

Владимирский государственный университет

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
И ТЕРМОДИНАМИКА**

Учебно-практическое пособие

Владимир 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Учебно-практическое пособие



Владимир 2023

УДК 539.19+536
ББК 22.36+22.317
М75

Автор-составитель Л. В. Фуров

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор
профессор кафедры общей физики и микроэлектроники
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова
С. О. Ширяева

Доктор физико-математических наук, профессор
профессор кафедры физики и прикладной математики
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
О. Я. Бутковский

Издаётся по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Молекулярная физика и термодинамика : учеб.-практ. пособие / авт.-сост. Л. В. Фуров ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2023. – 116 с.
ISBN 978-5-9984-1797-9

Предназначено для проведения занятий по курсу молекулярной физики и термодинамики. Пособие включает семь тем. Дидактический материал издания позволяет проконтролировать усвоение теоретического материала, необходимого для решения задач по каждой теме.

Предназначено для студентов технических направлений всех форм обучения.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Ил. 50. Табл. 1. Библиогр.: 24 назв.

УДК 539.19+536
ББК 22.36+22.317

ISBN 978-5-9984-1797-9

© ВлГУ, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Одно из условий изучения любого материала – последовательность. Это относится и к изучению курса общей физики. Необходим постепенный переход к изучению всё более сложных форм движения соответствующих структурных видов материи (макротела, молекулы, атомы, элементарные частицы и поля).

Механика изучает закономерности простейшей формы движения – относительного перемещения тел в пространстве и времени. Молекулярная физика и термодинамика рассматривают явления, обусловленные совокупным взаимодействием огромного числа непрерывно движущихся молекул или других частиц, из которых состоят окружающие нас тела. Благодаря очень большому количеству частиц их беспорядочное движение приобретает новые качества. Макроскопические свойства систем из большого числа частиц в обычных условиях совершенно не зависят от начального положения этих частиц, в то время как механическое состояние системы существенно зависит от начальных условий. Это один из примеров диалектического закона природы – перехода количественных изменений в качественные: возрастание количества механически движущихся частиц в системе порождает качественно новый вид движения – тепловое движение. Тепловое движение представляет собой изменения системы, обусловленные её атомистическим строением и наличием огромного числа частиц. С одной стороны, оно связано с молекулярным механическим движением, а с другой – не исчерпывается его сущностью. Определяющим для возникновения теплового движения является не механическое движение отдельных частиц системы, а существование коллектива большого числа частиц.

Молекулярная физика и термодинамика изучают тепловую форму движения материи. Они рассматривают закономерности теплового движения в системах, находящихся в тепловом равновесии, а также при переходе их в равновесное состояние. Феноменологический характер термодинамики (её несвязанность с молекулярно-кинетической сущностью изучаемых ею закономерностей) приводит, с одной

стороны, к важным результатам в отношении свойств физических систем, а с другой – не позволяет вскрыть природу исследуемых явлений. Однако в конечном итоге все свойства физических систем определяются молекулярным движением в них, термодинамика позволяет установить многие из свойств, не прибегая к представлениям о молекулярном строении тел.

В настоящее время нет никаких оснований для проведения резкой границы между молекулярной физикой и термодинамикой. Термодинамика возникла из потребностей теплотехники. Методы термодинамики требуют привлечения знаний о молекулярных свойствах вещества. Термодинамика позволяет с помощью своих начал учитывать наблюдаемые на опыте закономерности и получать из них фундаментальные следствия. Например, на основе этих начал была развита теория фазовых переходов второго рода. Закон сохранения и превращения энергии имеет как количественную, так и качественную стороны. Количественная сторона закона сохранения и превращения энергии состоит в утверждении, что энергия системы является однозначной функцией её состояния и при любых процессах в изолированной системе сохраняется, превращаясь в определённом количественном соотношении эквивалентности из одного вида в другой.

Следует отметить, что в XX веке термодинамика вышла за пределы первоначальных требований теплотехники и стала изучать закономерности тепловой формы движения материи в основных равновесных системах и при переходе их в равновесное состояние.

Тема 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Теоретический материал

Основные положения молекулярно-кинетической теории вещества. Микро- и макросостояния системы. Макроскопические параметры. Понятие идеального газа. Молекулярно-кинетическое толкование температуры. Законы идеального газа. Сжимаемость идеального газа. Коэффициент объёмного расширения газа при постоянном давлении. Число степеней свободы молекулы. Внутренняя энергия идеального газа. Закон равнораспределения энергии. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева). Закон Дальтона.

Основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ) вещества. Представление о прерывном, молекулярном строении вещества зародилось ещё в глубокой древности, но долгое время оно было лишь догадкой выдающихся умов. Множество прямых и косвенных доказательств реальности молекул позволяют считать молекулярные представления о строении вещества установленными с высокой достоверностью.

Множество фактов заставляет нас считать, что между молекулами в веществе действуют силы притяжения и отталкивания, зависящие от расстояния между частицами. Например, при сколько-нибудь заметном изменении объёма твёрдого тела в нём возникают значительные силы. Растяжению тела препятствуют силы притяжения, а сжатию – силы отталкивания между молекулами. Само существование трёх агрегатных состояний вещества – твёрдого, жидкого и газообразного – указывает на существование молекулярных сил. В твёрдом и жидком состояниях молекулы притягиваются друг к другу настолько, что тела сохраняют свой объём (а в твёрдом состоянии – ещё и форму). В газообразном состоянии силы взаимодействия значительно меньше, так что газ заполняет весь предоставленный ему объём, каким бы большим он ни был.

Способность газа распространяться по всему объёму сосуда, в котором он заключён, говорит о том, что молекулы газа находятся в постоянном движении. Ряд свойств газа показывает, что эти движения молекул отличаются полной беспорядочностью и хаотичностью. Таким образом, не существует какого-либо направления для движения частиц, которое было бы преимущественным по сравнению с другими. Такое хаотичное движение молекул носит название *теплого движения*. Однако свойство теплового движения не является особенностью именно газообразного состояния вещества. Состояние непрерывного движения присуще также молекулам жидкостей и твёрдых тел, в которых молекулярные движения имеют несколько иной характер, чем в газах.

Таким образом, вещество состоит из мельчайших частиц – молекул, которые взаимодействуют друг с другом и находятся в непрерывном беспорядочном тепловом движении. Зададимся вопросом: что же собой представляют частицы вещества?

Молекула – это наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Иными словами, нет смысла говорить о половине молекулы воды, поскольку если её дробить, получившиеся при этом частицы не будут уже частицами воды.

Следует отметить, что молекулы состоят из более простых частиц – атомов. Молекула воды, например, состоит из трёх атомов: одного атома кислорода и двух – водорода. Здесь важно то, что различных молекул в природе известно очень много (миллионы), а различных атомов – немного. Д. И. Менделеев в 1869 году все известные элементы свёл в периодическую таблицу. На её основе были открыты новые элементы. К настоящему времени открыто 105 различных видов атомов, которые называют химическими элементами. Атомы различных химических элементов содержат различное число электронов. Этим они в основном и отличаются друг от друга. Атомы, комбинируясь различным образом друг с другом, образуют молекулы с большим разнообразием веществ в природе. В периодической системе Д. И. Менделеева элементы расположены в порядке возрастания заряда атомных ядер. Порядковый номер Z элемента в этой таблице представляет собой число, показывающее, во сколько раз положительный заряд ядра атома больше заряда электрона. Заряд ядра по абсолютной величине равен $Z e$, где e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Порядковый номер

элемента в таблице Д. И. Менделеева непосредственно даёт нам число электронов в атоме, когда он электрически нейтрален.

Размеры молекул и атомов чрезвычайно малы. Их диаметр составляет 10^{-10} м (или 1 ангстрем). Однако их количество необычайно велико, например, в 1 см^3 газа при обычных условиях содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Взаимодействие между атомами и молекулами имеет преимущественно электромагнитную природу. Этим взаимодействием объясняется образование различных агрегатных состояний вещества: твёрдого, жидкого и газообразного. Например, между молекулами вещества в твёрдом состоянии взаимодействие в виде притяжения проявляется гораздо сильнее, чем между теми же молекулами в газообразном состоянии. Агрегатное состояние вещества определяется соотношением между средней кинетической энергией $\langle K \rangle$ и средней потенциальной энергией $|\langle U \rangle|$ взаимодействия молекул:

- 1) для газов $\langle K \rangle \gg |\langle U \rangle|$;
- 2) для жидкостей $\langle K \rangle \cong |\langle U \rangle|$;
- 3) для твёрдых тел $\langle K \rangle \ll |\langle U \rangle|$.

Берётся модуль потенциальной энергии, так как принято считать, что потенциальная энергия притяжения отрицательна.

