

ПРЕДИСЛОВИЕ

Конспект лекций по разделу курса физики «Молекулярная физика и термодинамика» представляет собой вторую часть традиционного курса, читаемого преподавателями кафедры физики студентам всех форм обучения. Он включает следующие разделы:

Глава 1. Основные представления молекулярно-кинетической теории.

Глава 2. Элементы классической статистики Максвелла-Больцмана.

Глава 3. Явления переноса в газах.

Глава 4. Основы термодинамики.

Глава 5. Реальные газы.

В первой главе рассматриваются вопросы, касающиеся молекулярно-статистического и термодинамического способов описания процессов в макросистемах, молекулярно-кинетических представлений идеального газа. Во второй главе вводятся некоторые понятия теории вероятностей, рассматривается распределение Максвелла и идеальный газ в однородном поле тяготения, дается распределение Больцмана. В третьей главе приводятся понятия, касающиеся явлений переноса. Четвертая глава посвящена основам термодинамики. В ней излагаются первое и второе начала термодинамики, их применение к обратимым и необратимым термодинамическим процессам. Вводятся понятия термодинамической вероятности и энтропии идеального газа. Рассматриваются вопросы, связанные с тепловой машиной. В пятой главе приводятся сведения о реальных газах. Дается уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса, приводятся теоретические и экспериментальные изотермы Ван-дер-Ваальса.

Необходимость написания конспекта лекций по физике, несмотря на имеющиеся учебники и учебные пособия, диктуется рядом обстоятельств. Во-первых, в конспекте лекций в сжатой форме излагаются самые необходимые основные экспериментальные и теоретические сведения с учетом существующих ГОС для соответствующих направлений и специальностей. Во-вторых, методическое обеспечение лабораторного практикума и практических занятий создавалось на кафедре в течение нескольких десятилетий с учетом традиционного изложения курса физики в ОмГТУ, не всегда совпадающего с изложением материала в учебниках. В-третьих, наличие конспекта лекций позволяет более эффективно использовать для изучения курса физики современные мультимедийные технологии.

В основу конспекта лекций положен материал, изложенный в учебном телевизионном пособии В.А. Овчинникова «Общая физика. Часть 1.», которое стало библиографической редкостью. Автором настоящего конспекта осуществлена переработка содержания учебного пособия применительно к традиционному изложению курса на кафедре физики ОмГТУ, внесены дополнения и уточнения. Материал, включенный в конспект лекций, апробирован автором на протяжении многих лет.

1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

1.1. Введение

Развитие промышленности в XVIII в. поставило перед наукой и техникой задачу создания машин-двигателей компактных и мощных. Применявшиеся водяные и ветряные колеса было трудно использовать на фабриках, а их мощность была недостаточной. Поэтому появились многочисленные попытки создания принципиально новых двигателей, начиная от "перпетуум мобиле" и кончая фантастичными блочными машинами. Но постепенно стало ясно, что для реализации двигателя, не связанного с использованием силы ветра и воды, нужно обратиться к немеханическим явлениям – к тепловым.

Все это сказалось на направлении научных исследований, в которых стал преобладать интерес к тепловым процессам. Представление о теплоте, как о роде движения, высказывались в XVIII в. Д. Бернулли и М. Ломоносовым. Ломоносов отвергал теорию теплорода и утверждал, что "теплота тел состоит во внутреннем их движении". Но только в 1850 – 1860 гг., после того как Р. Майер обосновал эквивалентность тепла и работы, молекулярно-кинетическая теория была возрождена Дж. Джоулем и Кренингом и развита Р. Клаузиусом и Дж. Максвеллом.

Термодинамика берет свое начало в связи с проблемой усовершенствования тепловых машин. Впервые термодинамический подход был использован в работах знаменитого французского инженера С. Карно (1796 – 1832), который стремился построить наиболее экономичную тепловую машину. Пытаясь найти ответ на вопрос о наиболее эффективном превращении тепла в работу, Карно открыл соотношение общего типа – второе начало термодинамики.

1.2. Молекулярно-статистический и термодинамический способы описания процессов в макросистемах

При изучении движения макроскопических систем (макросистем), состоящих из очень большого числа атомов и молекул, представляет интерес не движение каждой частицы в отдельности, а поведение системы в целом. В этом случае изучаются физические величины и закономерности, относящиеся ко всей системе.

Возможны два подхода к изучению макросистем. Один из них – молекулярно-статистический. Поведение большого числа частиц рассматривается, исходя из анализа движения отдельных частиц на основе принципов классической механики, с последующим усреднением их характеристик и вычислением наблюдаемых величин, относящихся ко всей системе, с использованием теории вероятностей.

Другой подход к описанию макроскопических тел и систем – термодинамический. Он описывает наиболее общие свойства макросистем на основе фундаментальных принципов (начал), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и выполняются независимо от конкретной природы образующих систему тел. Закономерности и соотношения между физическими величинами, к которым приводит термодинамика, имеют универсальный характер.

Обоснование законов термодинамики, границы их применимости и связь с законами движения отдельных частиц, из которых построены макросистемы, дает статистическая физика.

1.3. Термодинамические параметры состояния систем

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой (т.е. с другими телами).

В частности, система может состоять из одного твердого, жидкого или газообразного тела.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, отличающихся параметрами состояния.

Термодинамические параметры состояния макросистемы – любые физические величины, характеризующие ее термодинамическое состояние.

Задание параметров однозначно определяет термодинамическое состояние системы.

Различают внешние и внутренние параметры.

Внешние параметры характеризуют внешние условия, в которых находится система. Примеры внешних параметров: объем системы, площадь ее внешней поверхности, характеристики внешних полей, в которых находится система (например, напряженность электрического поля).

Внутренние параметры определяются числом частиц в системе, их свойствами и движением. Примеры внутренних параметров: температура, давление, плотность, концентрация и т.д.

Термодинамическое состояние может быть *равновесным* и *неравновесным*.

Состояние макросистемы называется термодинамически *равновесным*, если все характеризующие ее параметры во всех участках системы остаются неизменными сколь угодно долго без воздействия извне.

Равновесное состояние – это состояние, к которому система приходит самопроизвольно, если ее изолировать от внешней среды или поместить в среду с неизменными внешними параметрами*. Пример равновесного состояния: состояние газа в закрытом сосуде при неизменной температуре окружающей среды.

Состояние системы называется *неравновесным*, если оно без всякого воздействия извне самопроизвольно изменяется со временем.

В неравновесном состоянии всем или некоторым параметрам системы нельзя приписать определенных значений. Так, газу в цилиндре с поршнем при быстром перемещении поршня нельзя приписать определенного давления, т.к. оно оказывается разным в разных частях объема цилиндра.

Система, находящаяся в неравновесном состоянии и предоставленная самой себе, постепенно переходит в равновесное состояние. Такой переход называется *релаксацией*, а время τ , необходимое для этого, *временем релаксации*.

* *Изолированная* (или замкнутая) система – это система, которая не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом.

Любое изменение термодинамического состояния системы называется *термодинамическим процессом*.

Состояние системы изменяется при нагревании, охлаждении, сжатии, изменении формы, воздействии полей и т.д.

Различают *равновесные и неравновесные процессы*.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным*.

Процесс, состоящий из последовательности неравновесных состояний, называется *неравновесным*.

Процесс будет равновесным, если он протекает бесконечно медленно и внешнее воздействие изменяется непрерывно. Равновесный процесс – абстракция. Приближением к нему может служить процесс, при котором

$$V \ll V_\tau,$$

V – средняя скорость изменения параметров, V_τ – средняя скорость их изменения при релаксации.

Основными параметрами термодинамического состояния являются давление, объем, температура. Рассмотрим коротко эти понятия с термодинамической точки зрения.

Давление p – скалярная физическая величина, характеризующая распределение силы по поверхности.

При равномерном распределении силы по плоской поверхности давление равно

$$p = \frac{\Delta F_n}{\Delta S},$$

где ΔF_n – проекция силы \vec{F} на нормаль к ΔS . При неравномерном распределении силы давление равно

$$p = \frac{dF_n}{dS}.$$

Объем V – это область пространства, занимаемая телом.

Температура T – параметр состояния, связанный с понятием теплового равновесия. Два тела, изолированные от окружающих тел и обменивающиеся энергией, находятся в тепловом равновесии. Таким телам приписывается одна и та же температура. Температура характеризует степень нагретости тел. Различают *термодинамическую* (абсолютную) *температуру T* и *температуру Цельсия t* . По определению *температуру Цельсия* связана с *термодинамической температурой T* соотношением

$$t = T - T_0,$$

где $T_0 = 273,15$ К. Тело, используемое для измерения температуры, называется *термометрическим телом*.

1.4. Молекулярно-кинетические представления

Согласно молекулярно-кинетической теории (МКТ) любое тело (твердое, жидкое или газообразное) состоит из мельчайших частиц, называемых *молекулами*. Эти частицы находятся в беспорядочном, хаотическом движении, интенсивность кото-

рого зависит от температуры тела. Такое движение молекул называется *тепловым*. Доказательством существования теплового движения молекул служит *броуновское движение*, заключающееся в том, что взвешенные в жидкости макроскопические частицы всегда находятся в состоянии беспорядочного движения. Причиной такого движения частиц являются беспорядочные удары молекул жидкости, совершающих тепловое движение.

В молекулярно-кинетической теории и термодинамике широко используют понятия *киломоляр (моль)* и *число Авогадро*.

Моль – это стандартизованное количество вещества в любом агрегатном состоянии.

Определение моля и киломоля:

1 моль \equiv количество грамм вещества, равное его *молекулярной массе*;
1 киломоль \equiv количество килограмм вещества, равное его *молекулярной массе*.

Молекулярная масса соединения представляет собой сумму атомных масс образующих его элементов. *Атомная масса* изотопа углерода ^{12}C принимается равной 12. При этом атомная масса водорода оказывается равной 1,008. Следовательно, масса 1 моля ^{12}C равна 12 г, а масса одного моля молекулярного водорода ($^1\text{H}_2$) равна $2 \cdot 1,008 = 2,016$ г.

Атомная масса (*атомный вес*) обозначается буквой *A*, а молекулярная масса – *M*.

Число частиц в киломоле любого вещества постоянно и равно величине, называемой *числом Авогадро* N_A . Опытным путем найдено, что эта постоянная равна

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Используя значения *числа Авогадро*, можно оценить объем и размеры молекул вещества. Известно, что моль воды (т.е. 18 г) занимает объем $V = 18 \text{ см}^3 = 0,018 \text{ м}^3$. В этом объеме достаточно плотно упаковано N_A молекул, а, следовательно, объем одной молекулы равен:

$$V_{\text{мол}} = \frac{V}{N_A} = \frac{0,018 \text{ м}^3 / \text{кмоль}}{6,022 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}} = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Отсюда вытекает, что линейные размеры молекул воды примерно равны

$$r \approx \sqrt[3]{V_{\text{мол}}} = \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3} \approx 0,3 \text{ нм}.$$

1.5. Идеальный газ. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления. Толкование температуры

Простейшей макроскопической системой является *идеальный газ*. Под идеальным будем понимать газ:

- 1) частицы которого взаимодействуют между собой только при столкновениях; все столкновения – абсолютно упругие;

- 2) объем всех молекул которого много меньше объема, занятого газом, т.е. частицы газа можно считать материальными точками;
- 3) частицы идеального газа находятся в тепловом движении.

Идеальный газ – абстракция. Приближением к такой системе может служить, например, молекулярный газ при не очень высоких давлениях и не слишком низких температурах.

С точки зрения МКТ давление, оказываемое газом на стенки сосуда, обусловлено ударами молекул о стенки сосуда и равно импульсу, передаваемому в среднем всеми частицами газа единице площади стенки за единицу времени. Используя эти представления, получим уравнение для давления идеального газа.

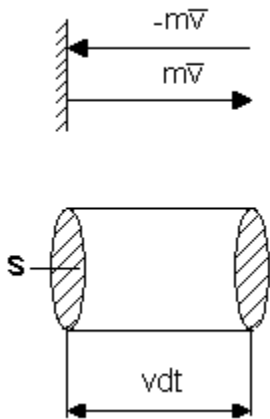


Рис. 1.1. По направлению к S будет двигаться $1/6$ всех молекул.

Введем упрощения. Будем считать, что все молекулы газа обладают одной и той же скоростью v и движутся

только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (как показывают строгие расчеты, это предположение не сказывается на окончательном результате). Пусть одно из этих направлений перпендикулярно к плоской стенке S .

За время упругого столкновения со стенкой импульс каждой молекулы получает приращение, равное

$$m\bar{v} - (-m\bar{v}) = 2m\bar{v}.$$

За время dt со стенкой столкнутся все молекулы, находящиеся в начальный момент времени в объеме $vSdt$ (рис. 1.1) и движущиеся к S . Таких молекул — $(1/6) \cdot nvSdt$, где n — число молекул в единице объема. Импульс, полученный этими молекулами, от стенки равен по модулю

$$2mv \frac{1}{6} nvSdt = \frac{1}{3} mv^2 nSdt. \quad (1.1)$$

По закону сохранения импульса (для системы газ—стенка) такой же по модулю импульс молекулы передадут стенке. Приращение импульса стенки обусловлено импульсом силы, действующей на стенку со стороны газа, т. е. $(1/3) mv^2 nSdt = Fdt$. Следовательно, разделив (1.1) на Sdt , мы получим выражение для давления газа:

$$p = \frac{1}{3} nmv^2.$$

Величина $mv^2 = 2\varepsilon$ есть удвоенная кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы. Следовательно,

$$p = \frac{2}{3} n\varepsilon. \quad (1.2)$$

Теперь нужно учесть, что молекулы обладают различными скоростями. Можно доказать, что распределение молекул по скоростям будет со всей строгостью учтено, если в (1.1) и (1.2) под v^2 понимать $\langle v^2 \rangle$ (средний квадрат скорости), а под ε пони-

мать $\langle \varepsilon \rangle$ (среднюю кинетическую энергию поступательного движения). Таким образом,

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle.$$

или

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.3)$$

где $\langle \varepsilon \rangle$ – средняя энергия поступательного движения одной молекулы.

