Delta t$. Если n_i - концентрация молекул со скоростью v_i , то:

$$N_i = \frac{1}{6}n_i\Delta S v_i\Delta t,$$

а импульс Δp_i , передаваемый стенке, молекулами этого сорта равен:

$$\Delta p_i = N_i \cdot 2m_0v_i = \frac{1}{3}m_0n_iv_i^2\Delta t.$$

Все молекулы газа сообщают поверхности ΔS за время Δt импульс:

$$\Delta p = \frac{1}{3}m_0\Delta t \sum_i n_iv_i^2, \quad (10.2)$$

Обратим внимание на то, что выражение $\sum_i n_iv_i^2$ - сумма квадратов скоростей всех n молекул, содержащихся в единице объема. Если разделить эту сумму на n , то получим среднее значение квадрата скорости молекул $\langle v^2 \rangle$ или квадрата среднеквадратичной скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_i n_iv_i^2}{n}, \rightarrow \sum_i n_iv_i^2 = n\langle v^2 \rangle. \quad (10.3)$$

Давление газа на стенку сосуда определяется выражением:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta p}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} m_0 \sum_i n_i v_i^2.$$

Или, с учетом (10.3),

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle. \quad (10.4)$$

Выражение (10.4) называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории.

Для одного моля газа ($m = \mu, V = V_\mu$) из (10.4) получим:

$$p V_\mu = \frac{\mu \langle v^2 \rangle}{3}.$$

Согласно уравнению Клайперона – Менделеева $p V_\mu = RT$, получаем $RT = \frac{1}{3} \mu \langle v^2 \rangle$ и, следовательно: $v_{ср. кв.} = \langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$,

что совпадает с результатом расчета, проведенном на основании распределения Максвелла (9.8).

Поскольку масса всех молекул одинакова, в формуле (10.4) m_0 можно внести под знак среднего и представить выражение для p в виде:

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост.} \rangle, \quad (10.5)$$

где $\langle \varepsilon_{пост.} \rangle$ - средняя энергия поступательного движения молекулы.

Если в объеме V содержится N молекул, то (10.4) можно преобразовать к виду:

$$p V = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{пост.} \rangle = \frac{2}{3} E, \quad (10.6)$$

где E – полная кинетическая энергия поступательного движения молекул газа.

Из сравнения выражений $p = nkT$ и $p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост.} \rangle$, (см. (10.5) и (8.13)) следует, что:

$$\langle \varepsilon_{\text{пост.}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (10.7)$$

Таким образом, термодинамическая температура T пропорциональна средней энергии поступательного движения молекул.

10.2. Молекулярно-кинетическое толкование абсолютной температуры

Из выражения (10.7) следует, что средняя энергия поступательного движения молекул газа не зависит ни от массы молекул, ни от других термодинамических параметров, кроме температуры T .

Следовательно, средние кинетические энергии молекул различных газов, находящихся при одинаковой температуре, равны между собой:

$$\frac{m_{01} \langle v_1^2 \rangle}{2} = \frac{m_{02} \langle v_2^2 \rangle}{2}. \quad (10.8)$$

В этом выражении m_{01} и m_{02} - массы различных молекул, а $\langle v_1^2 \rangle$ и $\langle v_2^2 \rangle$ - квадраты их среднеквадратичных скоростей.

Из соотношения (10.8) следует, что при перемешивании различных газов не происходит преимущественной передачи энергии от молекул одного газа молекулам другого. При столкновении молекул как одного и того же, так и различных газов, происходит передача энергии, скорости отдельных молекул изменятся, но при фиксированной температуре смеси газов T среднее значение энергии поступательного движения любой молекулы остается неизменным.

На основании проведенных рассуждений можно сделать вывод, что температура – мера интенсивности теплового (хаотического) движения молекул.

10.3. Число степеней свободы молекул. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

До сих пор мы рассматривали только поступательное движение молекул. Но молекулы, состоящие из более чем одного атома, могут совершать также колебательное и вращательное движения, которые связаны с некоторым запасом энергии. Вращательное движение одноатомной молекулы не имеет смысла, т.

к. по определению идеального газа такая молекула является материальной точкой, т. е. не имеет размеров. Прежде чем перейти к вопросу об энергиях вращения и колебания молекул, рассмотрим понятие числа степеней свободы молекулы.

Молекула – физическое тело, состоящее из системы материальных точек (атомов). При описании движения любого тела необходимо знать его положение относительно выбранной системы координат. Число независимых координат, которые полностью определяют положение тела в пространстве, называется числом степеней свободы тела.

Положение материальной точки в пространстве определяется тремя координатами. Поэтому одноатомные молекулы (состоят из одного атома – материальной точки) имеют три степени свободы. Это, например, молекулы аргона Ar, гелия He и др.

Жесткие двухатомные молекулы (расстояние между атомами остается неизменным) имеют пять степеней свободы (см. рис. 10.1):

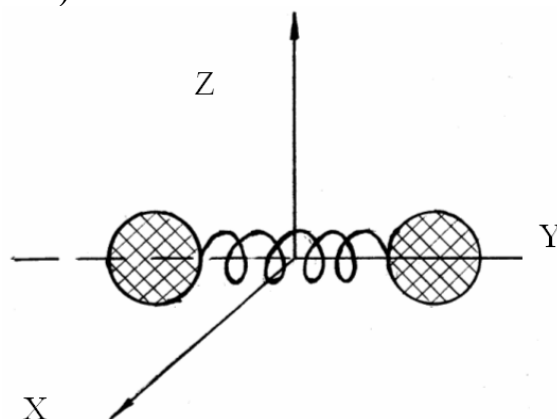


Рис.10.1

Они имеют три степени свободы поступательного движения вдоль осей OX , OY , OZ и две степени свободы вращения (вращательные степени свободы) вокруг осей OX и OZ . Вращением молекулы вокруг оси OY можно пренебречь, т.к. ее момент инерции относительно этой оси пренебрежимо мал (в нашей модели равен нулю). При условиях, близких к нормальным, жесткими двухатомными молекулами являются, например, молекулы водорода H_2 и азота N_2 . Молекулы, состоящие из трех и более жестко связанных атомов, не лежащих на одной прямой, имеют шесть степеней свободы.