Модель идеального газа. Эта модель, предложенная в 1847 году английским учёным Джоном Герепатом (1790 – 1868), является наиболее простой моделью системы многих частиц. Идеальный газ – это газ, состоящий из точечных материальных частиц с конечной массой, между которыми отсутствуют силы, действующие на расстоянии, и которые сталкиваются по законам соударения шаров. Соударения происходят по законам абсолютно упругого удара. Других способов взаимодействия нет. Потенциал межмолекулярного взаимодействия для идеального газа представлен на рис. 1. Модель идеального газа оказалась настолько простой, понятной и приближённой к реальному поведению вещества, что её широко использовали не только в молекулярной физике, но и для описания поведения частиц электрического тока (теория Пауля Друде (1863 – 1906), согласно которой электрический ток в металлах переносится свободными электронами, поведение

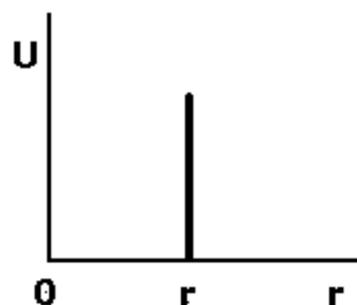


Рис. 1

которых аналогично поведению совокупности молекул идеального газа).

Методы изучения систем многих частиц. Изучение заключается в том, что, зная координаты и скорости всех частиц в некоторый момент времени, можно вычислить их положения и скорости в последующие моменты времени.

Динамический метод. Вся эта информация необозрима для мысленного восприятия, и даже простая её фиксация превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о технической неосуществимости её обработки. Более того, информация об отдельных частицах в своей непосредственной форме непригодна для теоретического анализа и бесполезна с практической точки зрения.

Это обусловлено тем, что каждая молекула при нормальных условиях испытывает примерно 10^9 столкновений в секунду. Поэтому если изменить только направление скорости и только одной молекулы, то через $(n \cdot 10^9)$ с изменятся скорости у двух других молекул, а следовательно, изменятся и их положения.

Очевидно, что такая форма информации непригодна, и динамический метод эффективен только в применении к системам с небольшим числом степеней свободы. Большинство же физических систем имеют громадное число степеней свободы и могут изучаться только статистическим методом.

Статистический метод. Для изучения системы многих частиц информация должна иметь обобщённый характер и относиться не к отдельным частицам, а к совокупности большого количества частиц. Кроме того, и квантово-механические закономерности по своей природе являются статистическими. Поэтому этот метод можно и нужно применять и при небольшом количестве частиц.

Термодинамический метод. Модель идеального газа характеризуется объёмом, давлением и температурой, т. е. параметрами, которые описывают систему в целом (без рассмотрения внутренней структуры). Теория строится на общих положениях (закон сохранения энергии), и с их помощью определяются связи между этими параметрами. Достоинство метода в том, что он позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов, а статистический метод помогает понять суть явлений. Поэтому эти два метода дополняют друг друга.

Макроскопические параметры. Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц, называют *макроскопической системой*. Все макроскопические признаки, характеризующие такую систему и её отношение к окружающим телам, называют *макроскопическими параметрами*. К их числу относят такие, например, величины, как плотность, объём, упругость, концентрацию, поляризованность, намагниченность и т. д. Макроскопические параметры разделяют на внешние и внутренние.

Величины, определяемые положением не входящих в нашу систему внешних тел, называют *внешними параметрами*, например объём системы (так как определяется расположением внешних тел).

Следовательно, внешние параметры являются функциями координат внешних тел. Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называют *внутренними параметрами*, например, плотность, давление, энергия и др.

В зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром. Так, при фиксированном положении стенок сосуда объём V является внешним параметром, а давление P – внутренним параметром, так как последнее зависит от координат и импульсов частиц системы. В условиях, когда система находится в сосуде с подвижным поршнем под постоянным давлением, давление P будет внешним параметром, а объём V – внутренним параметром, так как последнее зависит от положения и движения частиц. Вообще, различие между внешними и внутренними параметрами зависит от того, где мы проводим границу между системой и внешними телами.

Внутренние параметры системы разделяют на интенсивные и экстенсивные. Параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе, называют *интенсивными* (давление, температура и др.), а параметры, пропорциональные массе или числу частиц в системе, называют аддитивными или *экстенсивными* (энергия, энтропия и др.) Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определённые значения в каждой точке системы.

Молекулярно-кинетическое толкование температуры. Наиболее вероятное состояние изолированной системы, предоставленной самой себе, – равновесное. Находясь в равновесном состоянии, система пребывает в постоянном изменении, совершая переходы из одного микросостояния в другое. При этом изменяются и макроскопические параметры, характеризующие систему.

Изменение энергии молекулы происходит при столкновениях. Для конкретной молекулы вероятности приобрести и потерять энергию при столкновениях не одинаковы: обладающие меньшей энергией молекулы в среднем приобретают её, а обладающие большей, наоборот, теряют. При каждом ударе о стенку сосуда молекула отскакивает назад. При перпендикулярном ударе о стенку направление скорости \vec{v} после удара меняется на обратное $-\vec{v}$. Таким образом, количество движения молекулы меняется на величину $2m\vec{v}$. Сила, действующая со стороны стенки на молекулу, равна в среднем $\vec{F} = -\frac{2m\vec{v}}{t}$, где t – время

взаимодействия. По третьему закону Ньютона такая же сила действует на стенку. Поскольку концентрация газовых молекул очень велика, то каждую секунду на 1 см^2 поверхности стенки сосуда испытывает огромное число ударов. Суммарную силу, действующую на 1 см^2 стенки, называют давлением газа. Из-за хаотичности направлений в движении молекул в любом месте внутренней поверхности объёма количество ударов на единицу площади одно и то же и давление в любых точках стенки одинаково.

Чем выше концентрация молекул, тем больше ударов приходится испытывать стенке сосуда за единицу времени и тем больше давление. С ростом температуры газа растёт скорость молекул. Молекулы передают при этом стенкам объёма большее количество движения, что также ведёт к увеличению давления. Таким образом, можно сказать, что давление газа на стенки сосуда определяется концентрацией молекул газа и температурой последнего.

Температура не является термометрической величиной. *Температура* – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы. Температура одинакова для всех частей изолированной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. В равновесных условиях температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц тела.

Таким образом, температура – мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.

Температуру можно измерить только косвенным путём, основываясь на том, что целый ряд физических свойств тела, поддающихся прямому или косвенному измерению, зависит от температуры.

Современная термометрия основана на шкале идеального газа, устанавливаемой с помощью газового термометра. Газовый термометр – это закрытый сосуд, наполненный идеальным газом и снабжённый манометром для измерения давления газа. Термометрическим веществом в таком термометре служит идеальный газ, а термометрической величиной – давление газа при постоянном объёме. Зависимость давления от температуры принимается линейной. При этом допущении отношение давлений при температурах кипения воды (P_k) и таяния льда (P_0) равно отношению самих этих температур

$$\frac{P_k}{P_0} = \frac{T_k}{T_0}.$$

Размер градуса выбирают делением разности $T_k - T_0 = 100$.

Температура таяния льда T_0 по выбранной нами шкале равна 273,15 градуса, а температура кипения воды $T_k = 372,15$ градуса. Температура, равная нулю в нашей шкале, – это температура, при которой давление идеального газа было бы равно нулю. Если при нуле температурной шкалы термометрическая величина обращается в нуль, то такую шкалу называют *абсолютной шкалой*, а температуру, отсчитанную по такой шкале, называют *абсолютной температурой*. Описанная шкала газового термометра является абсолютной. Её часто называют также шкалой Кельвина, а единицу температуры в этой шкале – градусом Кельвина или просто кельвином (обозначается как К).

В СИ единица температуры (кельвин) устанавливается не на основе температурного интервала «температура тающего льда – температура кипящей воды», а на основе интервала «абсолютный нуль – температура тройной точки воды». Тройная точка воды – это температура, при которой вода, водяной пар и лёд находятся в равновесии. Температуре тройной точки воды приписывается значение 273,16 К (точное значение).

Таким образом, 1 кельвин равен $1 / 273,16$ части температурного интервала от абсолютного нуля температуры до температуры тройной точки воды.

В Российской Федерации в технике и быту используют температурную шкалу, в которой температуре таяния льда приписывают нулевое значение (при том же размере градуса). Эту шкалу называют шкалой Цельсия. Температура t , отсчитываемая по этой шкале, связана с абсолютной температурой T соотношением

$$t = T - 273,16.$$

В связи с тем, что температура тройной точки воды равна $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, то размеры градуса в шкалах Цельсия и Кельвина одинаковы и любая температура может выражаться либо в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), либо в кельвинах (К).