Уравнение (1.3.) – основное уравнение **МКТ** идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса):

давление идеального газа численно равно $2/3$ средней энергии поступательного движения молекул, заключённых в единице объема.

Определение *температуры* с молекулярно-кинетической точки зрения должно основываться на такой физической величине, которая была бы одинаковой у всех тел, находящихся в тепловом равновесии друг с другом. Такой величиной (причём единственной) является *средняя кинетическая энергия хаотического поступательного движения* частиц системы. Если два тела находятся в тепловом равновесии, то средние значения кинетической энергии поступательного движения частиц этих тел будут одинаковы. $\langle \varepsilon \rangle$ можно было бы назвать температурой. Принято, однако, температурой называть величину, которая пропорциональна $\langle \varepsilon \rangle$, причём коэффициент пропорциональности полагают равным $2/(3k)$:

$$T = \frac{2}{3k} \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.4)$$

Величина k называется *постоянной Больцмана*. Обоснование выбора коэффициента $2/(3k)$ будет обсуждено позднее. Таким образом,

термодинамическая температура с молекулярно-кинетической точки зрения – физическая величина, характеризующая интенсивность хаотического движения всей совокупности частиц системы и пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения одной частицы.

Из (1.4) следует, что если $\langle \varepsilon \rangle = 0$, то $T = 0$. Температура, при которой прекращается хаотическое движение частиц тела, называется *абсолютным нулём*. Не следует думать, что при абсолютном нуле прекращается всякое движение. При $T = 0$ прекращается только тепловое движение. Другие (нетепловые) формы движения будут иметь место и при абсолютном нуле.

1.6. Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы как следствия основного уравнения молекулярно-кинетической теории

Уравнение состояния идеального газа — соотношение, связывающее параметры состояния газа: давление, объём, температуру. Найдем, из (1.4) $\langle \varepsilon \rangle$ и подставим в (1.3):

$$p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} kT = nkT. \quad (1.5)$$

Концентрация молекул n равна общему числу молекул N , делённому на объём газа V . Следовательно,

$$p = \frac{N}{V} kT$$

или

$$pV = NkT. \quad (1.6)$$

Выражение (1.6) — искомое уравнение состояния идеального газа.

Запишем уравнения состояния для одного киломоля идеального газа:

$$pV_\mu = N_A kT.$$

Символом V_μ обозначен *молярный объём*. Величина $N_A k = R$ — новая константа, называемая *универсальной газовой постоянной*. Таким образом,

$$pV_\mu = RT. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) называется *уравнением Клапейрона*.

Умножив левую и правую части (59.7) на число молей $\nu = m/M$, где m — масса газа, M — его молярная масса, получим уравнение состояния для произвольной массы газа:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.8)$$

где $V = V_\mu(m/\mu)$ — полный объём газа. Уравнение (1.8) называется *уравнением Менделеева—Клапейрона*.

Уравнения (1.6), (1.7), (1.8) представляют собой различные формы записи уравнения состояния идеального газа.

Воспользуемся формулой (1.6) для теоретического обоснования известных *газовых законов Бойля—Мариотта, Гей—Люссака, Шарля*, которые описывают равновесные изопроцессы в идеальном газе, а также *закон Дальтона*.

Изопроцесс — это равновесный процесс, при котором один из параметров состояния не изменяется. Различают *изотермический* ($T = \text{const}$), *изобарический* ($p = \text{const}$), *изохорический* ($V = \text{const}$) изопроцессы.

Будем предполагать, что число молекул газа N неизменно.

Изотермический процесс описывается *законом Бойля—Мариотта*. При изотермическом процессе $T = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Для двух состояний имеем

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= NkT, \\ p_2 V_2 &= NkT \end{aligned}$$

Правые части этих уравнений одинаковы. Следовательно,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad pV = \text{const}. \quad (1.9)$$

Если в ходе процесса масса и температура идеального газа не изменяются, то произведение давления газа на его объём есть величина постоянная.

Графическое изображение уравнения состояния называют *диаграммой состояния*. В случае изопроцессов *диаграммы состояния* изображаются двумерными (плоскими) кривыми и называются соответственно *изотермами*, *изобарами* и *изохорами*.

Изотермы, соответствующие двум разным температурам, приведены на рис. 1.2

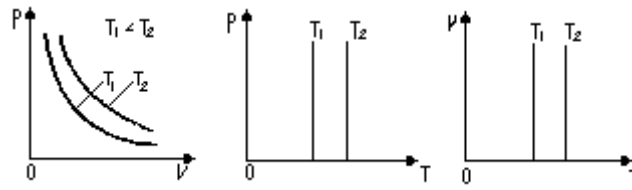


Рис. 1.2

Изобарический процесс описывается законом Гей –Люссака. При изобарическом процессе $p = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Для двух состояний имеем

$$\begin{aligned} pV_1 &= NkT_1 \\ pV_2 &= NkT_2 \end{aligned}$$

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{V}{T} = \text{const}. \quad (1.10)$$

Если в ходе процесса давление и масса идеального газа не изменяются, то отношение объёма газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изобары, соответствующие двум разным давлениям, приведены на рис. 1.3

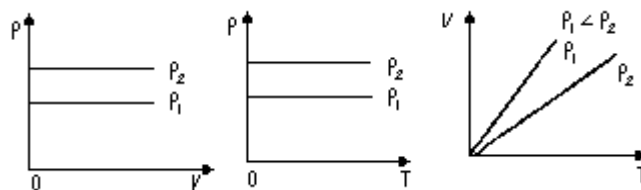


Рис. 1.3

Изохорический процесс описывается законом Шарля. При изохорическом процессе $V = \text{const}$, $N = \text{const}$. По аналогии с предыдущим легко получить

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad \frac{P}{T} = \text{const} \quad (1.11)$$

Если в ходе процесса объём и масса идеального газа не изменяются, то отношение давления газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изохоры, соответствующие двум разным объёмам, приведены на рис. 1.4.

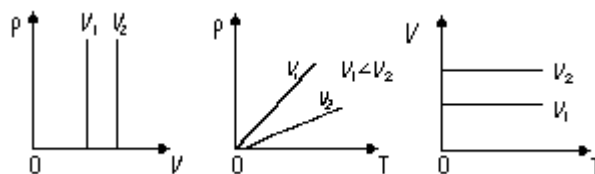


Рис. 1.4

Как видно из (1.6), давление идеального газа зависит только от концентрации молекул и температуры газа, но не зависит от массы молекул. Следовательно, в случае механической смеси газов, не вступающих в химические реакции, давление также определяется формулой

$$p = nkT.$$

Если концентрации компонентов смеси равны соответственно n_1, n_2, \dots, n_n , то число молекул в единице объёма смеси равно

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n.$$

Подставив выражение для n в формулу для давления, получим

$$p = (n_1 + n_2 + \dots + n_n) kT = n_1 kT + n_2 kT \dots + n_n kT = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (1.12)$$

Давления p_1, p_2, \dots, p_n называются *парциальными*.

Парциальное давление — это давление, которое создавал бы данный газ, если бы он один заполнял тот сосуд, в котором находится смесь (разумеется, в том же количестве, в каком он содержится в смеси). Соотношение (1.12) показывает, что *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь*.

Это и есть закон Дальтона.

2. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ МАКСВЕЛЛА-БОЛЬЦМАНА

2.1. Некоторые понятия теории вероятностей

Возможные состояния материальных объектов могут образовывать дискретную или непрерывную последовательность.

Примеры.

1. Бросание монеты. Два дискретных состояния — вверх «гербом», вверх «решкой».

2. Охлаждение макроскопического тела. Непрерывная последовательность бесконечного числа состояний.

Возможность реализации тех или иных событий (состояний) характеризуется *математической вероятностью*. Сформулируем это понятие сначала для состояний и событий, образующих дискретную последовательность.

Математической вероятностью w_i данного состояния материального объекта называется предел отношения времени нахождения этого объекта в данном состоянии t_i к общему времени наблюдения T при стремлении T к бесконечности:

$$w_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}. \quad (2.1)$$

Отношение t_i / T в (2.1) можно заменить отношением других величин.

Утверждение, что материальный объект находится в i -м состоянии, равносильно утверждению, что некоторая дискретная физическая величина x , характеризующая состояние объекта, принимает значение x_i . Это утверждение позволяет временное определение вероятности (2.1) заменить определением через число измерений величины x . Если N — полное число измерений величины x , N_i — число измерений, при которых эта величина принимает значение x_i , то вероятность того, что величина x имеет значение x_i , равна

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (2.2)$$

Рассмотрим понятие вероятности для состояний и событий, образующих непрерывную последовательность.

Если состояние объекта изменяется непрерывно, то не имеет смысла говорить о вероятности того или иного состояния, о вероятности того или иного значения переменной x (эти вероятности равны нулю). Есть смысл говорить о вероятности того, что величина x имеет значения, лежащие в интервале от x до $x + dx$. Эта вероятность равна

$$dw = \frac{dN}{N}. \quad (2.3)$$

где dN – число измерений из общего числа N , при которых величина x имеет значения, лежащие в интервале от x до $x + dx$.

Вероятность (2.3) пропорциональна ширине интервала dx :

$$dw = f(x) \cdot dx, \quad (2.4)$$

где $f(x)$ — коэффициент пропорциональности, называемый *плотностью вероятности или функцией распределения вероятностей*.

Плотность вероятности — вероятность того, что величина x имеет значения, лежащие в единичном интервале в окрестности значения x :

$$f(x) = \frac{dw}{dx}. \quad (2.5)$$

Вероятность может принимать значения от 1 до 0. Так, вероятность «выхода» «герба» при бросании монеты равна 1/2. Вероятность достоверного события равна единице, вероятность абсолютно невозможного события — нулю.

Для непрерывных состояний справедливо

$$\int dw = \int f(x) dx = 1. \quad (2.6)$$

Условие (2.6) называется условием нормирования вероятностей.

Статистическое среднее переменной величины x равно сумме произведений всех возможных её значений на соответствующую вероятность каждого значения.

Если переменная величина x непрерывна, то её статистическое среднее вычисляется по формуле

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x dN}{N} = \int_0^{\infty} x dw = \int_0^{\infty} x f(x) dx. \quad (2.7)$$

В дальнейшем всюду, говоря о среднем значении той или иной величины, будем иметь в виду статистическое среднее.

2.2. Понятие о статистическом распределении

Молекулы газа беспорядочно сталкиваются друг с другом. При столкновениях скорость молекул изменяется. Мы не можем заранее предсказать, какой именно, скоростью будет обладать данная молекула, т. к. эта скорость случайна. Но если подсчитать (многократно), сколько молекул обладает скоростями, лежащими в том или ином интервале скоростей, то обнаружится, что эти числа подчиняются опреде-

ленной закономерности. Иными словами, молекулы определенным образом распределяются по скоростям.

Наглядное представление о соотношении случайных событий и статистического закона дают модельные опыты с доской Гальтона. Прибор представляет собой вертикальную панель, прикрытую спереди стеклом. В верхней части панели в шахматном порядке расположены гвоздики, а в нижней сделаны узкие вертикальные ячейки (рис. 2.1). Сверху в прибор вставлена воронка.

Опыт 1. Бросим в воронку дробинку. Можно ли заранее предсказать, в какую она попадет ячейку? Нет, нельзя. Такого закона не существует. Движение дробинки, столкновение её с тем или иным гвоздиком, попадание в ту или иную ячейку — события случайные.

Опыт 2. Будем сыпать дробь в воронку струёй. Дробинки распределятся по ячейкам неравномерно: больше всего их окажется в средней ячейке, в боковых ячейках их будет тем меньше, чем дальше отстоят ячейки от середины.

Опыт 3. Пронумеруем дробинки и, перемешав, высыплем в воронку. Запишем номера дробинки, попавших в каждую из ячеек. Повторим опыт несколько раз. Мы обнаружим, что дробинки, вновь попавшие в каждую из ячеек, будут другими, но число их в каждой из ячеек будет почти таким же, как и в предыдущем опыте.