В случае, когда расстояние между молекулами может изме-

няться (на рис.10.1 это схематично изображено в виде пружины), появляются дополнительные – колебательные степени свободы. Для двухатомной молекулы – одна колебательная степень свободы вдоль оси Y .

Все молекулы, независимо от числа атомов, имеют три поступательных степени свободы. Так как они равноправны между собой, то на основании (10.7) можно заключить, что на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая энергия:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\langle \varepsilon_{пост.} \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT . \quad (10.9)$$

В статистической физике доказывается закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы, согласно которому на каждую вращательную и поступательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2} kT$, а на колебательную степень свободы – kT . Колебательная степень свободы обладает двойной энергетической емкостью, так как колебательное движение обладает как кинетической, так и потенциальной энергией упругой деформации, причем их средние значения равны между собой. То есть колебательное движение молекулы обладает двойной энергетической емкостью.

Таким образом, согласно закону о равномерном распределении энергии молекул по степеням свободы, средняя энергия молекулы равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT , \quad (10.10)$$

где i – полное число степеней свободы молекулы.

Говоря о колебательных степенях свободы, нужно отметить, что энергия колебаний становится существенной только при достаточно высоких температурах (порядка несколько тысяч градусов Кельвина). Поэтому для температур порядка комнатной ($T \approx 300\text{K}$) под величиной i имеют в виду сумму числа поступательных и вращательных степеней свободы: $i = i_{пост.} + i_{вращ.}$

10.4. Внутренняя энергия идеального газа (тела)

В молекулярной физике для описания состояния термодина-

мической системы вводится понятие внутренней энергии тела U .

Внутренняя энергия тела U – вся энергия тела за исключением кинетической энергии тела как целого и его потенциальной энергии во внешнем поле. Таким образом, внутренняя энергия тела включает:

- Энергию хаотического теплового движения молекул;
- Потенциальную энергию взаимодействия молекул;
- Внутримолекулярную энергию.

В модели идеального газа молекулы рассматриваются как материальные точки, силы взаимодействия между которыми отсутствуют. То есть внутренняя энергия идеального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул (поступательного и вращательного) и энергии колебательного движения атомов в молекуле. Если газ состоит из N молекул, каждая из которых обладает энергией, определяемой выражением (10.10), то для внутренней энергии идеального газа U справедливо выражение:

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = N \frac{i}{2} kT \quad (10.11)$$

Так как $k = \frac{R}{N_A}$, то $U = \frac{N}{N_A} \frac{i}{2} RT$. Учтем, что $\frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$

(здесь m – масса газа, μ – масса моля газа). Тогда, окончательно, для внутренней энергии идеального газа можно записать:

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (10.12).$$

11. ТЕРМОДИНАМИКА. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Как уже указывалось, термодинамика изучает свойства термодинамических систем и протекающие в них процессы без учета их микроскопического строения. Термодинамика строится на основании опытных законов, называемых началами термодинамики. Процессы рассматриваются с энергетической точки зрения. В дальнейшем, в качестве исследуемой термодинамической системы рассматривается идеальный газ.

11.1. Внутренняя энергия системы. Работа. Количество теплоты

Наиболее важную роль в термодинамике играет (уже введенное нами в разделе 10.4) понятие внутренней энергии тела U , которая для идеального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул, их энергии вращения и колебания.

Данному равновесному состоянию идеального газа, согласно выражению (10.12), соответствует одно и только одно значение внутренней энергии U , определяемое его температурой T . Приращение внутренней энергии ΔU при переходе газа из одного состояния в другое всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от пути перехода:

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T. \quad (11.1)$$

Поэтому говорят, что внутренняя энергия U является функцией состояния системы.

В термодинамические формулы входит не сама энергия, а ее изменение. Поэтому внутреннюю энергию определяют с точностью до произвольной аддитивной постоянной, выбирая ее такой, чтобы выражение для внутренней энергии было наиболее простым. Внутренняя энергия системы может быть изменена всего двумя принципиально различными способами: совершением работы и путем теплообмена (теплопередачи).

Для того чтобы объем, занимаемый газом, увеличился, газ должен совершить работу против внешних сил. Пусть идеальный газ заключен в цилиндрический объем с поршнем (см. рис.11.1). Сила F , действующая на поршень площадью S со стороны газа, равна $F = pS$, и, следовательно, элементарная работа δA , совершаемая при перемещении поршня на расстояние dx есть:

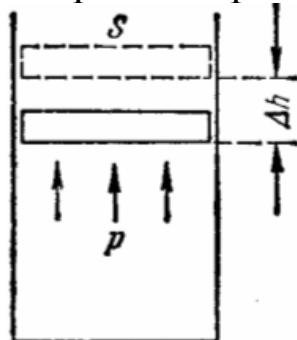


Рис.11.1

$$\delta A = Fdx = p \cdot Sdx = pdV \quad (11.2)$$

где $dV = Sdx$ - бесконечно малое изменение объема газа. Тогда, работа газа при перемещении поршня из положения, соответствующему объему газа V_1 , до положения, соответствующему объему V_2 , определится выражением:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (11.3)$$

При расширении газа объем $dV > 0$ и работа – положительна, $A > 0$; при сжатии $dV < 0$ и $A < 0$. На $p - V$ диаграмме (рис.11.2), согласно определению интеграла, работа A_{12} численно равна площади криволинейной трапеции, образованной кривой $p = f(V)$ и осью абсцисс. Как известно из курса механики, работа против внешних сил совершается только за счет энергии системы. В нашем случае сосуд с газом покоится, то есть кинетическая и потенциальная энергия рассматриваемой нами термодинамической системы как целого остается неизменной.

Поэтому работа против внешних сил совершается только за счет внутренней энергии U системы (см. определение внутренней энергии в разделе 10.4).