Температура характеризует тепловое равновесие тел: при переходе к состоянию равновесия температуры тел выравниваются, а в состоянии равновесия температура всех частей тела или системы тел одна и та же. С этим связана сама процедура измерения температуры. Для того чтобы измерить значение термометрической величины при температурах таяния льда и кипения воды, термометр необходимо привести в состояние равновесия с тающим льдом и кипящей водой, а чтобы измерить температуру какого-нибудь тела, необходимо обеспечить возможность установления теплового равновесия между термометром и телом. И только когда такое равновесие достигнуто, можно считать, что температура тела равна температуре, отсчитанной по термометру. Таким образом, температура – это то, что выравнивается в процессе установления равновесия в системе.

Кроме газовых термометров, которые используют крайне редко, бывают жидкостные термометры (спиртовые, ртутные), термометры сопротивления (электросопротивление некоторых элементов зависит от температуры) и др.

Следует отметить, что величина, известная под названием температуры, в действительности представляет собой среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул. В этом и состоит молекулярно-кинетическое толкование температуры.

Законы идеального газа. Рассмотрим процесс нагрева газа при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Такой процесс называют *изобарическим*. Изобарический нагрев можно осуществить, например, заключив газ в цилиндр с подвижным поршнем. При равновесии сил, действующих на поршень, давление газа в цилиндре равно давлению атмосферы на поршень (весом поршня пренебрегаем). При нагреве газа средние

скорости и количества движения молекул растут. Растёт и давление газа. Если поршень подвижен, то возрастающее давление газа заставляет поршень подниматься. При этом газ расширяется и совершает работу, преодолевая силу, вызванную давлением атмосферы P_0 на поршень. Эта сила равна $F = P_0S$, где S – площадь поршня.

Пусть при расширении газ переместил поршень на расстояние l . При этом совершается работа $A = Fl$. Объём газа изменился на величину lS . Обозначим через V_1 начальный объём газа, а через V_2 – его конечный объём. Учтём, что $lS = V_2 - V_1$. Тогда получим, что при изобарическом расширении газ совершил работу $A = P_0(V_2 - V_1)$. Таким образом, работа, совершаемая газом при постоянном давлении, равна произведению давления газа на изменение объёма.

Заполним цилиндр объёма V_0 газом при температуре t_0 . Пусть при нагреве до температуры t газ расширится до объёма V . Для разреженных и достаточно нагретых газов установлен следующий экспериментальный закон. Изменение объёма для всех газов при нагреве пропорционально первоначальному объёму, т. е.

$$\frac{V - V_0}{t - t_0} = \alpha V_0.$$

Коэффициент пропорциональности α называют коэффициентом объёмного расширения. Уравнение, связывающее V и t , назовём уравнением изобары и запишем его в виде

$$V = V_0 [1 + \alpha(t - t_0)].$$

Если мы заполним тот же объём V_0 газом при другой температуре t_1 , то объём будет меняться по такому же закону, но с другим коэффициентом α . Графики изобар, т. е. зависимости объёма от температуры, для разных начальных температур представлены на рис. 2, а.

Если уменьшить температуру газа при постоянном давлении, то объём тоже уменьшится. Температуру, при которой объём должен был бы обратиться в нуль, можно найти, продолжив график до пересечения с осью температур.

Продолжения изобар пересекаются с осью температур в одной точке. Если температуру измеряют по шкале Цельсия, то пересечение также имеет место при $t = -273$ °С. Из графиков на рис. 2, а, б видно, что коэффициент объёмного расширения α тем меньше, чем меньше его начальная температура. В частном случае, когда $t_0 = 0$ °С, то

$$\alpha = \frac{1}{273}.$$

В этом случае получается закон Гей-Люссака

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Нарисуем изобары в абсолютной шкале температур (рис. 2, б). В новой системе отсчёта изобары пройдут через начало координат. Это будет график прямой пропорциональности $V = cT$. Таким образом, отношение объёма к абсолютной температуре при изобарическом процессе остаётся постоянным. Коэффициент c зависит от массы газа и от его начальных объёма и температуры.

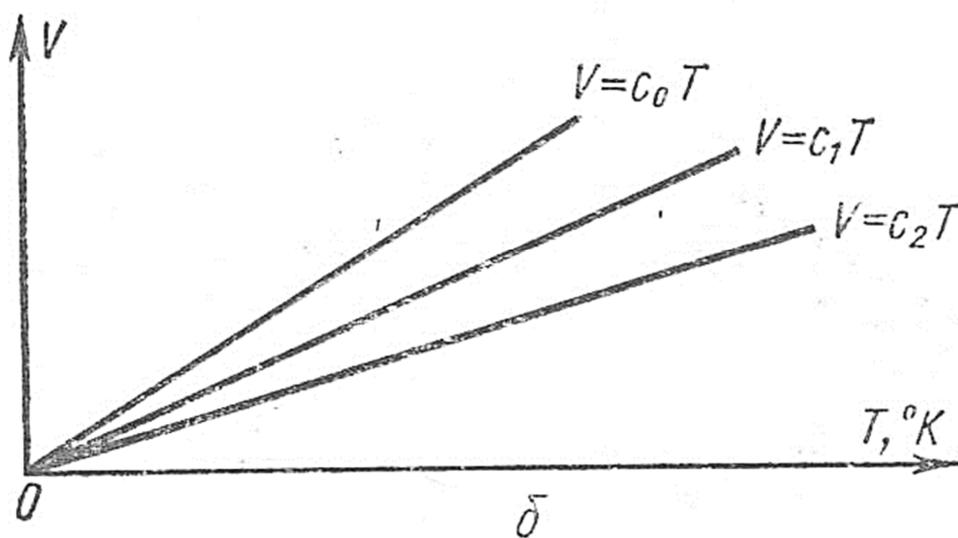
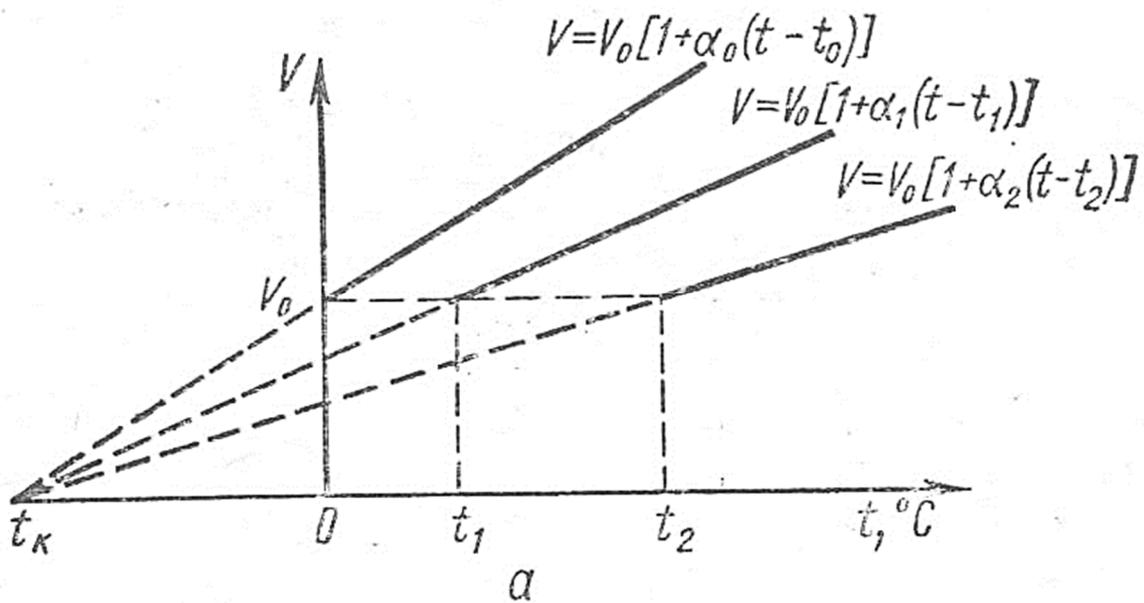


Рис. 2

Рассмотрим процесс нагрева газа при постоянном объёме ($V = \text{const}$). Такой процесс называют *изохорическим*. Изохорический нагрев можно осуществить, помещая газ в некоторый объём, не позволяющий ему расширяться. При таком нагреве газ не может совершать работу. Всё тепло, полученное газом, переходит в его внутреннюю энергию. Скорость молекул при этом растёт; растёт и давление.

Заполним некоторый объём V_0 газом при температуре t_0 и давлении P_0 . Нагреем газ до температуры t . Давление газа при этом станет P . Для разреженных и достаточно нагретых газов, близких по своим свойствам к идеальным, установлен следующий экспериментальный закон: для всех газов изменение давления при нагреве пропорционально начальному давлению

$$\frac{P - P_0}{t - t_0} = \beta P_0.$$

Коэффициент пропорциональности β называют *термическим коэффициентом давления*. Из этого уравнения следует, что давление и температура газа связаны линейным законом

$$P = P_0 [1 + \beta(t - t_0)].$$

Заполним тот же объём V_0 газом при давлении P_0 , но при другой начальной температуре t_1 . Очевидно, что масса газа при этом будет другая. Тогда с ростом температуры давление будет меняться по такому же закону, но с другим коэффициентом β_1 .