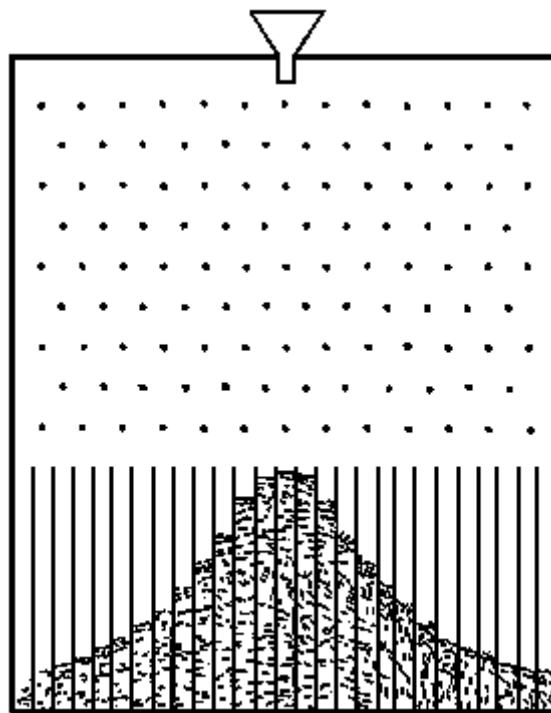


Рис. 2.1

Опыт 4. Будем много раз бросать в прибор одну и ту же дробинку, всякий раз замечая, в какую из ячеек она попадет. Наибольшее число раз дробинка попадет в среднюю ячейку. Если из N бросаний дробинка N_1 раз попадет в первую ячейку, N_2 раз — во вторую и т. д., то отношения N_1/N , N_2/N будут близки к вероятностям попадания дробинки в ячейки 1, 2,...

Таким образом, количественное распределение дробинки по ячейкам или, что то же самое, вероятность попадания данной дробинки в отдельные ячейки подчиняется определенному статистическому закону.

Графически этот закон распределения изобразится ломаной ступенчатой линией (рис. 2.2). Чем уже ячейки, тем глаже кривая распределения. В пределе она будет иметь колоколообразную форму (кривая Гаусса, на рис. 100 — пунктирная кривая).

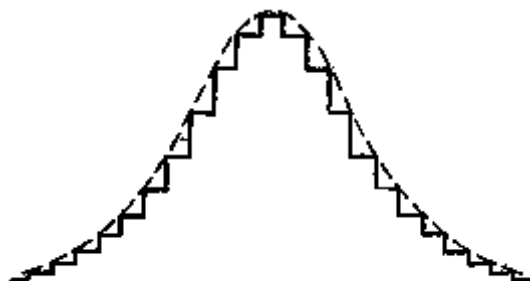


Рис. 2.2

2.3. Распределение Максвелла

Основы классической статистики* заложены Д. К. Максвеллом (Англия), Л. Больцманом (Германия), В. У. Гиббсом (США) во второй половине XIX столетия. Статистика дает ответ на два основных вопроса: а) как распределены частицы макроскопических систем по координатам, скоростям, импульсам, энергиям и т. д.; б) как свойства таких систем связаны в условиях статистического равновесия с характеристиками отдельных частиц.

В основе классической статистики лежат следующие положения:

1. Частицы, образующие макроскопические системы, различимы, их можно «метить», нумеровать. В принципе можно проследить за любой частицей.

2. Физические характеристики частиц (скорость, импульс, энергия и т. д.) могут изменяться непрерывно, принимать любые значения.

3. В тождественных состояниях может находиться любое число частиц (любое число частиц может иметь одновременно одну и ту же скорость, одну и ту же энергию и т. п.).

В газах при наличии статистического равновесия господствует молекулярный хаос, обусловленный взаимодействием молекул при их столкновениях друг с другом и со стенками сосуда. Однако в этом хаосе обнаруживаются определенные закономерности, а именно — в отсутствие внешних силовых полей устанавливается равномерное распределение молекул по объёму (в равных объемах — одинаковое число молекул), равномерное распределение скоростей и импульсов по направлениям (все направления равновероятны) и статистическое распределение скоростей и импульсов по модулю.

Рассмотрим распределение молекул по модулю скоростей.

* Помимо классической статистики, существуют статистики квантовые Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

Из предположения о полной беспорядочности молекулярного движения следует, что скорости молекул газа могут принимать любые значения от 0 до v_{\max} . Так как число возможных значений скорости в этом интервале бесконечно велико, а число молекул в любом реальном количестве газа конечно, то бессмысленно говорить о числе молекул, обладающих точно заданной скоростью, например скоростью 425,12 м/с. Может случиться, что вообще ни одна молекула не обладает такой скоростью. Разумно поставить вопрос о числе молекул, обладающих скоростями, близкими к заданной, или о вероятности того, что данная молекула имеет скорость, лежащую в определенном интервале скоростей.

Обозначим через dn_v число молекул в единице объёма газа, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, через n — концентрацию молекул газа. Разделим dn_v на ndv . Полученная величина является функцией v , т. е. зависит от того, в окрестности какой скорости v взят интервал dv , так как возможные значения v не равновероятны:

$$\frac{dn_v}{ndv} = f(v). \quad (2.8)$$

Функция (2.8), характеризующая распределение молекул (частиц) макроскопической системы по скоростям, есть *плотность вероятности* или *функция распределения Максвелла*.

Функция распределения Максвелла показывает, какова вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, заключённое в единичном интервале скоростей, включающем данную скорость v , или каково относительное число молекул, скорости которых лежат в этом интервале.

Величина

$$\frac{dn_v}{n} = f(v) dv \quad (2.9)$$

есть вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в интервале от v до $v+dv$, или относительное число молекул, скорости которых заключены в этом интервале. Проинтегрировав (2.9) по v от 0 до ∞ , мы получим вероятность того, что скорость данной молекулы принадлежит этому интервалу, или полное относительное число молекул. Очевидно,

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (2.10)$$

(При интегрировании конечный верхний предел скоростей можно заменить на бесконечный, так как величина v_{\max} нам неизвестна. Можно показать, что эта замена вносит исчезающе малую ошибку.) Выражение (2.10) — *условие нормирования* функции распределения Максвелла. Функция распределения молекул по скоростям была найдена Максвеллом в 1859 г. Она имеет вид

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (2.11)$$

где m — масса молекулы; T — абсолютная температура газа; v — заданная скорость; A — константа, не зависящая от скорости. Вычисления дают для A значение

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.12)$$

Таким образом,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (2.13)$$

Распределение Максвелла (2.13) справедливо для частиц любых классических систем — газов, жидкостей, твёрдых тел.

Исследуем функцию распределения:
при $v = 0$ $f(v) = 0$ из-за множителя v^2 ,

при $v = \infty$ $f(v) = 0$ из-за множителя $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$.

Таким образом, очень малые и очень большие скорости маловероятны. При некотором значении v величина $f(v)$ максимальна. Скорость v_B , соответствующая максимуму функции распределения, называется *вероятнейшей*. Чтобы найти v_B , нужно продифференцировать $f(v)$ по v и приравнять найденную производную нулю. Прделав это, найдем

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.14)$$

График функции распределения для некоторой температуры приведен на рис. 2.3. Узкая заштрихованная полоска на этом рисунке изображает вероятность того, что скорость данной молекулы принадлежит интервалу скоростей dv , взятому в окрестности v , или относительное число молекул, скорости которых лежат в этом интервале:

$$\frac{dn_v}{n} = f(v) dv.$$

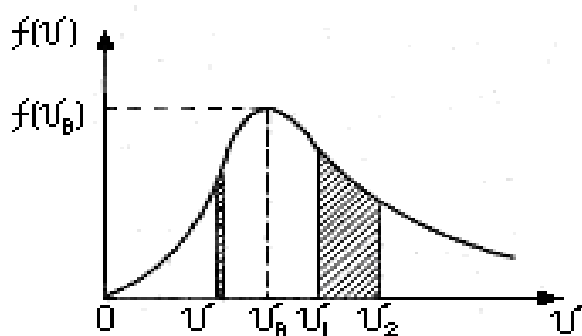


Рис. 2.3

Площадь широкой полосы изображает вероятность того, что скорость данной молекулы имеет одно из значений в пределах от v_1 до v_2 , или относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от v_1 до v_2 :

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

Вся площадь под кривой распределения численно равна вероятности того, что скорость данной молекулы имеет значение, принадлежащее интервалу $0 — \infty$, или равна полному относительному числу молекул. Эта площадь равна единице.

При повышении температуры максимум кривой распределения смещается в область больших скоростей, при этом «высота» максимума понижается; это видно, например, из формулы (2.14). Площадь же под кривой по-прежнему

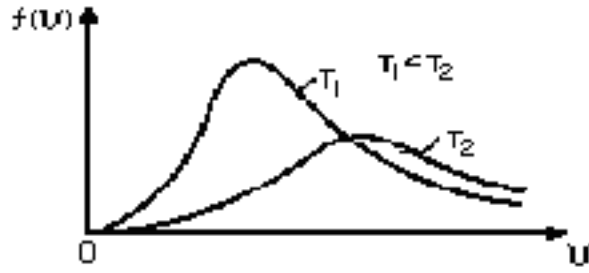


Рис. 2.4

равна единице.

Число молекул в единице объёма газа, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, равно

$$dn_v = n f(v) dv \quad (2.15)$$

или после подстановки $f(v)$

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (2.16)$$

Это соотношение называется *максвелловским законом распределения молекул по модулю скоростей*.

От распределения молекул по скоростям нетрудно перейти к распределению молекул по энергиям поступательного движения. Для этого в (2.16) нужно переменную v заменить переменной ε_k . Осуществив в (2.16) подстановку $v = \left(\frac{2\varepsilon_k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ и

$dv = (2m\varepsilon_k)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_k$, получим

$$dn_\varepsilon = n \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \varepsilon_k^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_k. \quad (2.17)$$

Зная распределения молекул по скоростям и энергиям, можно найти целый ряд средних величин, характеризующих молекулы.

Найдем *среднюю скорость*. Разобьем весь интервал возможных скоростей $0 \rightarrow \infty$ на элементарные интервалы dv . Пусть число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах одного из таких интервалов, равно dn_v . Так как dv — элементарный интервал, то можно считать, что все скорости, принадлежащие этому интервалу, одинаковы и равны v .

Проинтегрировав $v dn_v$ по v от нуля до бесконечности и разделив найденную сумму на полное число молекул n , найдем $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v dn_v}{n}. \quad (2.18)$$

Подставив (2.16) в (2.18), получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (2.19)$$

где k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

m — масса молекулы;

R – универсальная газовая постоянная;

μ – масса моля.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул равна

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_k dn_\varepsilon}{n}.$$

Подставив в это выражение dn_ε по (2.17), получим

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (2.20)$$

Вводится также *средняя квадратичная скорость*, равная корню квадратному из среднего квадрата скоростей молекул:

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

Найдем $\langle v^2 \rangle$, воспользовавшись (2.20):

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

откуда

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.21)$$

Опыт Штерна. В заключение рассмотрим один из опытов по определению скоростей газовых молекул и экспериментальной проверке распределения Максвелла. Рассмотрим *опыт Штерна* (Германия, 1920 г.).

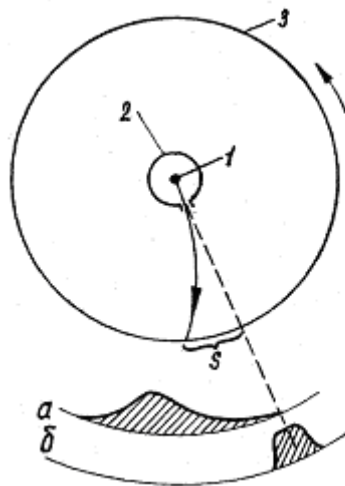


Рис. 2.5

Вдоль оси двух коаксиальных цилиндров (рис. 2.5) натягивается нагреваемая током платиновая нить 1. Нить покрывается слоем серебра. Внутренний цилиндр 2 имеет узкую щель, параллельную нити. В приборе создается вакуум. При пропускании тока через нить атомы серебра испаряются из нити и летят по всем направлениям. Оба цилиндра приводятся во вращение с одной и той же угловой скоростью ω ; после опыта изучается след, оставаемый на внутренней поверхности внешнего цилиндра 3 пучком испарившихся атомов (опыт проводится столь долго, что осадок становится заметным). Опыт показывает, что след получается размытым по краям,

неодинаковым по толщине и смещённым по отношению к следу, получаемому в неподвижном приборе (профильные разрезы этих следов показаны на рис. 2.5: b — в неподвижном приборе, a — во вращающемся).

Объяснение. За время, пока атомы проходят расстояние между цилиндрами, прибор успевает повернуться на некоторый угол. Так как разные атомы вследствие различия скоростей затрачивают на этот путь разное время, то смещение их относительно поверхности внешнего цилиндра будет также разным: оно минимально для самых быстрых атомов и максимально для самых медленных. Прибор, таким образом, «сортирует» атомы по скоростям. Сравнивая форму профиля следа с кривой распределения Максвелла, нетрудно подметить их сходство.

Зная угловую скорость вращения цилиндров ω , радиусы внешнего и внутреннего цилиндров R и r , величину смещения s , можно вычислить скорость атомов, имеющих данное смещение. Решив совместно уравнения

$$v = \frac{R - r}{t}, \quad s = \omega R t,$$

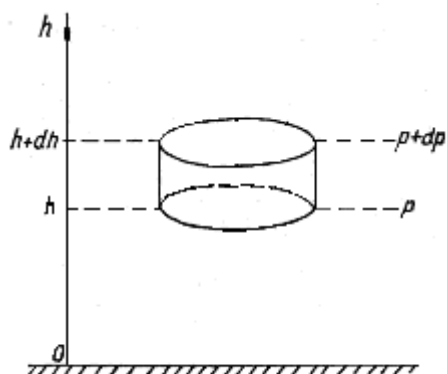
где t — время, затрачиваемое атомом на преодоление расстояния между цилиндрами, получим

$$v = \frac{\omega R (R - r)}{s}. \tag{2.22}$$

2.4. Идеальный газ в однородном поле тяготения. Барометрическая формула

Распределение молекул газа по скоростям определяется только температурой газа и не зависит от того, находится газ во внешнем силовом поле или нет. Распределение же молекул по координатам зависит от того, какие внешние силы действуют на газ.