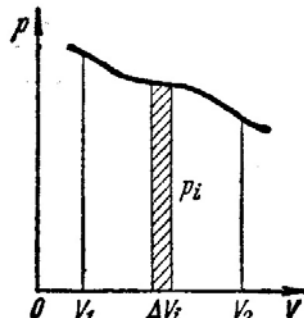


Рис.11.2

Внутренняя энергия системы может быть изменена еще и другим способом. Так, при приведении в контакт двух тел с различной температурой через некоторое время установится одинаковое значение T в обоих телах. Такой процесс может протекать, например, при нагретых стенках сосуда (см. рис.11.1), неподвижном поршне и холодном газе. При этом объем газа не изменяется,

т.е. работа против внешних сил равна нулю, – передача энергии от одного тела другому осуществляется без совершения работы. Такой способ изменения внутренней энергии называется теплообменом или теплопередачей. Рассмотренный выше вид теплообмена называется теплопроводностью. Физическая природа теплопроводности заключается в том, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают положительную работу над остальными молекулами менее нагретого тела, увеличивая энергию их теплового движения. Теплопередача может происходить также через излучение (поглощение молекулами тела электромагнитного излучения) и при перемешивании газа (конвекция).

Количество энергии, переданное телу при теплообмене, называется количеством теплоты δQ . Энергия в виде теплоты может, как сообщаться телу ($\delta Q > 0$), так и отбираться от него ($\delta Q < 0$).

Таким образом, изменение внутренней энергии dU термодинамической системы описывается выражением:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (11.4)$$

где δQ – количество теплоты, сообщенное системе, а δA – работа системы против внешних сил, совершаемая за счет внутренней энергии, т.е. приводящая к уменьшению U .

11.2. Первое начало термодинамики

Перепишем уравнение (11.4) в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (11.5)$$

Выражение (11.5) носит название первого начала (закона) термодинамики. Оно получено из энергетических соображений и формулируется следующим образом: теплота, переданная системе в процессе изменения ее состояния, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

Как уже отмечалось, внутренняя энергия системы U является функцией состояния тела. Поэтому изменение внутренней энергии dU является полным дифференциалом. Работа расширения газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 (рис 11.3) зависит от способа осуществления этого перехода. Кривая 1-б-2 соответствует меньшим давлениям, чем кривая 1-а-2. Поэтому будет

различной и работа, численно равная площади криволинейной трапеции, образованной кривой $p = f(V)$ и осью абсцисс.

Следовательно, работа расширения газа A_{12} зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2, т.е. не может быть функцией состояния системы, а приращение работы δA не является полным дифференциалом.

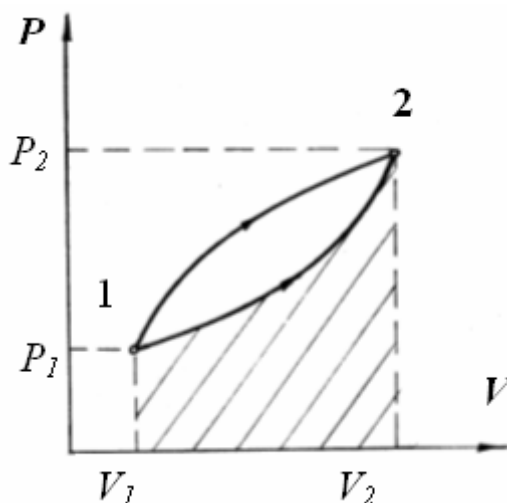


Рис.11.3

Поскольку изменение внутренней энергии dU не зависит, а δA зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, то и δQ также должно зависеть от формы пути. Теплота и работа являются динамическими понятиями.

В системе СИ количество теплоты Q так же, как энергия и работа измеряется в джоулях, Дж.

11.3. Работа, совершаемая идеальным газом при изопроцессах

Пользуясь соотношением (11.3), вычислим работу, совершаемую идеальным газом при различных изопроцессах.

А. При изохорическом процессе $V = const$, следовательно, $dV = 0$. Поэтому $\delta A = pdV = 0$, т.е. $A_{12} = 0$.

Б. При изобарическом процессе $p = const$. В соответствии с формулой (11.3) имеем:

$$A_{12} = \int_1^2 pdV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1). \quad (11.6)$$

Для идеального газа всегда справедливо уравнение Клайперона-

Менделеева $pV = \frac{m}{\mu}RT$. Поэтому работа при изобарическом процессе также может быть записана в виде:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu}R(T_2 - T_1). \quad (11.7)$$

В. При изотермическом процессе, $T = const$, давление газа изменяется в соответствии с уравнением Клайперона – Менделеева: $p = \frac{m}{\mu}RT \cdot \frac{1}{V}$.

Тогда для работы газа при изотермическом процессе получим:

$$A_{12} = \int_1^2 p dV = \frac{m}{\mu}RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu}RT(\ln V_2 - \ln V_1), \text{ или}$$

окончательно:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu}RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.8)$$

При изотермическом процессе $pV = const$, т.е. $p_1V_1 = p_2V_2$. На основании этого получим другое выражение для работы при изотермическом процессе:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu}RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (11.9)$$

12. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Для характеристики тепловых свойств тел в термодинамике применяют понятие теплоемкости. Теплоемкостью какого-либо тела C_T называется величина, равная количеству теплоты, затрачиваемой на изменение температуры тела на 1К, т.е.

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (12.1)$$

здесь dT – изменение температуры тела при сообщении ему количества теплоты δQ . В системе СИ теплоемкость измеряется в Дж/К.

Теплоемкостью единицы массы тела $C_{уд}$ (в системе СИ одного килограмма) называется удельной. Теплоемкость моля газа

называется молярной. Теплоемкость C_T , удельная теплоемкость $C_{y\partial}$ и молярная теплоемкость C_μ связаны очевидными соотношениями:

$$C_{y\partial} = \frac{C_\mu}{\mu}, \quad (12.2)$$

$$C_T = mC_{y\partial} = \frac{m}{\mu}C_\mu. \quad (12.3)$$

12.1. Зависимость теплоемкости от вида процесса.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Теплоемкость зависит от условий, в которых происходит нагревание тела. Наибольший интерес представляет теплоемкость газа, когда нагревание происходит при постоянном объеме (обозначается C_{Tv}) или при постоянном давлении (C_{Tp}). Чтобы получить выражения для C_{Tv} и C_{Tp} , применим первое начало термодинамики к изопроцессам.