Изохоры, т. е. графики зависимости давления P от температуры t при разных начальных температурах, представлены на рис. 3, а. Продолжим графики до пересечения с осью температур. Температуру, при которой давление идеального газа должно становиться равным нулю, называют температурой абсолютного нуля. Измерения показывают, что пересечение продолжений изохор с осью абсцисс происходит в точке $t = -273$ °С. Итак, температура абсолютного нуля по шкале Цельсия составляет -273 градуса.

Из графиков изохор видно, что термический коэффициент давления зависит от начальной температуры газа. Величины термических коэффициентов у различных газов при одинаковых условиях мало отличаются друг от друга. Зато величина β зависит от начальной температуры, при которой газ, заполняющий объём V_0 , имеет начальное давление P_0 . Чем больше начальная температура, тем меньше β .

В частном случае, если начальная температура газа $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, то $\beta = \frac{1}{273}$. Тогда получается закон Шарля

$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Известно, что значение температуры T по шкале Кельвина связано со значением температуры по шкале Цельсия. Поскольку шкалы отличаются только точкой, от которой ведётся начало отсчёта температуры, то графики всех изохор должны проходить через точку $t = -273 \text{ }^\circ\text{C}$. Следовательно, по шкале температур график изохоры проходит всегда через начало отсчёта, т. е. через начало координат. Значит, по шкале Кельвина график изохоры является графиком прямой пропорциональности (рис. 3, б), и его можно записать в виде

$$P = kT.$$

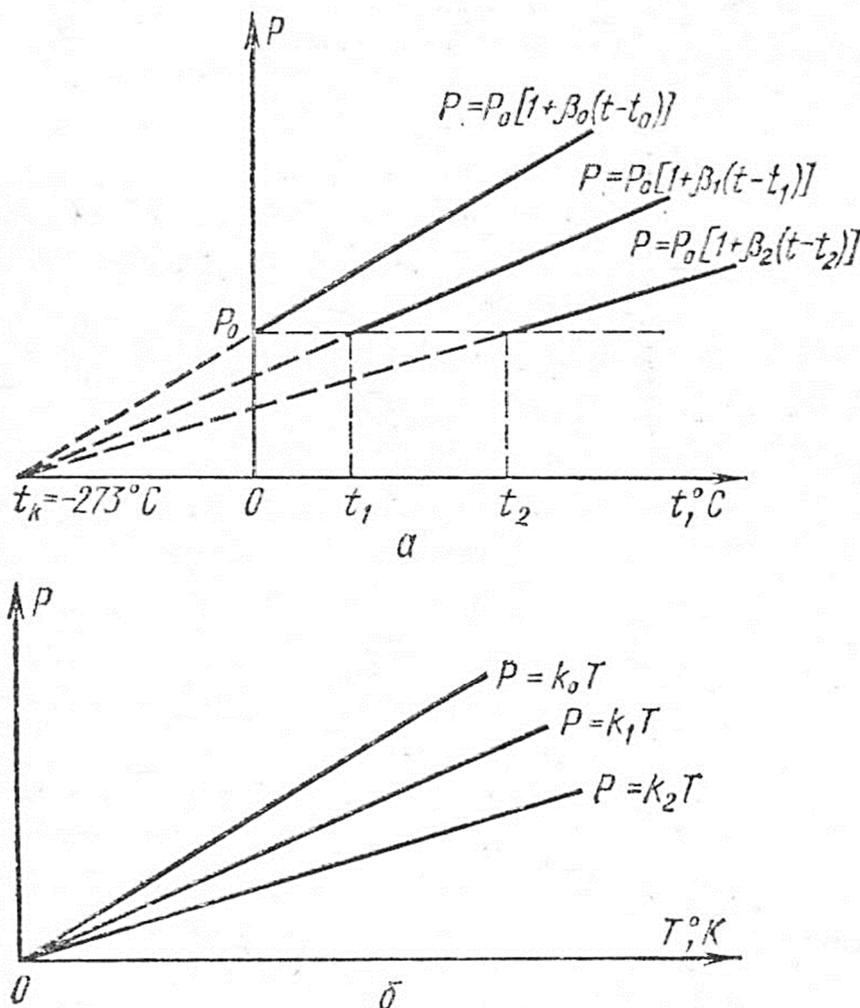


Рис. 3

Это значит, что в изохорическом процессе отношение давления газа к абсолютной температуре является постоянным. Константа k – это величина, зависящая только от начального давления и начальной температуры.

При изобарическом процессе только часть получаемого телом тепла тратится на работу. Остальная часть переходит во внутреннюю энергию. Если работа, совершаемая газом, точно равна поглощённому теплу, то внутренняя энергия газа остаётся без изменения. Температура при этом тоже не будет меняться ($T = \text{const}$). Такой процесс, когда температура поддерживается постоянной, называют *изотермическим*. Рассмотрим изотермическое расширение газа. Для этого поместим газ в цилиндр с подвижным поршнем. Температуру цилиндра будем поддерживать постоянной. Предоставим газу возможность медленно расширяться. При таком расширении температура, а следовательно, и средняя скорость, и количество движения молекул остаются постоянными. Для разреженных газов при изотермическом сжатии или расширении произведение объёма газа на его давление остаётся для данной массы газа постоянным

$$PV = k.$$

Константа k зависит от рода газа, его массы и температуры, при которой идёт сжатие или расширение. Этот закон носит название *закона Бойля – Мариотта*.

Закон Бойля – Мариотта можно объяснить с точки зрения движения молекул. Пусть, например, газ расширяется, его объём растёт. Тогда концентрация молекул, равная числу всех молекул N , разделённому на объём V , уменьшается. Во сколько раз убывает концентрация молекул, во столько раз и уменьшается число ударов молекул об единицу площади стенок сосуда с газом. Так, при постоянной температуре средняя скорость молекул не меняется, следовательно, во столько же раз должно уменьшиться давление. Произведение же объёма газа на давление остаётся неизменным

$$PV = \text{const}.$$

Эта формула, которую называют уравнением изотермы, и выражает закон Бойля – Мариотта, согласно которому при постоянной температуре сжатие и расширение газа, т. е. изменение его объёма, сопровождается таким изменением давления, что произведение давления на

объём остаётся величиной постоянной. Кривые, называемые изотермами, представляют собой гиперболы (рис. 4). Закон Бойля – Мариотта показывает, как изменяется давление газа с изменением его объёма при постоянной температуре и неизменной массе.

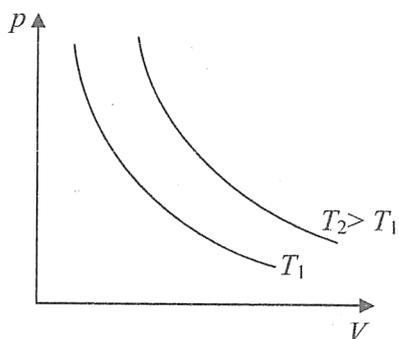


Рис. 4

При одинаковых давлениях и температурах в равных объёмах любого газа содержится одинаковое число молекул – так гласит закон Авогадро. Из этого закона следует, что различные газы, содержащие одинаковое число молекул, будут при одинаковых давлениях и температурах занимать одинаковые объёмы. Поэтому 1 моль лю-

бого газа при данных давлении и температуре занимает одинаковый объём. Например, при температуре 0 °С (273,16 К) и давлении 1 атм ($1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$) 1 моль любого газа занимает объём $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ (м}^3\text{/моль)}$.

Если в сосуде объёмом V находится смесь различных газов, не реагирующих химически друг с другом, то для такой смеси

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n.$$

Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений её компонентов. Это выражение составляет закон Дальтона. Отметим, что *парциальным* называют давление, которое имел бы этот газ, если бы он один занимал весь объём, занимаемый смесью. Он справедлив только для идеальных газов.

Опыт показывает, что когда условия идеальности не выполнены, то наблюдаются отклонения от газовых законов. Можно считать, что строгое следование приведённым выше законам – признак идеальности газа.

Сжимаемость идеального газа. Изотермический коэффициент сжимаемости. Свойство газа, как и всякого другого тела, изменять давление при изменении объёма называют *сжимаемостью*. Если изменение объёма происходит так, что температура газа при этом не меняется, то сжимаемость характеризуется изотермическим коэффициентом сжимаемости χ , который определяют как относительное изменение объёма, вызывающее изменение давления на единицу. Таким образом,

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T.$$

Здесь dV – изменение объёма газа, вызывающее изменение давления на величину dP ; V – первоначальный объём. Индекс T у производной показывает, что она берётся при $T = \text{const}$.