Пусть идеальный газ находится в равновесном состоянии в однородном поле тяготения Земли (это поле вблизи поверхности Земли, практически однородно). Давление газа на данной высоте обусловлено весом вышележащих слоев газа. Выделим на высоте h цилиндрический слой газа толщиной dh и площадью основания S (рис.



106). Давление на высоте h обозначим через p , на высоте $h+dh$ через $p+dp$.

Известно, что давление, обусловленное столбом жидкости или газа, можно вычислить, зная плотность ρ и высоту столба h :

$$p = \rho g h,$$

где g — модуль ускорения свободного падения, или

$$dp = -\rho g dh. \tag{2.23}$$

Рис. 2.6.

(знак « $-$ » показывает, что с ростом высоты h давление газа p уменьшается).

Из уравнения состояния идеального газа (1.8) найдем плотность газа ρ :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT}. \quad (2.24)$$

Подставив (2.24) в (2.23), разделив переменные p и h , получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh,$$

решение которого при условии, что T и g не зависят от h , имеет вид:

$$\ln p = -\frac{\mu g h}{RT} + \ln C$$

или после потенцирования

$$p = C e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (2.25)$$

Подставив в (2.25) $h = 0$ и обозначив давление на этой высоте через p_0 , найдем C :

$$p_0 = C$$

Таим образом,

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (2.26)$$

Соотношение (2.26) называется *барометрической формулой Лапласа*:

давление идеального газа, находящегося в однородном поле тяготения в состоянии статистического равновесия, убывает с высотой по экспоненциальному закону (рис. 2.7).

Произведем в (2.26) замену

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

где m_0 – масса одной молекулы; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана.

Барометрическая формула после этого приобретает вид:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}, \quad (2.27)$$

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

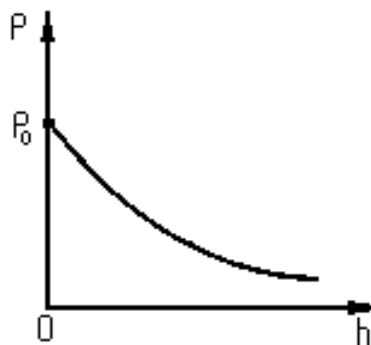


Рис. 2.7

2.5. Распределение Больцмана

Распределение частиц газа по координатам характеризует распределение плотности газа ρ или концентрации частиц n .

Распределение частиц идеального газа по координатам в потенциальном поле сил после установления в газе статистического равновесия называется распределением Больцмана.

Для газа, находящегося в однородном поле тяготения, это распределение имеет вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (2.28)$$

Уравнение (2.28) получается из барометрической формулы (2.27), если в последней произвести замену:

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

где n и n_0 — соответственно концентрации молекул на высотах h и $h = 0$.

Больцман показал, что частицы любой классической системы, находящейся в термодинамическом (статистическом) равновесии, распределяются в любом потенциальном поле по закону

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\Pi}(x,y,z)}{kT}}, \quad (2.29)$$

где $\varepsilon_{\Pi}(x,y,z)$ — потенциальная энергия частицы в точке с координатами x, y, z ; n — концентрация частиц в этой точке; n_0 — концентрация частиц в точке, где $\varepsilon_{\Pi} = 0$; T — температура системы.

Как видно из (2.29), концентрация частиц максимальна там, где их потенциальная энергия минимальна. С увеличением потенциальной энергии концентрация частиц уменьшается.

Распределение (2.29) устанавливается в результате совместного действия теплового движения и потенциального поля. Благодаря тепловому движению частицы стремятся распределиться по всему пространству равномерно. Чем выше температура, тем равномернее распределяются частицы. В пределе при $T = \infty$ $n = n_0$. Под действием сил поля частицы стремятся расположиться там, где их потенциальная энергия минимальна. Действие поля тем эффективнее, чем больше напряжённость силового поля и чем ниже температура газа. В другом предельном случае, когда $T = 0$ (отсутствие теплового движения) $n = 0$, т. е. все частицы должны занять состояние с минимальной потенциальной энергией (в случае поля тяготения Земли молекулы собрались бы на поверхности Земли).

Формулы, описывающие распределение частиц по скоростям и координатам, можно объединить. Комбинируя формулы (2.16) и (2.29), можно получить выражение для числа частиц в единице объёма, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, а значения потенциальной энергии — в интервале от ε_{Π} до $\varepsilon_{\Pi} + d\varepsilon_{\Pi}$:

$$dn_{v, \varepsilon_{\Pi}} = 4\pi n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_{\kappa} + \varepsilon_{\Pi}}{kT}} v^2 dv, \quad (2.30)$$

где $\varepsilon_{\kappa} + \varepsilon_{\Pi}$ — полная механическая энергия одной частицы. Выражение (2.30) — закон Максвелла-Больцмана.

Распределение по высоте броуновских частиц (взвешенные в жидкости очень мелкие твердые частицы, совершающие тепловое движение) было использовано Перреном (Франция) для определения постоянной Авогадро. Полученные Перреном значения числа Авогадро лежали в пределах от $6,5 \cdot 10^{23}$ до $7,2 \cdot 10^{23}$ 1/моль, что достаточно хорошо согласуется с полученным более точными методами значением

$6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Это доказывает применимость к броуновским частицам распределения Больцмана.

3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

3.1. Длина свободного пробега молекул газа

Молекулы газа, участвуя в хаотическом тепловом движении, непрерывно сталкиваются между собой и изменяют направление своего движения.

Наименьшее расстояние d , на которое сближаются центры двух молекул при столкновении, называется эффективным диаметром молекулы.

Площадь круга радиусом d называется эффективным сечением молекулы:

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

За время между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется равномерно и прямолинейно, проходя при этом путь λ , называемый *длиной свободного пробега молекулы*. Длина свободного пробега – случайная величина. Поэтому вводится *средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$* .

$\langle \lambda \rangle$ – это среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, численно равен модулю средней скорости $\langle v \rangle$. Если среднее число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени, равно $\langle z \rangle$, то средняя длина свободного пробега равна

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}. \quad (3.1)$$

Получим выражение для средней длины свободного пробега $\langle \lambda \rangle$. Для этого подсчитаем $\langle z \rangle$, сделав следующие упрощающие предположения: а) молекулы – упругие шарики диаметром d ; б) все молекулы неподвижны, кроме рассматриваемой, которая движется со скоростью $\langle v \rangle$. Вследствие непрерывных столкновений рассматриваемая молекула движется по некоторой ломаной линии. При этом за единицу времени она столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра диаметром $2d$ и длиной $\langle v \rangle$. Траектория движения рассматриваемой молекулы является осевой линией цилиндра. Число $\langle z \rangle$ найдем, умножив объем этого цилиндра $\pi d^2 \langle v \rangle$ на концентрацию молекул n : $\langle z \rangle = \pi d^2 n \langle v \rangle$. Можно показать, что с учетом движения всех молекул $\langle z \rangle$ увеличится в $\sqrt{2}$ раз: $\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle$. Подставив полученное выражение для $\langle z \rangle$ в (3.1), найдем $\langle \lambda \rangle$:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (3.2)$$

Так как $n = \frac{p}{kT}$, то (3.2) можно записать в виде

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (3.3)$$

Проанализируем полученное соотношение для случая различных изопроцессов.

При изохорическом процессе $p/T = \text{const}$. Как будет показано позднее, эффективный диаметр молекул с повышением температуры уменьшается. Следовательно, при изохорическом нагревании $\langle \lambda \rangle$ увеличивается.

При изотермическом процессе T и d не изменяются, следовательно, $\langle \lambda \rangle \sim 1/p$. При изотермическом уменьшении давления средняя длина свободного пробега увеличивается. При некотором давлении $\langle \lambda \rangle$ может оказаться равной или даже больше линейных размеров сосуда.

Область давлений, при которых длина свободного пробега равна или превышает размеры сосуда, в котором находится газ, характеризует состояние газа, называемое *вакуумом*.

В состоянии вакуума между молекулами газа практически отсутствуют столкновения. В этом состоянии некоторые свойства газа изменяются: в газе отсутствует конвекция, внутреннее трение, изменяется характер теплопроводности и т. д.

3.2. Диффузия, внутреннее трение, теплопроводность

В отсутствие равновесия в газе всегда имеется пространственная неоднородность тех или иных параметров, на пример давления, температуры, плотности. Если такой газ предоставить самому себе, то тепловое движение молекул постепенно выравнивает все эти неоднородности и газ придет в состояние термодинамического равновесия. Процессы выравнивания сопровождаются направленным переносом ряда физических величин и поэтому называются *явлениями переноса*.

К явлениям переноса в газах *относятся диффузия, внутреннее трение, (вязкость), теплопроводность*.

Диффузией в газе называют процесс перемешивания молекул, сопровождающийся переносом массы из мест с большей концентрацией данных молекул в места с меньшей их концентрацией.

Различают *взаимную диффузию* и *самодиффузию*.

Взаимная диффузия – перемешивание газов, входящих в газовую смесь.

Самодиффузия – диффузия молекул некоторого газа в среде молекул этого же газа.

Например, диффузия радиоактивных молекул атомов некоторого вещества в среде нерадиоактивных атомов этого же вещества.

Внутреннее трение (вязкость) в газе – взаимодействие между слоями газа, движущимися с различными скоростями.

Это явление сопровождается переносом импульса направленного движения молекул из более быстрых слоев в более медленные. В результате этого переноса между соприкасающимися слоями возникают силы внутреннего трения, тормозящие движение быстрого слоя и ускоряющие движение медленного.

Теплопроводность – процесс выравнивания температуры газа, сопровождающийся направленным переносом тепловой энергии из более нагретых слоев в менее нагретые.

Все явления переноса с математической точки зрения описываются одним и тем же уравнением.

Обозначим через A скалярную физическую величину, определяющую перенос. Пусть r – направление быстрейшего возрастания величины A . Тогда за время dt через площадку dS_{\perp} , перпендикулярную этому направлению, будет перенесена физическая величина dB , например, количество тепла dQ или масса dM , тем большая, чем больше dS_{\perp} , dt и градиент величины A , в том месте, где находится площадка dS_{\perp} (рис. 3.1):

$$dB = -\alpha \frac{dA}{dr} dS_{\perp} dt. \quad (3.4)$$

Здесь α – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом переноса*;



Рис. 3.1

dA/dr – проекция градиента A на направление r .

Знак « \leftarrow » означает, что направление переноса величины B и направление возрастания A противоположны.

В процессе диффузии переносится масса, изменяющейся величиной является плотность диффундирующего газа ρ .

Согласно (3.4) *уравнение диффузии* запишется так:

$$dM = -D \frac{d\rho}{dr} dS_{\perp} dt, \quad (3.5)$$

где D – *коэффициент диффузии*.

Уравнение (3.5) носит название *уравнения Фика*.

В процессе внутреннего трения переносится импульс направленного движения молекул; изменяющейся величиной является скорость направленного движения u :

$$dp = -\eta \frac{du}{dr} dS_{\perp} dt, \quad (3.6)$$

где η – *вязкость*.

Уравнение (3.6) называется *уравнением Ньютона*.

В процессе теплопроводности переносится количество тепла; изменяющейся величиной является температура T :

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dr} dS_{\perp} dt, \quad (3.7)$$

где χ – *коэффициент теплопроводности*.

Уравнения (3.5) – (3.7) дифференциальные. Интегральные уравнения в общем случае сложны. Наиболее просто они выглядят, если:

– имеющееся неравномерное распределение физических величин, определяющих перенос, не зависит от времени, (диффузия, вязкость, теплопроводность в этом случае называются *стационарными*);

– физические величины, определяющие перенос, изменяются вдоль направления r по линейному закону, а в направлениях, перпендикулярных к r , эти величины не изменяются. В этих случаях интегральные уравнения выглядят так:

$$M = -D \frac{\Delta\rho}{\Delta r} S_{\perp} \Delta t, \quad p = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta r} S_{\perp} \Delta t, \quad Q = -\frac{\Delta T}{\Delta r} S_{\perp} \Delta t, \quad (3.8)$$

где $\frac{\Delta \rho}{\Delta r}$, $\frac{\Delta u}{\Delta r}$, $\frac{\Delta T}{\Delta r}$ – проекции на направление r градиентов, выраженные через конечные разности; S_{\perp} – площадь плоской поверхности, перпендикулярной направлению r ; Δt – конечный промежуток времени.

Используя представления молекулярно-кинетической теории газа, можно найти связь коэффициентов переноса с величинами, характеризующими движение молекул газа. Так коэффициент диффузии D

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (3.9)$$

Соответствующий расчет показывает, что вязкость идеального газа равна

$$\eta = D \rho = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho, \quad (3.10)$$

где ρ – плотность газа.

Теплопроводность идеального газа равна

$$\chi = \eta c_v = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho c_v, \quad (3.11)$$

где c_v – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Рассмотрим, как зависят D , η , χ в идеальных газах от параметров, в частности от давления.

Ранее мы получили, что средняя скорость теплового движения

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}},$$

средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n},$$

плотность

$$\rho = \frac{\pi \mu}{RT}$$

(из уравнения Менделеева-Клапейрона).