Рассмотрим изохорический процесс: $V = const$. В этом случае $dV = 0$, следовательно, $\delta A = 0$ - газ не совершает работы. Тогда первое начало термодинамики (11.5) примет вид:

$$\delta Q = dU. \quad (12.4)$$

Т.е. при $V = const$ вся сообщенная газу теплота идет на изменение его внутренней энергии dU . На основании определения теплоемкости тела $\delta Q = C_{Tv}dT$. Внутренняя энергия идеального газа

определяется выражением $U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$, см. (10.2). Тогда:

$$dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT. \quad (12.5)$$

и при $V = const$: $C_{Tv}dT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$. После деления этого уравне-

ния на dT найдем выражение для теплоемкости идеального газа при изохорическом процессе:

$$C_{Tv} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R. \quad (12.6)$$

Отсюда, согласно (12.3), теплоемкость одного моля идеального газа:

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (12.7)$$

Теперь применим первое начало термодинамики к изобарическому процессу ($p = \text{const}$): $\delta Q = dU + \delta A$. Количество теплоты δQ запишем через теплоемкость тела при постоянном давлении C_{Tp} : $\delta Q = C_{Tp} dT$. При $p = \text{const}$ из уравнения Клайперона - Менделеева следует, что $\delta A = p dV = \frac{m}{\mu} R dT$. Изменение внутренней энергии dU с учетом (12.5) и (12.7) возьмем в виде $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$. Тогда первое начало термодинамики преобразуется к виду:

$$C_{Tp} dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + \frac{m}{\mu} R dT.$$

Отсюда для теплоемкости газа при постоянном давлении получим выражение:

$$C_{Tp} = \frac{m}{\mu} (C_V + R), \quad (12.8)$$

а для одного моля газа ($m = \mu$):

$$C_p = C_V + R, \quad (12.9)$$

Уравнение (12.9) носит название уравнения Майера. Подставляя (12.7) в (12.9), для молярной теплоемкости C_p идеального газа получим:

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (12.10)$$

При изотермическом процессе $T = \text{const}$, $dT = 0$ и, на основании (12.5), $dU = 0$. Поэтому первое начало термодинамики принимает вид:

$$\Delta Q = \Delta A, \quad (12.11)$$

т.е. передаваемая газу теплота полностью идет на совершение газом работы. Внутренняя энергия при этом остается неизменной. Поэтому при изотермическом процессе теплоемкость газа равна бесконечности:

$$C_T|_{T=const} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{0} = \infty .$$

12.2. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Согласно молекулярно – кинетической теории внутренняя энергия идеального газа определяется выражением (10.2):

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

Т.к., согласно (12.7), молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме $C_V = \frac{i}{2} R$, получим другую форму записи внутренней энергии:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T . \quad (12.12)$$

12.3. Адиабатный процесс

Адиабатным называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой, т.е. при $\delta Q = 0$. Тогда, согласно первому началу термодинамики (11.5):

$$dU + \delta A = 0 . \quad (12.13)$$

Уравнение, описывающее такой процесс, называется уравнением адиабаты и в переменных p, V имеет вид:

$$pV^\gamma = const , \quad (12.14)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ - показатель адиабаты. Уравнение (12.14) можно по-

лучить из (12.13) . Действительно, записав $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$, а $dA = pdV$, получим из (12.13):

$$\frac{m}{\mu} C_V dT = -pdV . \quad (12.15)$$

Согласно уравнению Клайперона – Менделеева:

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} . \quad (12.16)$$

Тогда (12.15) преобразуется к виду: $C_V dT = -\frac{RT}{V} dV$, или, разделяя переменные:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} . \quad (12.17)$$

Из уравнения Майера имеем $C_p = C_V + R$, поэтому:

$C_p/C_V = 1 + R/C_V$ и $R/C_V = \gamma - 1$, где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$. На основании этого

(12.7) запишем как:

$$\frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V} .$$

Интегрируя правую и левую части этого уравнения, получим:

$$\ln T = \ln V^{(1-\gamma)} + \ln const .$$

Из последнего выражения следует формула:

$$TV^{\gamma-1} = const . \quad (12.18)$$

Формула (12.18) уравнение адиабаты, записанное в переменных T, V . Выражение (12.14), называемое уравнением Пуассона, получим из (12.18), заменив в нем $\frac{T}{V}$ в соответствии с уравнением

Клайперона – Менделеева на $p \cdot \left(\frac{\mu}{mR} \right)$.

Уравнения (12.14) и (12.18) – разные формы записи уравнения адиабаты. Отметим, что константы в формулах (12.14) и (12.18) имеют неодинаковые значения, отличающиеся постоянным множителем, включающем в себя μ, m, R . Показатель адиабаты:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (12.19)$$

представляет собой характерную для каждого газа величину, определяемую только числом степеней свободы молекул i . Согласно формулам (12.7) и (12.10) получим:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} \quad (12.20)$$

Согласно первому началу термодинамики при адиабатном процессе (см. 12.13) элементарная работа газа $\delta A = -dU = -\frac{m}{\mu} C_V dT$. Тогда при адиабатном переходе из состояния 1 с параметрами (p_1, V_1, T_1) в состояние 2 с параметрами (p_2, V_2, T_2) газ совершит работу:

$$A_{12} = \int_1^2 p dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_V dT = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1). \quad (12.21)$$

Используя уравнения адиабаты (12.14) или (12.18), а также уравнение Клайперона-Менделеева, можно получить другие выражения для работы A_{12} :

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (12.22)$$

или

$$A_{12} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{\mu} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (12.21)$$

Как и следовало ожидать, работа расширения газа – положительна, так как $V_2 > V_1$. Поскольку при адиабатном процессе $\delta Q = 0$, газ совершает работу за счет убыли внутренней энергии, поэтому при адиабатическом расширении газ охлаждается, а при сжатии – нагревается.

В заключение, сопоставим изотермический и адиабатический процессы. Для этого построим графики обоих процессов в переменных p, V на одном рисунке (рис. 12.1). Для определения тангенса угла наклона касательных изотермы и адиабаты в точке пересечения кривых (точка A) вычислим производные dp/dV . Продифференцировав уравнение изотермы ($pV = \text{const}$), получим $p dV + V dp = 0$, откуда $\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$ (для изотермы). Дифферен-

цирование уравнения адиабаты ($pV^\gamma = \text{const}$) дает $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$ (для адиабаты).

Видно, что абсолютная величина тангенса угла наклона касательной в точке A в γ раз больше, чем у изотермы. Поскольку $C_p > C_V$ и $\gamma > 1$, адиабата идет круче, чем изотерма.