Изотермический коэффициент сжимаемости идеального газа будет равен

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = -\frac{1}{P}.$$

Знак «минус» показывает, что увеличение объёма приводит к уменьшению давления. Следует отметить, что с ростом давления коэффициент сжимаемости уменьшается, так как чем больше давление, тем меньше у газа возможностей для того, чтобы ещё больше сжиматься.

Коэффициент объёмного расширения газа при постоянном давлении. Коэффициент объёмного расширения α может быть представлен в виде, аналогичном коэффициенту сжимаемости,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P.$$

Поскольку $\left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{M}{\mu} \frac{R}{P}$, то $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{1}{T}$, т. е. коэффициент объёмного расширения идеального газа равен обратной величине абсолютной температуры. При 0°C он равен $1 / 273 \text{ K}^{-1}$.

Число степеней свободы молекулы. Числом степеней свободы тела называют наименьшее число координат, которые нужно задать для того, чтобы полностью определить положение тела в пространстве. Например, материальная точка, движущаяся вдоль одной из осей координат, имеет одну степень свободы. Та же точка, движущаяся на плоскости, обладает двумя степенями свободы. Положение материальной точки, свободно движущейся в пространстве, определяется тремя степенями свободы – координатами X , Y и Z . Абсолютно твёрдое тело (АТТ) имеет шесть степеней свободы: его положение в пространстве определяется тремя координатами центра масс, двумя углами ϑ и φ , показывающими направление некоторой оси, связанной с телом и проходящей через его центр масс, и, кроме того, углом ψ , определяющим направление второй оси, связанной с телом и перпендикулярной к первой. Изменения трёх координат центра масс при заданных углах ϑ , φ и

ψ соответствуют поступательному движению АТТ. Координаты центра масс являются тремя степенями свободы поступательного движения. Изменения углов ν , ϕ или ψ при неизменном положении центра масс приводят к вращению АТТ. Поэтому соответствующие степени свободы называют *вращательными*. Для определения положения в пространстве не АТТ, различные части которого могут смещаться друг относительно друга, вводят дополнительные степени свободы колебательного движения.

Число степеней свободы можно найти как

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2 i_{\text{колеб}},$$

где $i_{\text{пост}}$ – поступательные степени свободы молекулы; $i_{\text{вращ}}$ – вращательные и $i_{\text{колеб}}$ – колебательные. Для молекул с жёсткой связью между атомами i совпадает с числом степеней свободы молекулы. Данные в зависимости от характера связи между атомами и количеством атомов сведены в таблицу.

Число степеней свободы в зависимости от вида молекул и характера связи между атомами

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			i
		$i_{\text{пост}}$	$i_{\text{вращ}}$	$i_{\text{колеб}}$	
Одноатомная	–	3	–	–	3
Двухатомная	Жёсткая	3	2	–	5
Двухатомная	Упругая	3	2	1	7
С числом атомов три и более	Жёсткая	3	3	–	6

Внутренняя энергия идеального газа. Внутренней энергией тела (системы тел) U называют энергию, зависящую только от термодинамического состояния тела или системы тел. Она зависит только от характера движения и взаимодействия частиц в системе и состоит из следующих частей:

- а) кинетической энергии теплового хаотического движения частиц, образующих систему (молекул, атомов, ионов и др.);
- б) потенциальной энергии частиц, обусловленной силами их межмолекулярного взаимодействия;
- в) энергии электронов в электронных оболочках, атомов и молекул;
- г) внутриядерной энергии.

Все части внутренней энергии зависят от того, в каком состоянии находится система. Внутренняя энергия определяется термодинамическим состоянием системы и не зависит от того, каким образом система оказалась в данном состоянии. Следовательно, внутренняя энергия не связана с процессом изменения состояния системы. В двух или нескольких одинаковых состояниях системы её внутренняя энергия одна и та же.

Началом отсчёта внутренней энергии считают такое состояние системы, в котором внутренняя энергия U равна нулю. Обычно полагают, что внутренняя энергия системы равна нулю при абсолютном нуле температуры ($T = 0$). Однако практический интерес представляет не сама внутренняя энергия, а её изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия многоатомного газа представляет собой кинетическую энергию всех видов движения его частиц. Для 1 моля такого газа

$$U = \frac{i}{2} k N_A T = i \frac{RT}{2}.$$

Закон равнораспределения энергии. Важнейший макроскопический параметр системы – её средняя кинетическая энергия. В смеси газов, заключённых в изолированном объёме, молекулы различных сортов имеют одинаковые кинетические энергии. Это означает, что система молекул, имеющих возможность обмениваться энергией, стремится к такому состоянию, в котором средние кинетические энергии молекул имеют одно и то же значение. Такое состояние системы называют *термодинамическим равновесием*, а среднюю кинетическую энергию, характеризуемую физической величиной, называют *температурой*. Температура T связана со средней кинетической энергией молекулы соотношением

$$\left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT.$$

В условиях термодинамического равновесия на каждую степень свободы системы приходится одинаковая средняя энергия. Поскольку

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

и очевидно, что

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle,$$

получаем

$$\left\langle \frac{mV_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mV_z^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда следует, что на каждую степень свободы идеального газа приходится одинаковая энергия $\frac{kT}{2}$, т. е.

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT.$$

Закон равнораспределения энергии подразумевает, что на каждую степень свободы молекулы приходится средняя энергия.

Давление газа с точки зрения МКТ. Основное уравнение МКТ. Давление возникает в результате ударов молекул о стенки сосуда. Каждая молекула передаёт стенке тот импульс, на который изменяется импульс самой молекулы в результате столкновения со стенкой. Поэтому если ось X направить перпендикулярно стенке, то переданный при этом столкновении импульс будет равен $2mV_x^{(+)}$, где m – масса молекулы. Давление равно импульсу, передаваемому стенке площадью 1 м^2 молекулами в результате их столкновения за 1 с. Поэтому давление есть удвоенный поток импульса молекул, нормального к поверхности стенки.

Поток импульса по направлению к стенке равен

$$n_0 f(V_x^{(+)}, V_y, V_z) V_x^{(+)} dV_x^{(+)} dV_y dV_z m V_x^{(+)},$$

где (+) означает, что поток создаётся молекулами, движущимися к стенке; n_0 – концентрация молекул (отношение числа молекул N к объёму V , в котором они распределены $n_0 = \frac{N}{V}$).

Тогда

$$P_x = 2n_0 m \int f(V_x^{(+)}, V_y, V_z) (V_x^{(+)})^2 dV_x^{(+)} dV_y dV_z = n_0 kT.$$

Аналогично P_y и P_z : $P_x = P_y = P_z = n_0 kT$, т. е. давление изотропно.

Если выразить температуру через среднеквадратичную скорость по формуле

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

то получим

$$P = \frac{2}{3} n_0 \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle,$$

где $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ – среднее значение энергии поступательного движения молекул.

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева). Состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами: давлением P , объёмом V и температурой T . Между этими параметрами существует определённая связь, называемая *уравнением состояния идеального газа*, которое в общем виде даётся выражением $f(P, V, T) = 0$, где каждая из переменных является функцией двух других.

Французский физик и инженер Б. Клапейрон (1799 – 1864) вывел уравнение состояния идеального газа, объединив законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Исключив из уравнений P_1 , получим

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Поскольку состояния 1 и 2 были выбраны произвольно, то для данной массы газа величина $\frac{PV}{T}$ остаётся постоянной, т. е.

$$\frac{PV}{T} = B = \text{const.} \quad (*)$$

Это выражение – уравнение Клапейрона, в котором B – газовая постоянная, различная для разных газов.

Русский учёный Д. И. Менделеев (1834 – 1907) объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро (при одинаковых давлениях и температурах в равных объёмах любого газа содержится одинаковое число молекул $N_1 = N_2$), отнеся (*) к 1 молю, используя молярный объём V_m . Отметим, что молем какого-либо вещества называют количество этого вещества, содержащее столько молекул, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода C^{12} . Атомы, ядра которых отличаются друг от друга только числом нейтронов в них, называют *изотопами*. Тысячу молей называют *киломолем*. Согласно закону Авогадро при одинаковых P и T моли всех газов занимают одинаковый молярный объём V_m , поэтому постоянная B будет одинаковой для всех газов.

Эту общую для всех газов постоянную обозначают R и называют *молярной газовой постоянной*.

Уравнению $PV_m = RT$ удовлетворяет лишь идеальный газ. Это уравнение называют уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева – Клапейрона. Для массы m газа уравнение примет вид

$$P V = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT,$$

где ν – количество вещества.

Часто используют несколько иную форму уравнения состояния идеального газа, вводя постоянную Больцмана

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

Тогда имеем

$$P = R T / V_m = k N_A T / V_m = n k T,$$

где $N_A / V_m = n$ – концентрация молекул.