Ниже будет показано, что удельная теплоемкость

$$c_v = \frac{iR}{2\mu}.$$

Таким образом, $\langle v \rangle$ и $\langle c_v \rangle$ от давления не зависят, а $\langle \lambda \rangle \sim 1/p$ и $\rho \sim p$. В табл. 1 указано, как коэффициенты переноса зависят от давления. То, что вязкость и теплопроводность не зависят от давления, объясняется просто. Чем выше при данной температуре давление газа, тем больше его плотность и, следовательно, тем большее число молекул участвует в переносе импульса и энергии. Но каждая молекула при этом переносит присущие ей импульс и энергию на соответственно меньшее расстояние. В результате оба эффекта компенсируют друг друга.

Следует отметить, что рассмотренная теория явлений переноса является приближенной. В теории не учтены силы межмолекулярного взаимодействия, тройные и более сложные столкновения молекул; предполагалось, что распределение молекул по скоростям соответствует равновесному, максвелловскому, несмотря на неоднородность газа. Удовлетворительное согласие значений коэффициентов переноса

са, полученных экспериментально, с вычисленными теоретически наблюдается лишь при небольших градиентах величин, определяющих перенос, и в не слишком плотных и разреженных газах.

Таблица 1

Коэффициент	$f(p)$
$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$	$\sim 1/p$
$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho$	не зависит
$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho c_v$	не зависит

В заключении остановимся на одном широко используемом в физике понятии – *плотности потока*. Обратимся снова к явлению теплопроводности. В математической теории теплопроводности распространение тепла рассматривается подобно течению жидкости, что позволяет ввести вектор \mathbf{J} , называемый *вектором плотности потока тепла*. По определению

вектором плотности потока тепла называется вектор, совпадающий по направлению с направлением распространения тепла и численно равный количеству тепла, проходящему в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к направлению потока тепла.

Выразим уравнение теплопроводности через плотность потока. Согласно определению модуль вектора \mathbf{J}

$$J = d^2Q / dS_{\perp} dt.$$

Тогда, как следует из уравнения (3.7),

$$J = -\chi \frac{dT}{dr}.$$

Точно также в теории диффузии вводится понятие *диффузионного потока* Γ .

Диффузионным потоком Γ называется количество молекул рассматриваемого типа, проходящих при диффузии через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту концентрации, в единицу времени.

4. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. Работа и теплообмен. Первое начало термодинамики

При контакте термодинамической системы с окружающими телами происходит обмен энергией. Возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних макроскопических параметров системы и без изменения этих параметров.

*Передача энергии от системы к внешним телам с изменением внешних макроскопических параметров называется **работой**.*

Передача энергии от системы к внешним телам без изменения внешних параметров, но связанная с изменением нового термодинамического параметра (энтропии), называется теплообменом (теплопередачей).

Затрачиваемая работа A может пойти на увеличение любого вида энергии, тогда как количество теплоты Q (мера переданной энергии при теплообмене) непосредственно может пойти только на увеличение *внутренней энергии* системы. Работа и количество теплоты имеют размерности энергии, но они не являются видами энергии, а представляют собой два способа передачи энергии.

Принято считать работу A положительной, если она совершается системой над внешними телами, а количество теплоты Q величина положительная, если энергия передается системе.

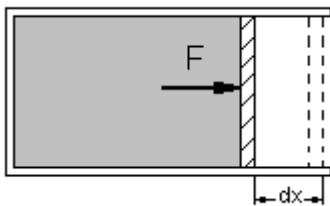
Особый интерес представляет *работа расширения* – работа, совершаемая системой против сил внешнего давления и обусловленная изменением объема системы. *Элементарная работа*, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема системы dV , равна

$$\delta A = p dV. \quad (4.1)$$

где p – давление газа в сосуде.

Формулу (4.1) легко обосновать. Рассмотрим расширение газа в цилиндре с поршнем; поршень движется в цилиндре без трения (рис. 4.1).

$$\delta A = F dx = p S dx = p dV.$$



Здесь p – давление газа в сосуде, равное внешнему давлению p_0 ; S – площадь поршня. Величина δA (точно также, как и элементарное количество теплоты δQ) бесконечно мала, но не является полным дифференциалом, т.к. A задается не начальным и конечным состояниями системы. Рис. 4.1

$\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1$, а определяется процессом, совершаемым системой.

Закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы, называется *первым началом термодинамики*. Он может быть записан в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{или} \quad \delta Q = dU + p dV. \quad (4.2)$$

Здесь dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы; величина dU является полным дифференциалом, поскольку U – параметр состояния системы (см. п. 4.2.).

Формулировка первого начала термодинамики:

Количество теплоты, подведенное к системе, затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

Из первого начала термодинамики следует, что если система совершает термодинамический цикл, т.е. возвращается в исходное состояние, то полное количество тепла, сообщенное системе на протяжении цикла $\Delta Q = \oint \delta Q$, равно совершенной ею

работе, $\Delta A = \oint \delta A$, поскольку в цикле внутренняя энергия, являющаяся параметром состояния, не изменяется: $\oint dU = 0$. Итак, для циклов (круговых процессов) справедливо равенство $\Delta Q = \Delta A$. Приведенная формулировка первого начала равносильна утверждению о невозможности *вечного двигателя первого рода*, т.е. двигателя, который совершал бы работу сколь угодно долго, не потребляя энергию извне.

4.2. Внутренняя энергия идеального газа

Энергия, связанная с внутренними движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, называется *внутренней энергией* системы. К внутренней энергии не относится кинетическая и потенциальная энергия системы, как целого. Молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой на расстоянии. При изменении состояния идеального газа изменяется только энергия хаотического (теплого) движения его молекул. Поэтому *под внутренней энергией идеального газа понимают энергию хаотического движения его молекул.*

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно вычислить, зная *число степеней свободы*.

Число степеней свободы материального объекта называется число независимых движений, благодаря которым объект обладает энергией или, что то же самое, число независимых координат, которое необходимо задать, чтобы однозначно определить положение этого объекта в пространстве.

Рассмотрим примеры:

1. Материальная точка обладает тремя степенями свободы, поскольку ее положение определяется тремя координатами: x , y , z . В модели идеального газа атом принимается за материальную точку, следовательно, атомам одноатомного газа можно приписывать три степени свободы, соответствующие трем независимым движениям вдоль осей x , y , z .

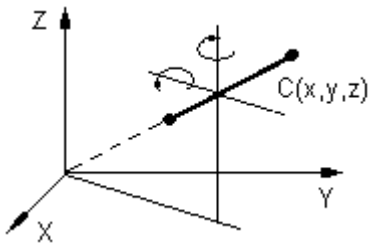
2. Две материальные точки, находящиеся на неизменном расстоянии l друг от друга, имеют пять степеней свободы, поскольку шесть координат, с помощью которых можно задать положение обеих точек, связаны уравнением $l = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$. Жесткие молекулы двухатомного газа также обладают пятью степенями свободы, из которых три – поступательные и две – вращательные (соответствуют различному вращению молекулы вокруг двух взаимно перпендикулярных осей (рис. 4.2)).

3. Три или более жестко связанные точки можно уподобить абсолютно твердому телу. Такое тело имеет шесть степеней свободы. Этими степенями свободы могут быть три координаты, задающие положение центра масс тела и три угла, определяющие ориентацию тела относительно осей координат. Поэтому трех- и многоатомной жесткой молекуле приписывается шесть степеней свободы – три поступательные и три вращательные. Максвеллом была доказана теорема о равно мерном распределении энергии хаотического движения по степеням свободы:

на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем энергия хаотического движения $kT/2$.

Средняя энергия хаотического теплового движения одной молекулы равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (4.3)$$



где i – сумма числа поступательных и числа вращательных степеней свободы.

Внутренняя энергия одного моля идеального газа равна произведению средней энергии одной молекулы $\langle \varepsilon \rangle$ на число Авогадро N_0 :

$$U_\mu = \langle \varepsilon \rangle N_0 = \frac{i}{2} kTN_0 = \frac{i}{2} RT. \quad (4.4)$$

Внутренняя энергия произвольной массы идеального газа равна

$$U = \frac{m}{\mu} U_\mu = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT, \quad (4.5)$$

где m – масса газа;

μ – молярная масса газа.

Как видно из (4.5), внутренняя энергия зависит только от температуры газа и не зависит от его объема.

4.3. Теплоемкость газа

Теплоемкость – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением температуры этой системы.

Различают полную, молярную и удельную теплоемкости.

Полная теплоемкость C – это скалярная физическая величина, численно равная количеству тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на единицу.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (4.6)$$

Молярная теплоемкость C_μ – это скалярная физическая величина, численно равная количеству тепла, которое необходимо сообщить одному молю вещества, чтобы повысить ее температуру на единицу.

$$C_\mu = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (4.7)$$

Удельная теплоемкость $C_{уд.}$ – это скалярная физическая величина, численно равная количеству тепла, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить ее температуру на единицу.

$$C_{уд.} = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (4.8)$$

Сопоставляя (4.7) и (4.8), получим

$$C_\mu = \mu C_{уд.} \quad (4.9)$$

Теплоемкость зависит от характера процесса, при котором система получает тепло. В связи с этим различают теплоемкость при постоянном объеме C_ν , постоянном давлении C_p и т.п.

Найдем молярную теплоемкость идеального газа при постоянном объеме. При изохорическом нагревании все тепло, сообщенное газу, идет на увеличение его внутренней энергии (см. п. 4.1). Тогда

$$\delta Q = dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT.$$

Следовательно,

$$(C_{\mu})_v = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{i}{2} R. \tag{4.10}$$

Молярную теплоемкость при постоянном давлении можно определить из уравнения Р. Майера:

$$(C_{\mu})_p = (C_{\mu})_v + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \tag{4.11}$$

Таким образом, по теории Максвелла молярная теплоемкость газа не зависит от термодинамических параметров, в частности от температуры и должна составлять:

для одноатомного газа $(C_{\mu})_v = \frac{3}{2} R, \quad (C_{\mu})_p = \frac{5}{2} R.,$

для двухатомного газа $(C_{\mu})_v = \frac{5}{2} R, \quad (C_{\mu})_p = \frac{7}{2} R.,$

для трех- и многоатомного газа $(C_{\mu})_v = 3R.$

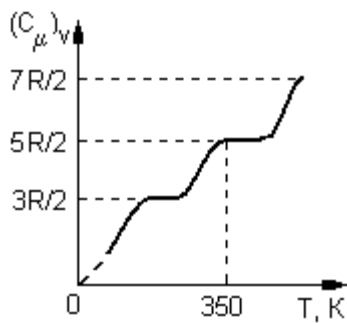


Рис. 4.3.

Опыт не подтверждает этих выводов. На рис. 4.3. приведена экспериментальная кривая зависимости $(C_{\mu})_v$ от температуры для водорода (H_2). Как видно из рисунка, в пределах одних температурных интервалов $(C_{\mu})_v$ не зависит от T , в пределах других – зависит. Такой ход теплоемкости обусловлен тем, что при низких температурах двухатомные молекулы водорода движутся только поступательно ($i = 3$), при средних они начинают вращаться ($i = 5$) и только при высоких температурах участвуют во всех видах теплового движения ($i = 7$). Объяснение этому факту дает квантовая

теория теплоемкости.

4.4. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Рассмотрим применение первого начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе. Будем полагать, что при всех изопроцессах масса газа не меняется и, что все рассматриваемые процессы протекают равновесно.

1. Изохорический (изохорный) процесс. Изохорический процесс – процесс, протекающий при неизменном объеме:

$$V = const, \quad dV = 0.$$

Первое начало термодинамики для этого процесса

$$\delta Q = dU, \tag{4.12}$$

Обмен энергией между газом и внешней средой при изохорическом процессе происходит только в форме теплопередачи.

При изохорическом процессе подводимое к газу тепло затрачивается на изменение внутренней энергии газа. Работа расширения равна нулю.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме согласно (4.10) равна

$$(C_{\mu})_V = \frac{i}{2} R. \quad (4.13)$$

2. Изобарический (изобарный) процесс. При изобарическом процессе $p = const$.

Первое начало термодинамики для этого процесса

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (4.14)$$

Обмен энергией при изобарическом процессе происходит и в форме работы, и в форме теплопередачи.

Подводимое к газу тепло затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на совершение им работы.

Молярная теплоемкость при постоянном давлении согласно (4.11) равна

$$(C_{\mu})_P = \frac{i+2}{2} R. \quad (4.15)$$

Работа расширения газа при изобарическом процессе

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1). \quad (4.16)$$

Из (4.16) выразим R: $R = \frac{A_{12}}{\nu(T_2 - T_1)}$. Следовательно,

универсальная газовая постоянная численно равна работе, совершаемой одним молем газа при изобарическом нагревании его на один кельвин.

3. Изотермический процесс. При изотермическом процессе

$$T = const, \quad dT = 0.$$

Первое начало термодинамики для изотермического процесса

$$\delta Q = pdV. \quad (4.17)$$

Подводимое к газу тепло при изотермическом процессе затрачивается только на совершение работы.

Теплоемкость газа при $T = const$ равна

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \pm\infty, \quad (4.18)$$

т.е. сообщение газу тепла не приводит к повышению температуры.

Работа расширения газа при изотермическом изменении объема равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.19)$$

Выражение (4.19) для A_{12} получено с учетом того, что $p = \frac{\nu RT}{V}$.

4.5. Адиабатический процесс.

Адиабатический процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой:

$$\delta Q = 0.$$

Условия осуществления равновесного адиабатического процесса — идеальная тепловая изоляция системы и бесконечно малая скорость протекания.