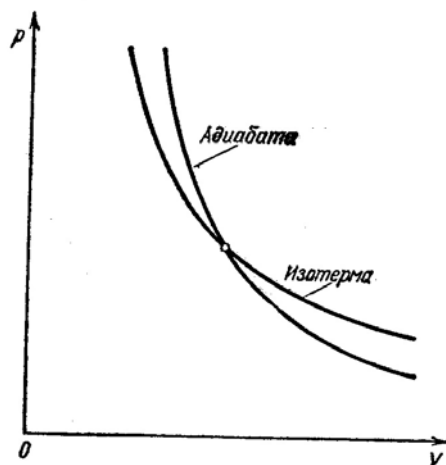


Рис.12.1

12.4. Классическая теория теплоемкости идеального газа

Сравнение формул (10.12) и (12.12) для внутренней энергии идеального газа, следующих из молекулярно-кинетической теории и термодинамики, дает для молярных теплоемкостей идеального газа выражения (12.7) и (12.10):

$$C_V = \frac{i}{2}R; \quad C_p = \frac{i+2}{2}R.$$

Таким образом, значения C_V и C_p определяются только числом и характером степеней свободы идеального газа. Т.е. в модели идеального газа, например, все газы, молекулы которых состоят из двух атомов, независимо от их температуры, давления, массы молекул, химических свойств, молярных масс и т. д., имеют одни и те же значения C_p и C_V (следовательно, и одинаковый показатель адиабаты $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$).

Сопоставление теоретических и экспериментальных результа-

тов по определению теплоемкостей дает следующие результаты. Согласно классической теории теплоемкость идеального газа не зависит от температуры. Эксперимент, однако, дает другие результаты. На рис. 12.2 приведена экспериментальная зависимость для двухатомного газа. На участке 1 – 1 $C_V = \frac{3}{2}R$, что указывает на то,

что при этих температурах движение молекулы является чисто поступательным. При более высоких температурах “включаются” вращательные степени свободы ($i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} = 3 + 2 = 5$) и

$C_V = \frac{5}{2}R$ (участок 2 – 2). При дальнейшем увеличении температуры молекулы перестают быть жесткими – все молекулы вовлекаются в колебательное движение, в связи с чем $C_V = \frac{7}{2}R$ (участок 3 – 3). В

промежутках между указанными интервалами теплоемкость монотонно растет с ростом температуры, т. е. соответствует как бы не целому числу степеней свободы.

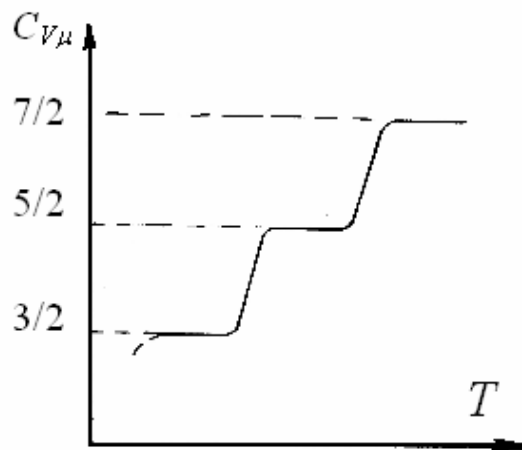


Рис.12.2

Наблюдаемые отступления от классической теории теплоемкости газов говорят о том, что лежащий в ее основе закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул в общем случае не является верным. Более точная теория теплоемкости газов разработана на основе квантовой механики. Однако классической теорией можно пользоваться, если определять теплоемкость реальных газов для каждого интервала темпе-

ратур. Так из экспериментальных данных следует, что при температурах, близких к комнатной ($T \sim 300$ К), молекулы реальных газов ведут себя как жесткие молекулы (участок 2 – 2).

13. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

13.1. Обратимые и необратимые процессы

Обратимым процессом называется такой процесс, который может быть проведен в обратном направлении таким образом, что система будет проходить через те же промежуточные состояния, что и при прямом ходе. Таким образом, при возвращении системы в исходное состояние в окружающих телах не происходит каких-либо изменений. При наличии изменений процесс называется необратимым. Всякий равновесный процесс обратим, так как он состоит из непрерывной последовательности равновесных состояний, которые могут следовать друг за другом, как в прямом, так и в обратном направлении. Все реальные процессы, происходящие в природе, необратимы. Поэтому понятие об обратимом процессе является лишь удобной идеализацией реальных процессов, что позволяет в ряде случаев упростить решение той или иной конкретной задачи.

Круговым процессом (или циклом) называется такой процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние.

Рассмотрим обратимый круговой процесс $1a2b1$, изображенный на рис. 13.1. Работа, совершаемая идеальным газом на участке $1a2$, положительна и численно равна площади криволинейной трапеции $1a234$ (она выведена на графике левой штриховкой). Работа на участке $2b1$ отрицательна и равна $1b234$ (правая штриховка на рисунке). Поэтому работа за цикл численно равна площади, охватываемой кривой $1a2b1$, и будет положительной при прямом обходе (по часовой стрелке) и отрицательной при обратном переходе.

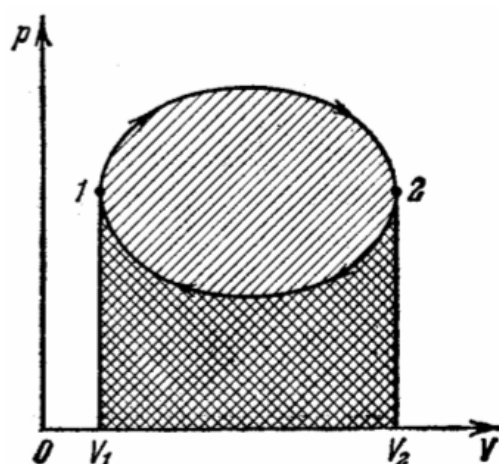


Рис.13.1

После совершения цикла система возвращается в исходное состояние. Поэтому всякая функция состояния, в частности, внутренняя энергия, имеет в начале и конце цикла одинаковые значения ($\Delta U = 0$). Следовательно, работа в цикле может совершаться только за счет внешних источников, подводящих рабочему телу теплоту.

Круговые процессы лежат в основе всех тепловых машин: двигателей внутреннего сгорания, турбин, холодильников и т.д.

13.2. Тепловые и холодильные машины

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла, называется тепловой машиной.