При одинаковых температуре и давлении все газы содержат в единице объёма одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м^3 газа при нормальных условиях, называют числом Лошмидта

$$N_L = P_0 / (k T_0) = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

Реально существующие газы подчиняются уравнению состояния лишь тогда, когда они достаточно нагреты и разрежены, т. е. в условиях, когда их можно приближённо считать идеальными. При больших давлениях и низких температурах реальные газы не подчиняются уравнению состояния. Это подтверждается тем, что все реально существующие газы при достаточном охлаждении и сжатии способны переходить в жидкое и твёрдое состояния. Такой переход уравнение состояния идеального газа не предусматривает.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Какой газ называют идеальным? Опишите модель идеального газа.

Задание 2. Что называют числом степеней свободы механической системы?

Задание 3. Из каких частей состоит внутренняя энергия?

Задание 4. Что утверждает закон равнораспределения?

Задание 5. Запишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Задание 6. В сосуде находится идеальный газ под давлением $P = 10^5$ Па. Какова концентрация молекул этого газа, если его температура равна 17°C ?

- 1) $0,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; 2) $0,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; 3) $1,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; 4) $2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Задание 7. Средняя кинетическая энергия молекулы идеального газа при температуре T равна $\varepsilon = (i / 2)kT$. Здесь $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{к}}$, где $i_{\text{п}}$, $i_{\text{вр}}$ и $i_{\text{к}}$ – число степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного движений молекулы. Для атомарного кислорода число i равно

- 1) 5; 2) 3; 3) 1; 4) 7.

Задание 8. Температура идеального газа повысилась от $t_1 = 500^\circ\text{C}$ до $t_2 = 1000^\circ\text{C}$. При этом средняя кинетическая энергия движения молекул газа

- 1) уменьшилась в 2 раза; 2) уменьшилась в 1,65 раза;
3) не изменилась; 4) увеличилась в 1,65 раза.

Задание 9. Плотность алюминия $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса $\mu = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Среднее значение объёма V , занимаемого одним атомом алюминия, равно

- 1) $0,67 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$; 2) $1,67 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$; 3) $2,7 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$; 4) $3,7 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$.

Задание 10. В цилиндре объём воздуха при сжатии уменьшается в 20 раз, а давление возрастает с $P_1 = 100 \text{ кПа}$ до $P_2 = 6000 \text{ кПа}$. Если в начале сжатия температура воздуха t равнялась 27°C , то в конце она составила

- 1) 900 К; 2) 1800 К; 3) 3600 К; 4) 18 000 К.

Тема 2. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Теоретический материал

Динамические и статические закономерности в физике. Статистический метод исследования системы. Фазовое пространство, фазовая точка, фазовая ячейка. Понятие о функции распределения. Статистическое усреднение. Флуктуация и вероятность. Распределение Максвелла. Распределение молекул по абсолютным значениям скорости. Средние скорости молекул. Распределение Больцмана. Барометрическая формула. Распределение Максвелла – Больцмана.

Понятие о функции распределения. Фазовое пространство. Фазовая точка. В идеальном газе координаты и скорости отдельных молекул в некоторый момент времени не могут приниматься за числа, точное значение которых можно заранее предсказать. Они являются случайными величинами. Задача теории по предсказанию случайных событий сводится к нахождению количественной характеристики: либо произошло, либо не произошло, и осуществляется с помощью понятия *вероятности*.

Понятие вероятности имеет место тогда, когда речь идёт о случайных событиях, т. е. таких, условия наступления которых по тем или иным причинам неизвестны и которые поэтому нельзя заранее с уверенностью предсказать. Приобретая билет в автобусе, мы обычно заранее не знаем, будет ли его номер чётным или нечётным. Поэтому такое «событие», как приобретение билета с нечётным номером, можно считать случайным. Если мы приобретаем в течение недели четырнадцать билетов, то в их числе могут оказаться и два, и пять, и десять билетов с нечётными номерами. Но может случиться и так, что среди них не окажется ни одного нечётного или, наоборот, нечётными окажутся все 14 билетов.

Однако в этой кажущейся полнейшей произвольности есть и определённая закономерность. Она заключается в том, что если повторять опыт (например, покупки билетов) достаточно большое количество раз, то примерно в половине случаев билет будет иметь нечётный номер. И чем больше будет таких опытов, тем ближе к половине будет доля билетов с нечётными номерами. В таком случае говорят, что вероятность приобретения билета с нечётным номером равна $\frac{1}{2}$.

Аналогично будет в игре в кости. Чем большее количество раз мы бросаем кубик, тем вероятнее получим желаемый результат. Подобные опыты позволяют нам дать следующее определение вероятности: вероятностью P события A называют предел, к которому стремится отношение числа опытов, приводящих к его осуществлению, к общему числу опытов при беспредельном увеличении последнего.

Математическое определение вероятности: вероятность наступления события A определяется формулой

$$P(A) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}.$$

Один из создателей теории вероятностей – французский математик и физик Пьер Симон Лаплас (1749 – 1827) – дал следующее определение вероятности: вероятность данного события – это «отношение числа случаев, благоприятствующих его наступлению, к общему числу возможных случаев, если все случаи равновозможны».

В рассмотренном нами случае с номерами билетов вероятность появления нечётного номера равна $\frac{1}{2}$. Такова же и вероятность появления чётного номера. Сумма этих двух вероятностей равна единице. Она даёт нам вероятность «события», заключающегося в том, что билет будет иметь нечётный или чётный номер. Но такое событие неизбежно, так что вероятность, равная единице, означает достоверность. И наоборот, если какое-то событие невозможно (например, полное отсутствие номера), то его вероятность равна нулю.

Для непрерывно изменяющихся величин вводят понятие плотности вероятности, определяемой равенством

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\substack{\Delta V_i \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{N_i}{\Delta V_i N},$$

где x, y, z – координаты точки, к которой стягивается бесконечно малый объём ΔV_i .

Таким образом, *плотность вероятности* – вероятность нахождения молекулы в бесконечно малом объёме, отнесённая к объёму. Условие

$$\int_{V_i \rightarrow \infty} f(x, y, z) dx dy dz = 1$$

называют *условием нормировки плотности вероятности*. Оно показывает, что при каждом наблюдении молекула может быть обнаружена в какой-то точке пространства, т. е. выражает факт существования молекулы. Следует отметить, что в некоторых случаях, например, при выстреле в цель из ружья, не следует, что вероятность попадания равна $\frac{1}{2}$, так как попадание и промах не являются равновероятными результатами выстрела. Если будет произведено очень много выстрелов, то отношение числа попаданий к числу выстрелов едва ли будет равно половине: у опытного стрелка с хорошим оружием оно будет близким к единице, а у плохого стрелка оно может мало отличаться от нуля. Однако, хотя вероятности каждого из двух возможных исходов выстрела и не равны $\frac{1}{2}$, их сумма (для данного стрелка) и в этом случае равна единице: о том, что выстрел приведёт к какому-то исходу – попаданию или промаху, – можно утверждать с полной определённо-стью. Здесь может быть отклонение, например, произошла осечка; хотя в данном случае его можно считать промахом, но выстрела и не было.

Если известно, что молекулы находятся в замкнутом объёме, ограниченном стенками сосуда, то условие нормировки принимает вид

$$\int_V f dV = 1.$$

Функция распределения вероятностей для непрерывной величины имеет вид

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x) dx,$$

где $f(x)$ – плотность вероятности. Для дискретных значений вероятность того, что случайная величина x принимает значения меньше некоторого заданного числа x_0 , т. е. $x < x_0$, задают формулой

$$P(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_j < x_0} P_j.$$

Одна из самых распространённых функций распределения – распределение Гаусса, или нормальное распределение. Для него плотность вероятности имеет вид

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\langle x \rangle}{\sigma}\right)^2},$$

где σ – среднеквадратичное отклонение. Чем оно меньше ($\sigma \rightarrow 0$), тем максимум выше. На рис. 5 качественно показано распределение Гаусса при среднеквадратичном отклонении, равном 1 и 1/2.

Пространство, образованное координатными осями, вдоль которых откладывают величины физических параметров, называют *фазовым пространством*.