Выведем уравнение адиабатического процесса. По первому началу термодинамики

$$0 = dU + pdV. \tag{4.20}$$

Согласно (4.5) и (4.10) $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{\mu} (C_{\mu})_v dT.$

Из уравнения состояния идеального газа $p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}.$ Подставим выражения для dU и p в (4.20) и после сокращения на $\frac{m}{\mu}$ имеем:

$$(C_{\mu})_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Преобразуем это выражение следующим образом:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{(C_{\mu})_v} \frac{dV}{V} = 0.$$

Проинтегрируем:

$$\ln T + \frac{R}{(C_{\mu})_v} \ln V = const.$$

Преобразуем $\frac{R}{(C_{\mu})_v}:$ $\frac{R}{(C_{\mu})_v} = \frac{(C_{\mu})_p - (C_{\mu})_v}{(C_{\mu})_v} = \gamma - 1,$ где $\gamma = \frac{(C_{\mu})_p}{(C_{\mu})_v}.$

После потенцирования получим

$$TV^{\gamma-1} = const.. \tag{4.21}$$

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, уравнение адиабаты можно получить в переменных p и V или p и $T.$ Действительно, подставив в (4.21)

$T = \frac{\mu}{m} \frac{pV}{R},$ получим

$$pV^{\gamma} = const_1. \tag{4.22}$$

Уравнение (4.22) называется *уравнением Пуассона.* Для идеального газа показатель адиабаты $\gamma = \frac{(C_{\mu})_p}{(C_{\mu})_v} = \frac{i+2}{i} > 1.$ График адиабатического процесса приведен на рис. 4.4 (для сравнения на этом же рисунке приведена изотерма).

Вычислим работу при расширении идеального газа. Из (4.20) элементарная работа $\delta A = pdV = -dU.$ Тогда

$$A_{12} = -\Delta U = -(U_2 - U_1) = \nu \frac{i}{2} R (T_1 - T_2). \tag{4.23}$$

Если $A_{12} > 0$ (газ расширяется), то температура газа понижается. Преобразуем выражение

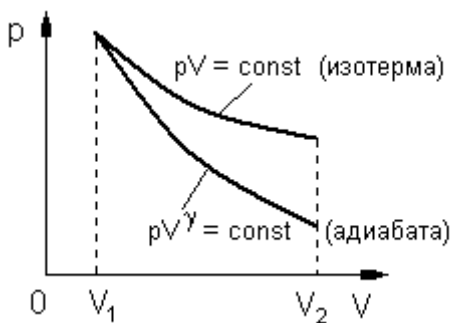


Рис. 4.4.

(4.23). Учтем, что $\gamma = \frac{i=2}{i} = 1 + \frac{2}{i}$, откуда $\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1}$. Подставим это выражение в

(4.23) и учтем, что $\nu RT = pV$. Получим

$$A_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (4.24)$$

Ниже будет показано, что при адиабатическом процессе сохраняется термодинамическая функция, называемая *энтропией* S . Поэтому равновесный (обратимый) адиабатический процесс называется *изоэнтропийным процессом*.

4.6. Обратимые и необратимые термодинамические процессы

Рассмотрим понятия обратимого и необратимого процессов с термодинамической точки зрения.

Обратимый термодинамический процесс – это такой равновесный процесс, который допускает возможность возвращения системы в первоначальное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе без каких-либо изменений в окружающих систему телах.

Равновесность – важнейший признак обратимого процесса. Обратимый процесс – это процесс, протекающий бесконечно медленно в отсутствие (в пределе) разности давлений и температур между системой и окружающими ее телами. При обратимом процессе всегда совершается максимальная работа.

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

Строго говоря, обратимых термодинамических процессов в природе не существует. Все без исключения процессы необратимы. Приближением к обратимым термодинамическим процессам могут служить изопроцессы с идеальным газом.

Рассмотрим некоторые примеры необратимых процессов. Пусть, например, изолированная система состоит из двух тел, температура которых в начальный момент неодинакова. В такой системе будет наблюдаться процесс теплопередачи, приводящий к выравниванию температуры. Однако в изолированной системе невозможен процесс, в результате которого температура одного из одинаково нагретых тел стала бы больше или меньше другого.

Рассмотрим еще один пример. Допустим, что в одной из половин разделенного перегородкой сосуда имеется газ, а в другой половине – вакуум. Если убрать перегородку, газ распространится на весь сосуд. Обратный процесс, в результате которого газ самопроизвольно собрался бы в одной из половин сосуда, не возможен. Газ можно вернуть в исходное состояние, передвигая одну из стенок сосуда как поршень. При этом необходимо совершить работу для его сжатия $\Delta A'$. Поскольку при сжатии газ нагревается, то, чтобы сохранить его первоначальную температуру, требуется отвести от него некоторое количество теплоты $\Delta Q' = \Delta A'$, т.е. увеличить энергию теплового движения окружающих тел. Анализ необратимых процессов показывает, что для них характерны неравновесность и односторонняя направленность: эти процессы всегда протекают в направлении из менее вероятных в более вероятные состояния, стремясь к состоянию термодинамического равновесия. В

этом направлении необратимые процессы развиваются самопроизвольно, в обратном направлении они могут протекать только в сопровождении процессов, оставляющих в окружающей систему тела изменения.

4.7. Микро- и макросостояния. Термодинамическая вероятность

Из сказанного выше следует, что для того, чтобы определить, какие процессы могут протекать в изолированной термодинамической системе, нужно знать вероятность различных состояний этой системы. Величина, которая служит для характеристики вероятности состояний, получила название *энтропии*. Эта величина является подобно внутренней энергии, функцией состояния системы. Чтобы дать определение энтропии, нужно ввести понятия микро- и макросостояний термодинамической системы.

Микросостояние связано с заданием координат и скоростей всех частиц системы. Однако, если каждое микросостояние будет задаваться точными значениями координат и скоростей всех частиц, то число микросостояний, приводящих к данному макросостоянию (т.е. состоянию, определяемому термодинамическими параметрами), будет бесконечно большим. Чтобы число микросостояний было конечным, необходимо внести некоторую неопределенность в указание координат и скоростей частиц. Это можно реализовать с помощью понятий фазового пространства и фазовых ячеек.

Фазовое пространство, занимаемое макроскопической системой, – это мысленное шестимерное пространство, по осям которого (x, y, z, p_x, p_y, p_z), откладываются координаты и проекции импульсов частиц системы.

Фазовая ячейка – это часть фазового пространства, т.е. некоторый малый интервал значений координат и проекций импульса.

Объем фазовой ячейки равен

$$\Delta\Gamma = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z.$$

Разобьем фазовое пространство, занимаемое системой на фазовые ячейки (размеры фазовых ячеек в классической статистике могут быть какими угодно). Каждой частице присвоим свой номер. Новое микросостояние возникает только тогда, когда какая-либо частица переходит в новую ячейку или две частицы из разных ячеек меняются местами. Дадим определение микросостояния системы:

Состояние, определяемое тем, сколько частиц находится в каждой фазовой ячейке и какие именно, называется микросостоянием или микрораспределением этих частиц.

С макроскопической точки зрения состояние системы определяется только тем, сколько частиц находится в каждой из ячеек, а какие именно – не имеет значения.

Состояние, определяемое тем, сколько частиц находится в каждой из фазовых ячеек (без учета их нумерации) называется макросостоянием или макрораспределением.

Из приведенного определения видно, что макросостояние системы изменяется, если изменяется число частиц в отдельных ячейках. Перестановка же частиц между ячейками приводит к изменению микросостояний без изменения макросостояния.

Таким образом, одно и то же макросостояние может быть реализовано с помощью разных микросостояний.

Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние системы, называется **термодинамической вероятностью** макросостояния W .

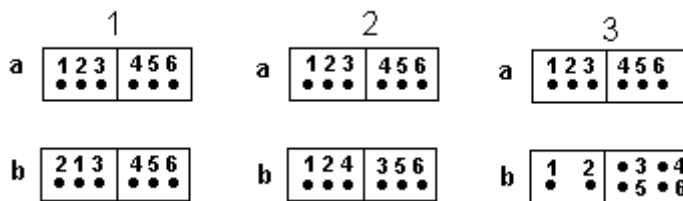


Рис. 4.5

На рис. 4.5 изображены некоторые из возможных микро- и макросостояний для случая двух фазовых ячеек и шести частиц. Состояния 1– a,b обозначают одинаковые макро- и микросостояния (поменялись местами частицы 1 и 2 в левой ячейке); 2 – a,b – одинаковые макро-, но различные микросостояния (поменялись местами частицы 3 и 4); 3 – a,b – различные макро- и микросостояния.

Термодинамическая вероятность макросостояния может быть рассчитана разными методами. Рассмотрим метод Больцмана. Пусть фазовое пространство разбито на n ячеек. Допустим, что нас интересует макросостояние некоторой системы из N частиц, при котором в каждой i – ой ячейке находится N_i частиц. Термодинамическая вероятность такого макросостояния можно найти, подсчитав число всех возможных перестановок частиц между ячейками. Число возможных парных перестановок всех N частиц по теории сочетаний равно $N!$ ($N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$). Из этого числа перестановок нужно исключить перестановки внутри каждой i – ой ячейки – $N_i!$.

Таким образом, термодинамическая вероятность интересующего нас макросостояния равна

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}. \tag{4.25}$$

В качестве примера найдем термодинамическую вероятность двух различных макросостояний системы из шести частиц: первое состояние – все частицы находятся только в одной из двух ячеек; второе состояние – частицы равномерно распределены по ячейкам. Учтем, что по определению $0! = 1$.

$$W_1 = \frac{6!}{6!0!} = 1, \quad W_2 = \frac{6!}{3!3!}.$$

Из полученных данных видно, что даже в случае небольшого числа частиц термодинамическая вероятность макросостояния, при котором частицы распределены по ячейкам равномерно (аналог равновесного состояния) заметно больше термодинамической вероятности состояния, при котором частицы распределены по ячейкам неравномерно (аналог неравновесного состояния). Из формулы (4.25) также следует, что при равномерном распределении частиц W имеет максимальное значение.

Итак, термодинамическая вероятность позволяет предсказать возможное направление изменения состояния системы при необратимых процессах. В системе вероятней всего будет развиваться процесс, сопровождающийся возрастанием термодинамической вероятности.

Термодинамическая вероятность имеет следующие особенности:

1. W – однозначная функция состояния системы.
2. В равновесном состоянии W максимальна.
3. Если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением W является ее возрастание.
4. W – величина мультипликативная, т.е. W системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна произведению вероятностей состояния этих частей.

4.8. Энтропия. Связь изменения энтропии с приведенной теплотой

Больцман ввел в рассмотрение физическую величину S , называемую энтропией и связанную с термодинамической вероятностью W соотношением

$$S = k \ln W, \tag{4.26}$$

где k – постоянная Больцмана.

Энтропия – скалярная физическая величина, характеризующая макросостояние термодинамической системы и численно равная постоянной Больцмана, умноженной на логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

Соотношение (4.26) имеет фундаментальное значение. Оно связывает термодинамику со статистикой, позволяет рассчитать энтропию статистическими методами.

Так как энтропия непосредственно связана с термодинамической вероятностью, то ее свойства определяются свойствами термодинамической вероятности:

5. S – однозначная функция состояния системы.
6. В равновесном состоянии S максимальна.
7. Если система не находится в равновесии, то наиболее вероятным изменением S является ее возрастание.
8. S – величина аддитивная, т.е. S системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна сумме энтропий состояния этих частей:

$$S = k \ln W = k \ln(W_1 W_2 \dots W_n) = k \ln W_1 + k \ln W_2 + \dots + k \ln W_n = S_1 + S_2 \dots + S_n.$$

9. Энтропия – величина статистическая.

Термодинамическое определение энтропии связано с понятием *приведенной теплоты (приведенного количества тепла)* при обратимом процессе. Для того, чтобы сформулировать это определение, найдем связь между приращением энтропии системы ΔS и количеством сообщенного ей тепла ΔQ . Сделаем это на примере идеального газа. Пусть один моль идеального газа изотермически, следовательно, обратимо расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Термодинамические вероятности и энтропии исходного и конечного состояний газа обозначим соответственно через W_1 и W_2 , S_1 и S_2 . По Больцману

$$S_1 = k \cdot \ln W_1, \quad S_2 = k \cdot \ln W_2.$$

В процессе расширения газа его энтропия получает приращение ΔS :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \tag{4.27}$$

В статистической физике доказывается, что термодинамическая вероятность системы из N частиц, находящихся в объеме V равна

$$W \sim V^N.$$

Тогда выражение (4.27) можно переписать

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} = kN_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.28)$$

где $R = kN_0$ – универсальная газовая постоянная. Найдем $\ln \frac{V_2}{V_1}$, воспользовавшись первым началом термодинамики: $\Delta Q_{\text{обр}} = \Delta U + A_{\text{обр}}$. При изотермическом процессе внутренняя энергия газа не изменяется: $\Delta U = 0$. Следовательно,

$$\Delta Q_{\text{обр}} = A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.29)$$

Выразив давление p из уравнения состояния и подставив его в (4.29), найдем

$$A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

откуда

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{A_{\text{обр}}}{RT} = \frac{\Delta Q_{\text{обр}}}{RT}.$$

Подставив это выражение в (4.28), получим

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (4.30)$$

Если процесс связан с малым обратимым изменением состоянием, то

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (4.31)$$

*Величина, численно равная отношению количества тепла, полученного системой при изотермическом процессе, к температуре процесса, называется **приведенным количеством тепла (приведенной теплотой)**.*

При сообщении системе бесконечно малого количества тепла δQ параметры системы, в том числе температура, изменяются незначительно при обратимых процессах, поэтому соотношение (4.31) справедливо не только для изотермического процесса, но и любого обратимого процесса. Поэтому конечное приращение энтропии при произвольном обратимом процессе равно

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (4.32)$$

где цифры 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояния системы. Можно доказать, что *интегральное выражение для приведенного тепла* $\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. Выражение (4.32) представляет собой *термодинамическое определение энтропии*:

***энтропия** – скалярная физическая величина, характеризующая макросостояние термодинамической системы, приращение которой при обратимом процессе равно количеству приведенного тепла, полученному системой в этом процессе.*

Возможны два метода вычисления энтропии. Первый метод – метод статистики: энтропия вычисляется по термодинамической вероятности. Второй метод – метод термодинамики: приращение энтропии вычисляется с помощью интеграла приведенных теплот (4.32).