Различают прямой цикл тепловой машины и обратный цикл (холодильная машина). При прямом цикле идеальный газ на участке расширения 1a2 (рис.13.1) совершает работу A_1 за счет подводимой к нему извне теплоты Q_1 от внешнего источника, называемого нагревателем. На участке 2b1 над газом совершается работа сжатия A_2 и от него отбирается количество теплоты Q_2 , которое сообщается холодильнику. Полная работа A за цикл согласно первому началу термодинамики имеет вид:

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2. \quad (13.1)$$

Чем большая часть полученного извне тепла Q_1 переходит в работу A , тем эта машина выгоднее. Поэтому тепловую машину принято характеризовать при помощи КПД – коэффициента по-

лезного действия η . С учетом (13.1):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (13.2)$$

КПД тепловой машины равен отношению количества теплоты, превращенного в работу, к количеству теплоты, полученному от нагревателя. Из определения следует, что $\eta < 1$.

При обратном цикле идеальный газ отбирает от холодильника некоторое количество теплоты Q_2 и отдает нагревателю большее количество теплоты Q_1 за счет работы внешних сил, производящих сжатие газа.

В заключение отметим, что изолированная система в целом не может совершить круговой процесс, так как для этого требуется участие внешних сил и источников теплоты. Круговой процесс может проходить в части изолированной системы. При этом другие части системы будут являться источниками теплоты.

13.3. Цикл Карно. КПД для идеального газа

Любой тепловой двигатель состоит из трех основных элементов: рабочего тела, нагревателя и холодильника. Рабочим телом служит обычно какой-либо газ, за счет расширения которого совершается работа.

Цикл, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов, называется циклом Карно. Определим его КПД, пользуясь формулой (13.2), считая полезную работу A равной сумме всех работ, выполненных на различных участках цикла. На участке 1-2 (рис. 13.2) рабочее тело соединено с нагревателем, и происходит изотермическое расширение идеального газа от объема V_1 до объема V_2 при температуре T_1 нагревателя. По первому началу термодинамики для изотермического процесса (12.11) работа $A_{12} = Q_1$ - количеству теплоты, сообщенного газу нагревателем. На участке 2-3 рабочее тело отсоединяется от нагревателя и совершает адиабатическое расширение от объема V_2 до объема V_3 . На участке 3 - 4 рабочее тело подключается к холодильнику с температурой $T_2 < T_1$ и осуществляется процесс изотермического сжатия за счет работы внешних сил A_{34} , равных

Q_2 - теплоте, передаваемой холодильнику.

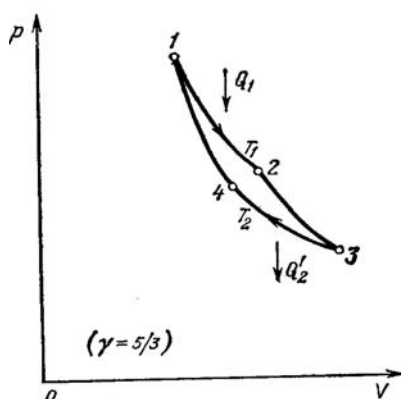


Рис.13.2

Наконец, на участке 4 – 1 рабочее тело отключается от холодильника и, в процессе адиабатического сжатия, нагревается до исходной температуры T_1 . Пользуясь выражением (12.21) для работы при адиабатическом процессе можно показать, что $A_{23} = -A_{41}$. Тогда работа, совершаемая за цикл:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = A_{12} + A_{34}.$$

Подставляя в (13.2) выражения для работы идеального газа при изотермическом процессе (11.8) на участках 1 – 2 и 3 – 4, имеем для КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Из уравнений адиабаты для участков 2–3 и 4–1 следует, что $V_2/V_1 = V_3/V_4$, поэтому после сокращения:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (13.3)$$

У реальных тепловых машин существуют потери теплоты, которые связаны с наличием трения ($Q_{\text{трения}}$) и с теплообменом с окружающей средой ($Q_{\text{тепл.}}$). Поэтому полная работа A реальной тепловой машины меньше, чем в случае обратимого процесса. КПД реальной машины по этой причине всегда меньше КПД идеальной тепловой машины:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (13.4)$$

14. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

14.1. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики устанавливает направление течения и характер процессов, происходящих в природе. Наиболее точно физический смысл второго начала термодинамики прослеживается в формулировке Планка: "Невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу".

Из приведенной формулировки следует, что "невозможно осуществление вечного двигателя второго рода, т.е. такого периодически действующего двигателя, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал это тепло полностью в работу". Вечный двигатель первого рода (создание работы из ничего) противоречит закону сохранения энергии. Вечный двигатель второго рода не противоречит этому закону, но запрещен вторым началом термодинамики.

В формулировке Клаузиуса второе начало термодинамики звучит так: "Теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу". Для такого перехода требуется затрата работы внешнего источника, что и осуществляется в холодильной машине. Отметим, что Клаузиусу принадлежит и количественная формулировка второго начала, получившая название неравенства Клаузиуса, которое мы и рассмотрим более подробно.

Из формулы (13.3) и определения КПД (13.2) следует, что:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (14.1)$$

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

Рассмотрим процесс, осуществляемый над идеальным газом, по пути 1a2b1 (рис. 14.1). Проведем семейство бесконечно близких адиабат, пересекающих линии a и b. В результате этого линии a и b разобьются на бесконечное число малых отрезков. Через сере-

дину каждого такого отрезка проведем изотерму до пересечения с двумя соседними адиабатами. Тогда цикл 1a2b1 можно считать эквивалентным набору циклов Карно с температурами теплоотдатчиков $T_{a1}, T_{a2}, T_{a3}, \dots$, сообщаящих рабочему телу количества теплоты $\delta Q_{a1}, \delta Q_{a2}, \delta Q_{a3}, \dots$, и теплоприемников с температурам $T_{b1}, T_{b2}, T_{b3}, \dots$, которым рабочее тело отдает количества теплоты $\delta Q_{b1}, \delta Q_{b2}, \delta Q_{b3}, \dots$. Записывая для каждого цикла соотношение (14.1) и, складывая эти равенства, получим:

$$\sum \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} = \sum \frac{\delta Q_{bi}}{T_{bi}}. \quad (14.2)$$