Состояние идеального газа характеризуется тремя координатами изображающей точки, находящейся на поверхности и называемой *фазовой поверхностью*. Любое изменение состояния газа однозначно описывают переходом изображающей точки из

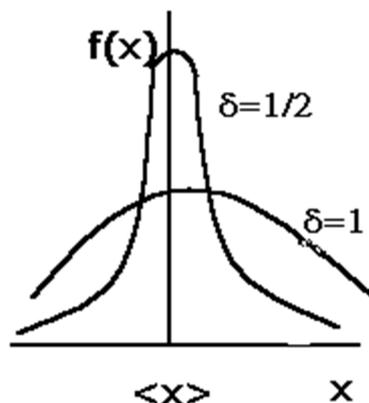


Рис. 5

одного положения на поверхности в другое. Кинетика изменения состояния характеризуется траекторией этой точки на фазовой поверхности. Фазовое пространство идеального газа представлено на рис. 6. Семейство сечений этой поверхности плоскостями, параллельными POT , образует семейство изохорических прямых ($V = \text{const}$). Сечение плоскостями, параллельными VOT , образует семейство изобарических прямых ($P = \text{const}$) и параллельным POT – семейство изотермических гипербол ($T = \text{const}$). Все эти сечения есть геометрическое представление газовых законов, но уже в двухмерном фазовом пространстве.

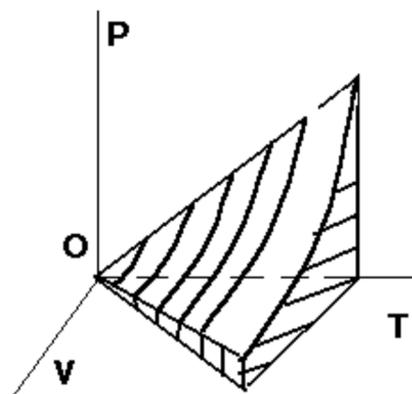


Рис. 6

Статистическое усреднение. Находясь в равновесном состоянии, система пребывает в постоянном изменении, совершая переходы из одного микросостояния в другое. При этом изменяются и макроскопические параметры, характеризующие систему. Равновесное состояние характеризуется средними значениями этих макроскопических параметров. Отсюда следует, что в равновесном состоянии макроскопические параметры системы не являются постоянными величинами, равными их средним равновесным значениям, а изменяются в окрестностях этих средних значений, или, как говорят, флуктуируют. Относительная роль флуктуаций возрастает с уменьшением области, в кото-

рой эти флуктуации рассматриваются. На рис. 7 представлен качественный график изменения физической величины относительно среднего значения.

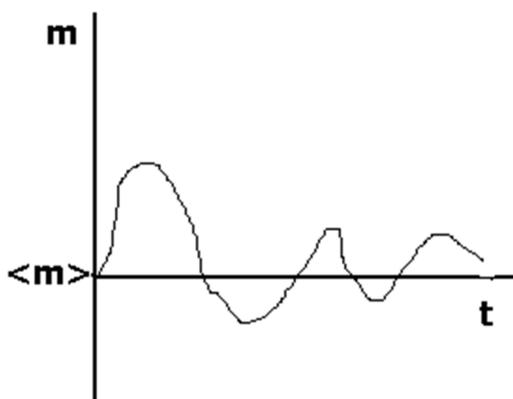


Рис. 7

Эргодическая гипотеза. Сосуд с заключёнными в нём частицами называют *статистической системой*. Совокупность одинаковых статистических систем называют *статистическим ансамблем*. Таким образом, макроскопическое состояние осуществляется в большом числе систем ансамбля, находящихся в различных микроскопических состояниях.

Метод ансамблей был введён в статистическую физику в 1902 году американским учёным Д. Гиббсом (1839 – 1903).

Проследим за положением рассматриваемой частицы в одной из систем ансамбля в течение очень большого промежутка времени $T \rightarrow \infty$ и найдём среднее значение квадрата «иксовой» координаты этой частицы. В нашей модели координаты $x(t)$ этой частицы изменяются скачками при переходе частицы из одной ячейки в другую. Тогда, по определению среднего по времени,

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt,$$

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2,$$

где N_a – число систем в ансамбле. Среднее по ансамблю равно среднему по времени

$$\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t.$$

Начиная своё движение из любого состояния, система обязательно достигнет состояния, сколь угодно близкого к любому другому состоянию, совместимому с законом сохранения энергии. Доказательство справедливости этой гипотезы для общего случая к настоящему времени отсутствует. Впервые гипотеза была высказана в 1871 году Л. Больцманом (1844 – 1906).

Распределение Максвелла. Распределение Максвелла – равновесное и, следовательно, также стационарное состояние, не изменяющееся со временем. Это означает, что число частиц в каждом элементе объёма $dV_x dV_y dV_z$ вблизи скорости V пространства скоростей не изменяется с течением времени. Однако между молекулами происходят столкновения, в результате которых состав молекул в каждом элементе объёма непрерывно меняется, хотя среднее число частиц остаётся постоянным. Поэтому за единицу времени в каждый элемент объёма в пространстве скоростей приходит столько же новых частиц, сколько его покидает. Принцип детального равновесия утверждает, что равновесие устанавливается детально, т. е. между всеми параметрами элементов объёма. Схема обмена частицами, соответствующая принципу детального равновесия, показана на рис. 8. Это означает, что каждый элемент объёма за единицу времени отдаёт в любой другой элемент объёма столько частиц, сколько из него получает. Справедливость принципа детального равновесия обусловлена тем, что состояние равновесия устанавливается в результате хаотичного столкновения и беспорядочности движения молекул.

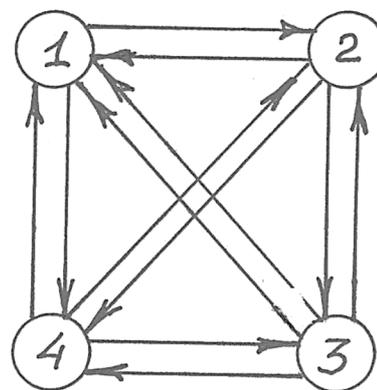


Рис. 8

Термодинамическое равновесие устанавливается в результате громадного числа столкновений между молекулами. Функцию

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

называют *распределением Максвелла*. Она является плотностью вероятности того, что молекула имеет модуль скорости V . Закон распределения скоростей газовых молекул был впервые получен Максвеллом в 1860 году. Более строгое доказательство этой формулы было дано им в 1866 году. Вид распределения показан на рис. 9. Скорость $V_{в}$, соответствующую максимуму кривой, называют *наивероятнейшей*. Ее находят из условия экстремума

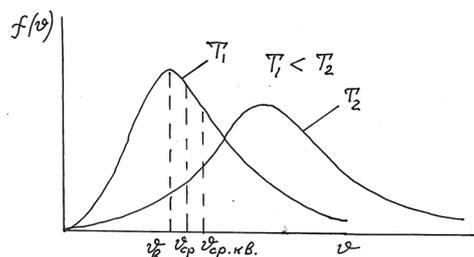


Рис. 9

$$\frac{df(v)}{dv} = 0,$$

и она равна $V_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

$$\text{Среднее значение скорости равно } \langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

$$\text{Среднеквадратичное значение равно } V_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

С увеличением температуры максимум распределения смещается в сторону больших скоростей, а высота кривой в максимуме несколько понижается.

Смысл средней квадратичной скорости заключается в том, что это та скорость, которой должны были бы обладать все молекулы (если бы величины их скоростей были бы одинаковы, а направления – равновероятны), чтобы давление газа было тем, каким оно в действительности является. Однако на самом деле скорости молекул не одинаковы. Об этом свидетельствует барометрическая формула. Если бы все молекулы имели одинаковые скорости, распределение было бы совсем иным.

Распределение Больцмана. В условиях термодинамического равновесия потенциальная сила, действующая на некоторый объём газа, уравнивается силами давления на поверхность этого объёма. На каждую молекулу действует сила

$$F = -\text{grad}E_n,$$

где E_n – потенциальная энергия молекулы. Рассмотрим баланс сил по оси X . На молекулы в объёме бесконечно малого куба с рёбрами dx , dy , dz действует сила

$$dF_{1X} = -n_0 dx dy dz \frac{\partial E_n}{\partial x},$$

где n_0 – концентрация молекул. Разность давлений между основаниями куба вдоль оси X равна $(\frac{\partial P}{\partial x})dx$, а возникающая при этом сила, действующая на куб в направлении оси X , равна

$$dF_{2X} = -(\frac{\partial P}{\partial x})dx dy dz.$$

В условиях равновесия эти силы должны компенсировать друг друга, т. е. $dF_{1x} + dF_{2x} = 0$, или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)dx = -n_0\left(\frac{\partial E_n}{\partial x}\right)dx.$$

Аналогичные равенства справедливы относительно двух других осей координат. Складывая почленно левые и правые части равенств, получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)dz = -n_0\left[\left(\frac{\partial E_n}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial E_n}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial E_n}{\partial z}\right)dz\right] = -n_0dE_n,$$

$$dP = -n_0dE_n,$$

где dP и dE_n – полные дифференциалы изменения давления и потенциальной энергии. Из соотношения

$$P = n_0kT$$

с учётом условия $T = \text{const}$ находим

$$dP = kTdn_0,$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial n_0}{n_0} = -\frac{\partial E_n}{kT}.$$

Интегрируя это уравнение между точками (x_0, y_0, z_0) и (x, y, z) по произвольному пути (полные дифференциалы), получаем формулу – распределение Больцмана

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) e^{\frac{E_n(x, y, z) - E_n(x_0, y_0, z_0)}{kT}}.$$

Если потенциальную энергию в точке нормировать на нуль, т. е. положить $E_n(x_0, y_0, z_0) = 0$, то получим

$$n_0 = n_{00} e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

где $n_0 = n_0(x, y, z)$,

$$n_{00} = n_0(x_0, y_0, z_0),$$

$$E_n = E_n(x, y, z).$$

Если концентрация молекул не известна ни в одной точке, а известно общее число n молекул в системе, распределение Больцмана можно представить в виде

$$n_0 = A e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

а нормировочную постоянную A найти из условия нормировки

$$\int_V n_0(x, y, z) dx dy dz = n,$$

где V – объём системы.