Рассмотрим примеры вычисления приращения энтропии для различных изопроцессов.

Изохорический процесс. Для этого процесса $\delta Q = \frac{m}{\mu} i R dT$.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} (C_{\mu})_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.33)$$

Изобарический процесс. Для этого процесса $\delta Q = \frac{m}{\mu} (C_{\mu})_p dT$.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} (C_{\mu})_p \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} (C_{\mu})_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.34)$$

Изотермический процесс. При изотермическом процессе

$$\delta Q = \delta A = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV.$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} \frac{dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.35)$$

Адиабатический процесс. При адиабатическом процессе $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$, следовательно, $S = const$. Равновесный (обратимый) адиабатический процесс – *изэнтропический процесс*.

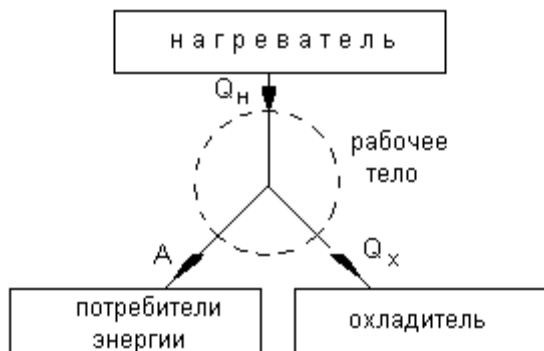
4.9. Второе начало термодинамики

Исторически второе начало термодинамики было открыто и сформулировано в связи с проблемой усовершенствования тепловых машин. Оно явилось обобщением опыта и первоначально носило чисто феноменологический характер. В последующем оно получило более глубокую статистическую трактовку. Формулировок второго начала, как термодинамических, так и статистических, несколько. Рассмотрим некоторые из них.

Термодинамические формулировки. Некоторые из термодинамических формулировок второго начала содержат утверждения о закономерностях превращения

тепла в работу (в тепловых машинах), передачи тепла от одних тел к другим и т.д.

Тепловая машина – устройство, предназначенное для превращения внутренней энергии одних тел в механическую энергию других тел. Во всякой тепловой машине имеется *нагреватель* (источник тепла), *рабочее тело* (пар, газ), *охладитель* (рис. 4.6). Рабочее тело получает от нагревателя некоторое количество тепла ΔQ_H и за счет этого



тепла Рис. 4.6.

совершает работу над телами, с которыми оно взаимодействует. По завершению работы не превратившееся в механическую энергию тепло ΔQ_x передается охладителю и, таким образом, остается неиспользованным. Второе начало термодинамики отвечает на вопросы: можно ли обойтись без охладителя, можно ли внутреннюю энергию рабочего тела полностью превратить в механическую энергию? Согласно второму началу термодинамики – нельзя.

Это утверждается в формулировках У. Томсона, Р. Клаузиуса.

Формулировка Томсона:

невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от какого-то тела некоторого количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу.

Формулировка Р. Клаузиуса:

невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход некоторого количества теплоты от менее нагретого тела к телу более нагретому.

Как следует из приведенных формулировок, указанные в них процессы категорически не запрещены, однако их протекание обязательно должно сопровождаться другими процессами. Так превращение внутренней энергии рабочего тела в механическую работу должно сопровождаться передачей какого-то количества теплоты охладителю; отнятие от менее нагретых тел некоторого количества теплоты (например, от продуктов в бытовом холодильнике) и передача его в более нагретую окружающую атмосферу должно сопровождаться совершением механической работы компрессором для обеспечения циркуляции хладагента.

Используя процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, можно было бы создать вечные двигатели. Поэтому второе начало термодинамики формулируют иногда следующим образом (формулировка В. Оствальда):

невозможен перпетуум-мобиле второго рода, т.е. такое устройство, которое бы превращало тепло в работу полностью.

Второе начало термодинамики часто формулируют как закон возрастания энтропии:

Энтропия как полностью, так и адиабатически замкнутой термодинамической системы возрастает, если в системе развивается необратимый процесс, и остается неизменной, если система находится в равновесии или в ней происходит обратимый процесс:

$$\Delta S \geq 0, \text{ или } dS \geq 0, \quad (4.36)$$

где знак равенства соответствует обратимому процессу, а знак неравенства – необратимому.

В случае изолированной системы $\delta Q_{\text{обр}} = 0$. Из формулы (4.31) для обратимых процессов $dS = 0$, а следовательно, $S = \text{const}$, т.е. в ходе обратимого процесса в изолированной системе энтропия остается постоянной.

Протекание в изолированной системе необратимого процесса сопровождается ростом энтропии (см. п. 4.8.). Поэтому $dS > 0$.

Статистические формулировки. Статистические формулировки второго начала термодинамики утверждают, что этот закон не только не исключает, а наоборот, предусматривает возможность таких самопроизвольных процессов, в ходе которых

система переходит из более вероятных состояний в состояния менее вероятные, т.е. процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии, только такие переходы маловероятны. Рассмотрим некоторые из статистических формулировок.

Наиболее вероятным ходом изменения энтропии полностью или адиабатически замкнутой неравновесной системы является ее возрастание.

Другая формулировка:

Процессы, развивающиеся в замкнутых системах, необратимы в неабсолютном смысле, а в том смысле, что их развитие в прямом направлении происходит с подавляющей вероятностью, а в обратном, хотя и возможно, но весьма маловероятно.

Самопроизвольные процессы, сопровождающиеся небольшим уменьшением энтропии, существуют в природе в виде *флуктуаций*. Флуктуации имеют место в любых системах, как в равновесных, так и неравновесных. В равновесных системах флуктуации – это отклонения от равновесного состояния, возникающие в малых областях системы, например, отклонение от равномерного распределения частиц по объему. Обнаружение флуктуаций на опыте явилось доказательством вероятностного хода изменения энтропии.

4.10. Третье начало термодинамики

Состояние, осуществляемое небольшим числом способов, называется упорядоченным или неслучайным. Состояние, осуществляемое многими способами, называется беспорядочным или случайным. Следовательно, энтропия является мерой степени беспорядка в системе. Это утверждение поясняет смысл соотношения (4.31). Сообщение системе теплоты приводит к усилению хаотического движения молекул и, следовательно, к увеличению степени беспорядка в системе. С уменьшением температуры внутренняя энергия системы уменьшается беспорядок в системе. При абсолютном нуле температуры любое тело, как правило, находится в состоянии, вероятность которого равна единице. Согласно формуле (4.26) энтропия в этом случае равна нулю. Отсюда следует, что

энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (4.37)$$

Это утверждение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

4.11. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно

Цикл Карно – равновесный цикл, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов, чередующихся друг с другом (рис. 4.7).

Ветвь 1-2 – изотермическое расширение при температуре нагревателя. Рабочее тело получает от нагревателя количества теплоты Q_H и совершает работу A_{12} . Ветвь 2-3 – адиабатическое расширение. Рабочее тело совершает работу A_{23} . Температура рабочего тела понижается до температуры охладителя T_x . Ветвь 3-4 – изотермическое сжатие при температуре охладителя T_x . Рабочее тело отдает охладителю количество теплоты Q_x и совершает работу $A_{34} < 0$. Ветвь 4-1 – адиабатическое сжатие. Рабочее

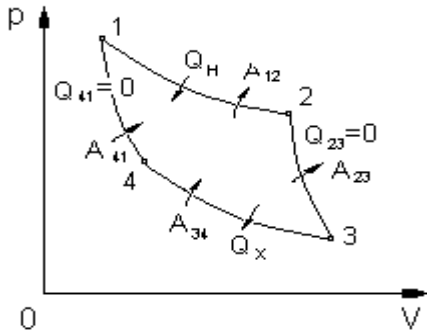


Рис. 4.7.

тело совершает работу $A_{41} < 0$ и возвращается в исходное состояние. Внутренняя энергия рабочего тела принимает первоначальное значение. Следовательно, работу (она складывается из алгебраической суммы работ $A_{12}, A_{23}, A_{34}, A_{41}$) рабочее тело совершает за счет подведенного к нему количества теплоты Q :

$$A = Q, \quad (4.38)$$

где $Q = Q_H - Q_x$.

Коэффициентом полезного действия тепловой машины называется величина, равная отношению работы, совершенной машиной за цикл, к количеству теплоты, полученной ею за этот цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = 1 - \frac{Q_x}{Q_H}. \quad (4.39)$$

Выражение (4.39) справедливо для любой тепловой машины – обратимой и необратимой, работающей как по циклу Карно, так и по любому другому циклу.

Выразим к.п.д. цикла Карно через температуры нагревателя и охладителя. Согласно формуле (4.30) для ветви 1-2

$$Q_H = T_H (S_2 - S_1).$$

На участке 3-4 тело отдает охладителю с температурой T_x количество теплоты Q_x , следовательно,

$$-Q_x = T_x (S_4 - S_3) = T_x (S_1 - S_2).$$

Здесь $S_4 = S_1$ и $S_3 = S_2$, т.к. при адиабатическом процессе (ветви 1-4 и 2-3) изменение энтропии $\Delta S = 0$, следовательно, $S = const$.

Подставив найденные значения Q_H и Q_x в формулу (4.39), придем к равенству

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.40)$$

При выводе формулы (4.40) не делалось никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины. Следовательно, справедлива, *теорема Карно*, утверждающая, что

коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих по циклу Карно в одинаковых условиях (т.е. при одних и тех же температурах нагревателя и охладителя), одинаков и определяется только температурами нагревателя и охладителя.

В термодинамике доказывается, что КПД любой необратимой машины всегда меньше, чем КПД обратимой машины, работающей в тех же условиях. Отсюда следует, что значение КПД, определяемое формулой (4.40) является максимальным.

5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

5.1. Уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса

Разреженные реальные газы при не слишком низких температурах с достаточной степенью точности подчиняются законам идеальных газов. С повышением давления и понижением температуры реальные газы обнаруживают все более заметные отступления от законов идеальных газов.

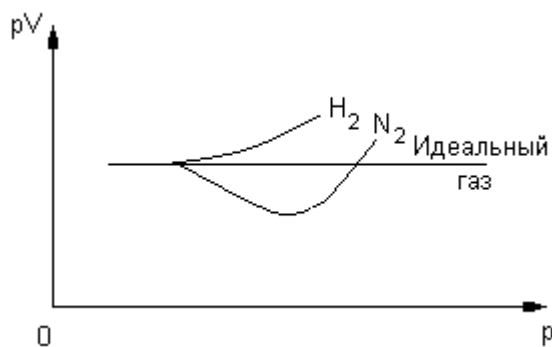


Рис. 5.1.

На рис. 5.1 изображены экспериментальные кривые зависимости произведения pV от p при $T = const$ для водорода и азота; для сравнения приведена теоретическая кривая для идеального газа. Как видно из рисунка, при некотором давлении начинается заметное отклонение от прямой идеального газа (при давлении $p \sim 10^8$ Па отклонение составляет около 100 %).

Молекулярно-кинетическая теория идеального газа не объясняет этой закономерности. Для описания поведения реальных газов было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение было получено путем внесения поправок в уравнение состояния идеального газа (1.7), учитывающие силы межмолекулярного взаимодействия.

Атомы и молекулы вещества – сложные системы движущихся заряженных частиц, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания электрической природы. Эти силы короткодействующие. Они становятся пренебрежимо малыми уже на расстоянии порядка трех-четырех диаметров молекулы. Причем силы отталкивания убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения.

Рассмотрим поправки на силы отталкивания и притяжения.

Поправка на собственный объем молекул (учет сил отталкивания). В уравнении состояния идеального газа для моля (1.7)

$$pV_{\mu} = RT$$

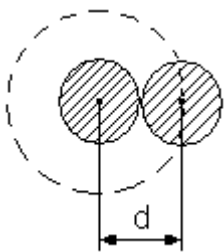


Рис. 5.2.

V_{μ} представляет собой объем сосуда, занятого газом, и в то же время объем пространства, доступный для движения молекул, т.к. молекулы идеального газа не имеют собственного объема. В реальном газе объем, доступный для движения молекул, меньше объема V_{μ} . На величину недоступного объема b . Для подсчета недоступного объема будем полагать, что имеют место только парные столкновения молекул (они более вероятные). Сталкиваясь, две молекулы сближаются на расстояние d , равное эффективному диаметру (рис. 5.2).

Для центров обеих молекул недоступным является объем сферы радиуса d , т.е. объем, превышающий объем одной молекулы в восемь раз (объем

сферы $V_{сф} = \frac{4}{3} \pi d^3$, объем молекулы $V_{мол} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$, откуда $\frac{V_{сф}}{V_{мол}} = 8$. В расчете на одну молекулу, недоступным оказывается объем, равный учетверенному объему одной молекулы. Для всех молекул, содержащихся в моле, недоступным является объем

$$b = 4V_{мол}N_A. \quad (5.1)$$

где N_A – число Авогадро.