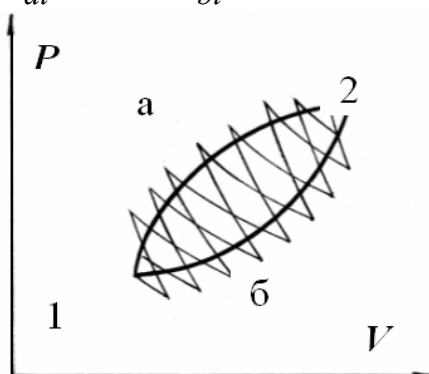


Рис.14.1

Это равенство получило название теоремы Клаузиуса: сумма прведенных теплот не зависит от пути перехода, Если считать количество теплоты, получаемое от теплоотдатчика, положительным, а, отдаваемое теплоотдатчику – отрицательным, то (14.2) можно записать в виде:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0. \quad (14.3)$$

Для необратимых тепловых машин согласно (13.4) формулу (14.3) можно представить в виде:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (14.4)$$

В общем случае бесконечно малого разбиения (рис.14.1) сумма в (14.4) перейдет в интеграл по замкнутому контуру:

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (14.5)$$

через L обозначена замкнутая кривая $1a2b1$.

Соотношение (14.5) является наиболее общим выражением второго начала термодинамики и называется неравенством Клаузиуса. Знак равенства в (14.5) достигается только для обратимых процессов.

14.2. Энтропия

Рассмотрим обратимый цикл $1a2b1$ (рис.14.1). Равенство Клаузиуса можно переписать в виде:

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

или, учитывая обратимость процесса:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (14.6)$$

Поскольку интеграл в (14.6) не зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2, то он выражает изменение некоторой функции состояния тела, названной Клаузиусом энтропией S . Причем:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (14.7)$$

Размерность энтропии - $[S] = \text{Дж/К}$.

В качестве примера рассмотрим изменение энтропии идеального газа массы m и молярной массы μ при обратимом переходе из состояния 1 с параметрами p_1, V_1, T_1 в состояние 2 с параметрами p_2, V_2, T_2 . После несложных преобразований получим:

$$\Delta S_{12} = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (14.8)$$

Изменение энтропии идеального газа действительно зависит только от начальных и конечных значений параметров, характеризующих систему.

Согласно определению при обратимом переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии равно:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (14.9)$$

чем определяется не абсолютное значение энтропии, а лишь ее изменение. Для определения самого значения S выбирается некоторое состояние, которому присваивается значение $S = 0$. Принято считать, что энтропия системы равна нулю при $T = 0\text{K}$ (теорема Нернста).

Равенство (14.9) можно обобщить на случай необратимых процессов. С учетом (14.5) получим:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (14.10)$$

Здесь знак равенства соответствует обратимым процессам. Если система замкнута, то $\delta Q = 0$, и, следовательно $S_2 - S_1 = 0$. При необратимых циклах энтропия замкнутой (то есть изолированной) системы возрастает.

Таким образом, энтропия замкнутой системы либо остается постоянной, либо возрастает. Однако рост ее при любом процессе не беспределен, а продолжается до определенного максимального значения, характерного для данной системы. Это значение энтропии соответствует состоянию равновесия системы и после того, как оно достигнуто, какие бы то ни было изменения состояния без внешнего воздействия не происходят.

Энтропия как функция состояния существенно отличается от энергии. Энергия замкнутой системы не может быть создана или уничтожена, а энтропия может создаваться во всяком процессе перехода к равновесию. Но однажды созданная, энтропия уже не может быть уничтожена: обратный процесс с уменьшением энтропии идти не может.

14.3. Статистическое толкование второго начала термодинамики

С точки зрения молекулярно-кинетической теории каждому макроскопическому состоянию системы, которое характеризуется некоторым набором значений ее параметров, соответствует определенное распределение молекул по объему, занимаемому системой, а также распределение молекул по скоростям.

Термодинамической вероятностью W называется число различ-

ных способов, с помощью которых может быть осуществлено данное состояние. Термодинамическая вероятность отличается от математической, которая выражается дробным числом и не может быть больше единицы. W , напротив, представляет собой целое число.

Система, предоставленная самой себе, будет переходить из менее вероятного состояния в более вероятное состояние. Попад в наиболее вероятное состояние, система будет находиться в нем как угодно долго. Если одинаковой вероятностью обладают не одно, а несколько состояний, то изолированная система будет переходить из одного из таких состояний в другое.

Больцман показал, что энтропия и термодинамическая вероятность W связаны между собой соотношением:

$$S = R \ln W, \quad (14.11)$$

то есть увеличение энтропии при переходе изолированной системы в равновесное состояние можно интерпретировать просто так: переход системы в более вероятное состояние. Наибольшая вероятность соответствует состоянию с равномерным распределением молекул, поэтому энтропия замкнутой системы будет расти не непрерывно, а до момента времени, когда система придет в это состояние.

Понятно, что процесс увеличения энтропии в замкнутой системе является необратимым именно вследствие того, что обратный ему процесс маловероятен. Таким образом, процессы, невозможные по второму началу термодинамики (например, самопроизвольный переход теплоты от более холодного тела к более горячему) на самом деле является только очень маловероятным.

15. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

15.1. Отступления от законов идеального газа

Экспериментальные исследования газов, проведенные в широком диапазоне давлений, показали, что произведение объема газа на давление pV может изменяться при постоянной температуре газа. Причина отличия экспериментальных зависимостей параметров реальных газов от основных законов молекулярно-кинетической теории заключается в невыполнении для этих газов условий идеальности, проявляющемся в наличии сил межмолекулярного взаимодействия и конечности размера молекул.

У реальных газов произведение pV меняется с давлением так, как будто при малых давлениях сопротивление сжатию меньше, а при больших давлениях – больше, чем для идеального газа. Это указывает на то, что при малых плотностях газа в нем действуют дополнительные силы притяжения, а при больших плотностях – силы отталкивания.

15.2. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

Силы, действующие между молекулами, имеют в своей основе электрический характер, поскольку атомы, составляющие молекулу, сами состоят из положительно заряженного ядра и окружающей это ядро отрицательно заряженной оболочки. Таким образом, многоатомные молекулы представляют собой сложные электрические системы.

При взаимодействии молекул на меньших расстояниях преобладают силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Поэтому потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия $U(r)$ должна содержать два слагаемых: отрицательную энергию взаимодействия притягивающихся зарядов и положительную энергию – отталкивающихся.

Какой – либо универсальной формы для потенциальной энергии $U(r)$ (r - расстояние между молекулами), пригодной для всех типов молекул, не существует. График зависимости $U(r)$ приведен на рис.15.1. На расстоянии r_0 между центрами двух молекул силы притяжения и отталкивания равны между собой. Это соответствует минимуму потенциальной энергии ε системы. Если молекулы сближаются, то силы отталкивания очень быстро нарастают, и поэтому обязательно наступит момент, когда молекулы начнут разлетаться. Следовательно, механизм соударения молекул в реальном газе иной, чем в идеальном, а именно отсутствует прямой упругий удар. Молекулы реального газа не сближаются до соприкосновения.

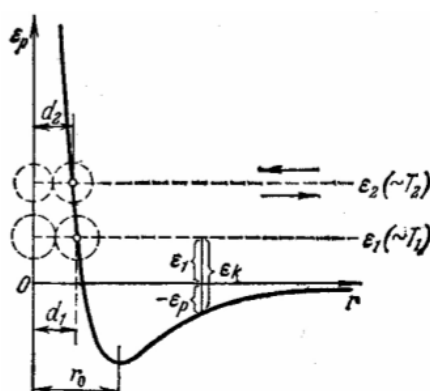


Рис.15.1

15.3. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Один из способов учета конечных размеров молекул и потенциальной энергии их взаимодействия состоит в том, чтобы ввести соответствующие поправки на давление и объем в уравнение Клайперона – Менделеева:

$$(p + p')(V + V') = RT. \quad (15.1)$$

Полученное таким образом уравнение называется уравнением Ван-дер-Ваальса. В (15.1) оно записано для одного моля газа.

Для вычисления поправки p' - дополнительного молекулярного давления моля газа, обусловленного наличием потенциальной энергии взаимодействия молекул, рассмотрим молекулы на границе газа в сосуде. Они притягиваются другими молекулами внутри газа, что создает эффективное дополнительное давление, пропорциональное числу частиц, приходящихся на единицу площади границы, и силе, с которой каждая частица вблизи границы втягивается другими частицами. Эта сила пропорциональна числу частиц, которые участвуют в ее создании, а, следовательно, концентрации частиц n . Поэтому дополнительное давление пропорционально n^2 , то есть обратно пропорционально квадрату объема: $p' = a/V^2$.

Учет конечного объема молекул приводит к тому, что в уравнении состояния газа доступным для измерения является не весь объем, а лишь его часть $(V - b)$, то есть $V' = b$.

Окончательно для моля газа уравнение (15.1) запишется в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (15.2)$$

Если газ взят в количестве m/μ молей, то получаем следующее уравнение:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \frac{m^2}{\mu^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (15.3)$$

Величины a и b различны для разных газов. Их значения занесены в таблицы.

15.4. Критическое состояние

Изобразим семейство изотерм Ван-дер-Ваальса (рис.15.2). С увеличением температуры горизонтальные участки кривых становятся короче и при некоторой температуре вообще исчезают. При этой температуре исчезает разница между жидким и газообразным состоянием вещества - это критическое состояние, а T_k - критическая температура. Критической температуре соответствуют значения критического объема V_k и критического давления p_k .

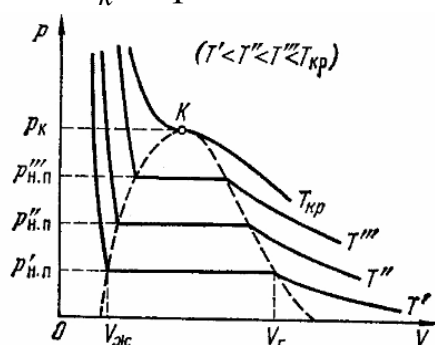


Рис.15.2

Расчет критических величин дает следующие значения:

$$V_k = 3b, p_k = a/27b^2, T_k = 8a/27Rb. \quad (15.4)$$

15.5. Внутренняя энергия реального газа

У идеального газа внутренняя энергия E определяется кинетической энергией поступательного и вращательного движений молекул. В реальном газе необходимо учитывать также потенциальную энергию взаимодействия молекул U , зависящую от Ван-дер-Ваальсовских сил: $U = \int p' dV = \int \frac{a dV}{V^2} = -\frac{a}{V} + const$. Отметим, что при стремлении V к бесконечности добавочная энергия U стремится

к нулю. Поэтому постоянная интегрирования обращается в нуль.

Таким образом, выражение для внутренней энергии моля реального газа принимает вид:

$$U = C_{V\mu}T - \frac{a}{V}, \quad (15.5)$$

где $C_{V\mu}$ - молярная теплоемкость при постоянном объеме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимова Т.И. Курс физики. –М.: Высшая школа, 1998.
2. Савельев И.В. Курс общей физики. –М.: Наука, т.1, 1987.
3. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс общей физики. – М.: Высшая школа, 2000.
4. Чертов А.Г., Воробьев А.А. Задачник по физике. -М.: Высшая школа, 1988.
5. Трофимова Т.И., Павлова З.Г. Сборник задач по физике. – М.: Высшая школа, 1999.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
8. Основные понятия молекулярно-кинетической теор.	4
рии. Уравнение состояния идеального газа.....	
9. Статистика идеального газа.....	10
10. Основное уравнение молекулярно-кинетической	16
теории. Внутренняя энергия идеального газа.....	
11. Термодинамика. Первый закон термодинамики.....	22
12. Теплоемкость идеального газа.....	27
13. Циклические процессы.....	34
14. Второе начало термодинамики. Энтропия.....	38
15. Реальные газы.....	43
Библиографический список.....	46

А.А. Берзин
А.П. Воробьев
В.А. Давыдов
Ю.В. Коробкин
В.Б. Студенов
В.А. Фотиев

МЕХАНИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ЧАСТЬ 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Литературный редактор

Подписано в печать 16.01.2004. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,63 Усл. кр.-отт. 6,52. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 200 экз. С 44

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

“Московский государственный институт радиотехники,
электроники и автоматики (технический университет)”

119454, Москва, пр. Вернадского, 78