Поправка на внутреннее давление (учет сил притяжения). Силы притяжения, действующие между молекулами реального газа, ослабляют силу ударов молекул о стенки сосуда и тем самым уменьшают давление газа на стенки сосуда на некоторую величину p_i . Давление в газе, обусловленное силами межмолекулярного притяжения, называется *внутренним*. Полное давление в газе складывается из давления на газ стенок сосуда p и внутреннего давления p_i :

$$p + p_i$$

Оценим величину давления p_i . Результирующая сила, действующая на молекулу, находящуюся внутри газа, в среднем равна нулю. Результирующая сила, действующая на молекулу вблизи стенки сосуда, направлена внутрь газа. Выделим около стенки сосуда с газом два слоя толщиной, равной радиусу *сферы молекулярного действия* (рис. 5.3):

Сферой молекулярного действия называют сферу радиуса r , где r – расстояние, начиная с которого силами притяжения между молекулами можно пренебречь.

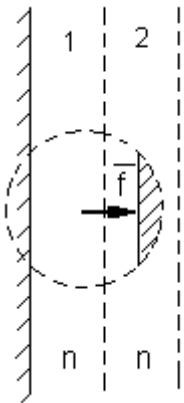


Рис. 5.3.

Внутреннее давление обусловлено притяжением молекул слоя 1 молекулами слоя 2. На произвольную молекулу слоя 1 будут действовать молекулы слоя 2, находящиеся в заштрихованном сегменте сферы молекулярного действия, описанной около молекулы (рис. 5.3). Сила действия f пропорциональна объему сегмента и концентрации молекул. Действие сил, подобных f , испытывают все молекулы слоя 1. Следовательно, сила притяжения слоя 1 к слою 2, а значит, и внутреннее давление p_i пропорционально концентрациям молекул в слоях 1 и 2:

$$p_i \sim n \cdot n \sim n^2.$$

Для моля газа

$$n = \frac{N_A}{V_\mu},$$

где N_A – число Авогадро, V_μ – объем моля газа.

Следовательно, $p_i \sim \frac{N_A^2}{V_\mu^2}$ или, если ввести коэффициент пропорциональности a , то

$$p_i = \frac{a}{V_\mu^2}. \quad (5.2)$$

Таким образом, уравнение состояния реального газа с учетом поправок a и b для одного моля имеет следующий вид:

$$\left[p + \frac{a}{V_\mu^2}\right][V_\mu - b] = RT. \quad (5.3)$$

$$\left[p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right] \left[V - \frac{m}{\mu} b\right] = \frac{m}{\mu} RT. \quad (5.4)$$

Для перехода от (5.3) к (5.4) достаточно произвести замену: $V_\mu = \frac{V}{m/\mu}$.

Уравнение (5.4) более точно, чем уравнение Менделеева-Клапейрона, описывает состояние реальных газов, но и это уравнение – приближенное.

5.2. Теоретические и экспериментальные изотермы реального газа. Фазовые превращения

Рассмотрим теоретические изотермы реального газа, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса (5.3). После приведения уравнения к общему знаменателю и простых математических преобразований получим

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (5.5)$$

Получили уравнение третьей степени относительно объема V . Уравнение (5.5) имеет три корня V_1, V_2, V_3 . Из элементарной алгебры известно, что из этих трех корней либо все три, либо один корень вещественные (имеют физический смысл). На рис. 5.4 изображено семейство теоретических изотерм Ван-дер-Ваальса для некоторых значений температур. При высоких температурах эти изотермы мало отличаются от изотерм идеального газа (гипербол). При более низких температурах на изотермах появляются «завитки», углубляющиеся по мере понижения температуры.

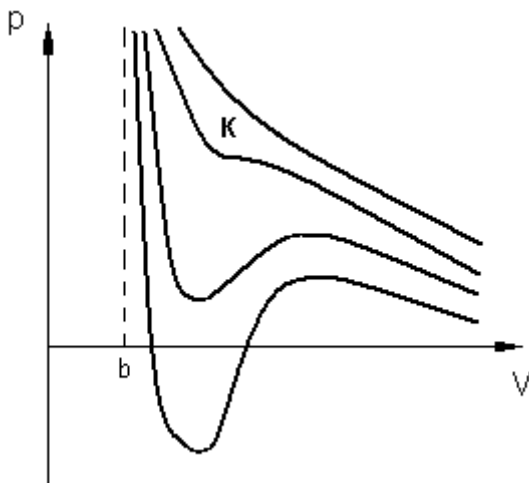


Рис. 5.4.

При повышении температуры максимум и минимум на завитке сближаются и при некоторой температуре сливаются в одну точку перегиба K , называемую *критической точкой*. Точке соответствует состояние вещества, характеризуемое *критическими параметрами* T_k, p_k, V_k . В точке перегиба первая и вторая производные от p по V равны нулю:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (5.6)$$

Из условий (5.6) можно найти связь критических параметров с поправками Ван-дер-Ваальса.

Медленное, почти изотермическое сжатие ненасыщенного пара какого-либо вещества в цилиндре с поршнем позволяет получить опытную изотерму реального газа. Первые опытные изотермы получены Эндрюсом.

Экспериментальная изотерма (рис. 5.5) состоит из трех участков. АВ – переход пара из ненасыщенного состояния в насыщенное. Этот участок изотермы удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса. ВС – конденсация пара. Как видно из диаграммы, конденсация происходит при неизменном давлении p_n , равном давлению насыщенного пара при данной температуре. Вещество в состояниях, описываемых участком ВС, одновременно существует в двух фазах – жидкой

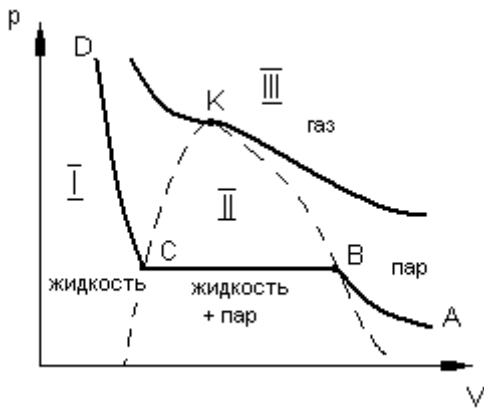


Рис. 5.5.

При повышении температуры горизонтальный участок экспериментальных изотерм сокращается, стягиваясь в критическую точку K при критической температуре (рис. 5.5). Если через крайние точки горизонтальных участков изотерм провести линию (рис. 5.5, пунктир), получится колокообразная кривая. Эта кривая вместе с участком критической изотермы, находящимся слева от критической точки, делит диаграмму p, V на три области: область жидких состояний I, газообразных – II и двухфазных – III.

Критическое состояние вещества – состояние, при котором исчезает различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Оно характеризуется рядом особенностей. В частности, плотности жидкости и ее насыщенного пара одинаковы, исчезает мениск (исчезают силы поверхностного натяжения) и т.д. Вещество при температуре выше критической может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его нельзя перевести в жидкое состояние.

Соблюдая должные предосторожности, можно получить состояния, соответствующие начальным участкам завитка на теоретической изотерме Ван-дер-Ваальса. Эти состояния соответствуют малоустойчивым *метастабильным состояниям* – *пересыщенному пару и перегретой жидкости*.

5.3. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул U_k и потенциальной энергии их взаимодействия $U_{\text{п}}$:

$$U = U_k + U_{\text{п}}. \quad (5.7)$$

Кинетическая энергия молекул, содержащихся в одной молекуле газа, равна

$$U_k = \frac{i}{2} RT = (C_{\mu})_V T, \quad (5.8)$$

где $(C_{\mu})_V$ – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Найдем выражение $U_{\text{п}}$. При расширении реального газа силы притяжения совершают отрицательную работу:

$$\delta A = -p_i dV_{\mu} = -\frac{a}{(V_{\mu})^2} dV_{\mu}, \quad (5.9)$$

где p_i – внутреннее давление.

Работа консервативных сил притяжения равна убыли потенциальной энергии газа

$$-dU_p = \delta A = -\frac{a}{(V_{\mu})^2}. \quad (5.10)$$

Проинтегрируем выражение (5.10):

$$U_p = -\frac{a}{V_\mu} + C.$$

Константу интегрирования C выберем так, чтобы при $(V_\mu) = \infty$ $U_p = 0$, т.е. $C = 0$. Тогда

$$U_p = -\frac{a}{V_\mu}. \quad (5.11)$$

Таким образом, внутренняя энергия одного моля газа равна

$$U = (C_\mu)_v T - \frac{a}{V_\mu}. \quad (5.12)$$

Как видно из (5.12), внутренняя энергия реального газа, в отличие от энергии идеального газа, зависит не только от его температуры, но и от объема.

При расширении реального газа в пустоту в адиабатических условиях температура его должна понижаться, тогда как при расширении идеального газа она равна нулю. Действительно, если $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, то по первому началу термодинамики $dU = 0$ и, следовательно, $U_1 = U_2 = const$. Но

$$U_1 = (C_\mu)_v T_1 - \frac{a}{(V_\mu)_1}, \quad U_2 = (C_\mu)_v T_2 - \frac{a}{(V_\mu)_2},$$

где T_1 и $(V)_1$ – температура и объем газа до расширения; T_2 и $(V)_2$ – температура и объем газа после расширения.

Приравняв правые части этих выражений, найдем разность температур

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{(C_\mu)_v} \left[\frac{1}{(V_\mu)_2} - \frac{1}{(V_\mu)_1} \right]. \quad (5.13)$$

При расширении $(V)_2 > (V)_1$, следовательно, $T_2 < T_1$. Этот эффект понижения температуры получил название *эффекта Джоуля*.

При *адиабатическом дросселировании* температура газа может и понижаться, и повышаться, и оставаться равной нулю. *Дросселирование* – стационарный переход газа от одного давления p_1 к другому p_2 через препятствие, создающее большое трение. Роль такого препятствия может играть пористая перегородка.

Изменение температуры реального газа при его адиабатическом дросселировании называется эффектом Джоуля-Ленца.

Если температура газа понижается ($\Delta T < 0$), эффект считается положительным; если повышается ($\Delta T > 0$) – отрицательным. Эффект может быть нулевым ($\Delta T = 0$). Как следует из теории эффекта Джоуля-Ленца, при адиабатическом дросселировании сохраняется неизменной не внутренняя энергия, а величина $H = U + pV$, называемая *энтальпией*.

Эффект Джоуля-Томсона является неоспоримым доказательством существования в реальных газах сил межмолекулярного взаимодействия.

Процесс адиабатического дросселирования является одним из распространенных методов получения низких температур в современной криогенной технике.

Библиографический список

1. Овчинников В.А. Общая физика / В.А. Овчинников. 2-е изд., перераб. Часть 1. Классическая механика, колебания и волны, элементы специальной теории относительности, молекулярная физика. Свердловск: Изд. УПИ, 1974. 312 с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики / И.В. Савельев. Т.1. Механика. Молекулярная физика. М.: Наука, 1989. 350 с.
3. Тюрин А.И. Физика / А.И. Тюрин, И.П. Чернов, Ю.Ю. Крючков. Часть 1. Механика. Молекулярная физика. Термодинамика. Томск: изд. Томского университета, 2002. 522 с.
4. Трофимова Т.И. Курс физики / Т.И. Трофимова. 4-е изд., испр. М.: Высш. школа, 1997. 542 с.
5. Яворский Б.М. Справочник по физике / Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1985. 512 с.

Содержание

Предисловие		3
1.	Основные представления молекулярно-кинетической теории	4
1.1.	Введение	4
1.2.	Молекулярно-статистический и термодинамический способы описания процессов в макросистемах	4
1.3.	Термодинамические параметры состояния систем	5
1.4.	Молекулярно-кинетические представления	6
1.5.	Идеальный газ. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления. Толкование температуры	7
1.6.	Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы как следствия основного уравнения молекулярно-кинетической теории	9
2.	Элементы классической статистики Максвелла-Больцмана	12
2.1.	Некоторые понятия теории вероятностей	12
2.2.	Понятие о статистическом распределении	13
2.3.	Распределение Максвелла	15
2.4.	Идеальный газ в однородном поле тяготения. Барометрическая формула	20
2.5.	Распределение Больцмана	21
3.	Явления переноса в газах	23
3.1.	Длина свободного пробега молекул газа	23
3.2.	Диффузия, внутреннее трение, теплопроводность	24
4.	Основы термодинамики	27
4.1.	Работа и теплообмен. Первое начало термодинамики	27
4.2.	Внутренняя энергия идеального газа	29
4.3.	Теплоемкость идеального газа	30
4.4.	Применение первого начала термодинамики к изопроцессам	31
4.5.	Адиабатический процесс	32
4.6.	Обратимые и необратимые термодинамические процессы....	34
4.7.	Микро- и макросостояние системы. Термодинамическая вероятность	35
4.8.	Энтропия идеального газа. Связь изменения энтропии с приведенной теплотой	37
4.9.	Второе начало термодинамики	39
4.10.	Третье начало термодинамики	41
4.11.	Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно	41
5.	Реальные газы	43
5.1.	Уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса	43

5.2.	Теоретические и экспериментальные изотермы Ван-дер-Ваальса. Фазовые превращения	45
5.3.	Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля	46
	Библиографический список	48