Барометрическая формула. Хаотические молекулярные движения приводят к тому, что частицы газа равномерно распределяются по объёму сосуда, так что в каждой единице объёма содержится в среднем одинаковое число частиц. В равновесном состоянии давление и температура газа также одинаковы во всём объёме. Это выполняется только тогда, когда на молекулы не действуют внешние силы. При наличии же таких сил молекулярные движения приводят к своеобразному поведению газов.

Рассмотрим, например, воздух, находящийся под действием силы тяжести. Если бы отсутствовало тепловое движение молекул, то они под действием силы тяжести «упали» бы на Землю, и весь воздух распределился бы тонким слоем у поверхности Земли. С другой стороны, если бы отсутствовала сила тяжести, но существовали молекулярные движения, молекулы разлетелись бы по всему мировому пространству. Атмосфера, воздушная оболочка Земли, обязана своим существованием в её настоящем виде наличию одновременно и теплового движения молекул, и силы притяжения к Земле. При этом в атмосфере уста-

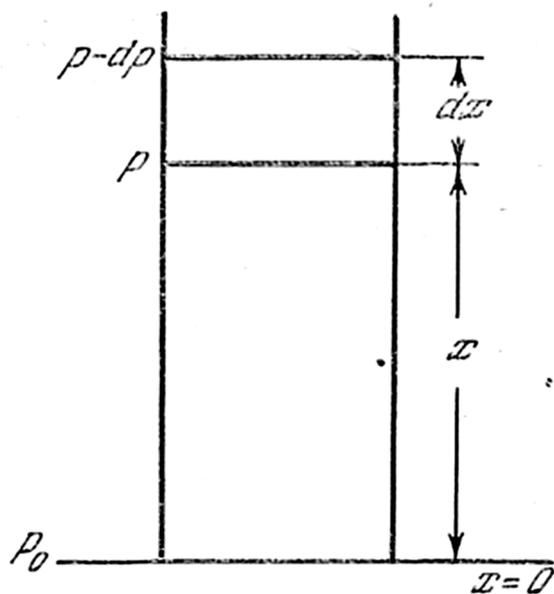


Рис. 10

навливается вполне определённое распределение молекул по высоте. Соответственно этому распределению молекул устанавливается и определённый закон изменения давления газа с высотой.

Рассмотрим вертикальный столб воздуха (рис. 10). Пусть у поверхности Земли, где $x = 0$, давление равно P_0 , а на высоте $x - P$. При изменении высоты на dx давление изменяется на dP . Давление воздуха на некоторой высоте равно, как известно, весу вертикального столба воздуха, находя-

щегося на этой высоте над площадью, равной единице. Поэтому dP равно разности весов столбов воздуха над площадью, равной единице,

на высотах x и $x + dx$, т. е. равно весу столба воздуха высотой dx с площадью основания в одну единицу

$$dP = -\rho g dx,$$

где ρ – плотность воздуха (масса единицы объёма) и g – ускорение силы тяжести. Плотность ρ газа равна произведению массы молекулы m газа на их число n в единице объёма

$$\rho = mn.$$

Из кинетической теории известно, что концентрация молекул газа может быть определена как

$$n = P/kT.$$

Тогда $\rho = \frac{mP}{kT}$ и $dP = -\frac{mg}{kT} P dx$. Это уравнение можно переписать

в следующем виде:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT} dx.$$

Если принять температуру на всех высотах одинаковой, то, интегрируя это уравнение, получим

$$\ln P = -\frac{mg}{kT} x + C,$$

где C – постоянная интегрирования. Отсюда

$$P = C e^{-\frac{mg}{kT} x}.$$

Постоянная интегрирования C определяется из условия, что при $x = 0$ давление $P = P_0$. Подставив эти значения в уравнение, получим

$$P = P_0 e^{-\frac{mg}{kT} x}.$$

Если выразим массу газа через молярную массу, то получим закон убывания давления с высотой, который называют *барометрической формулой*

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{kT}\right),$$

где μ – средняя молярная масса газа.

Для концентрации молекул имеем

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m g h}{kT}\right),$$

где m – масса молекулы.

На разных высотах молекула обладает разным запасом потенциальной энергии

$$\epsilon_p = mgh.$$

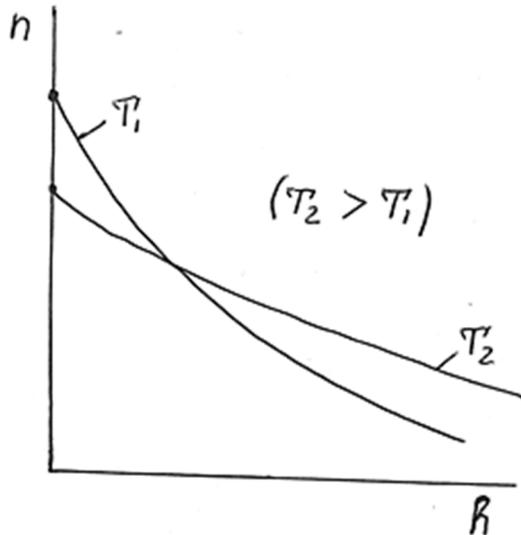


Рис. 11

Следовательно, распределение молекул по высоте является вместе с тем и распределением по значениям потенциальной энергии, как на рис. 11,

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

где n – плотность молекул в том месте пространства, где потенциальная энергия молекулы имеет ϵ_p , n_0 – когда потенциальная энергия равна нулю ($\epsilon_p = 0$)

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\epsilon_{p1} - \epsilon_{p2}}{kT}\right).$$

Статистика Максвелла – Больцмана. При рассмотрении системы многих частиц предполагалось, что они обладают какими-то признаками, которые позволяют отличить их друг от друга, хотя частицы и принимались совершенно одинаковыми. В связи с этим при подсчёте микросостояний, которые отличаются тем, что две частицы поменялись местами, эти микросостояния рассматривались как различные. Такую модель различных частиц называют *моделью Максвелла – Больцмана*. Пусть имеется большое число частиц, каждая из которых может иметь дискретный набор значений энергии E_i . Полная энергия всех частиц постоянна, т. е.

$$\sum_i n_i E_i = E = \text{const}$$

(микрочаноническое распределение). Общее число частиц также постоянно

$$\sum_i n_i = n = \text{const}.$$

Поскольку различные микросостояния независимы между собой, полное число Γ микросостояний, реализующих конкретное распределение частиц по энергиям E_i , равно произведению числа микросостояний, в которых n_i частиц находится на уровне с энергией E_i ,

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_{ш} = \frac{\prod n_i!}{n_i!(n - n_i)!}$$

Эта формула решает задачу подсчёта числа микросостояний для модели различных между собой частиц, называемой моделью Максвелла – Больцмана. Формулу

$$dn(x, y, z, V_x, V_y, V_z) = A e^{-(\frac{mv^2}{2} + E_n)/kT} dx dy dz dV_x dV_y dV_z$$

называют *распределением Максвелла – Больцмана*.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Постройте график функции распределения Максвелла и укажите её характерные особенности.

Задание 2. Сформулируйте распределение Больцмана.

Задание 3. Что определяет барометрическая формула?

Задание 4. Нарисуйте график функции распределения Больцмана.

Задание 5. Запишите закон распределения Максвелла – Больцмана.

Задание 6. Средняя квадратичная скорость молекул кислорода $v_{ср.кв}$ при $t = 927$ °С равна 960 м/с. Какова средняя квадратичная скорость этих молекул при температуре газа 27 °С?

1) 200 м/с; 2) 824 м/с; 3) 320 м/с; 4) 480 м/с.

Задание 7. Средняя квадратичная скорость молекул водорода $v_{ср.кв}$ при $t = 0$ °С равна 1760 м/с. Какова средняя квадратичная скорость молекул кислорода при температуре 273 К? (молярная масса водорода $\mu_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, молярная масса кислорода $\mu_2 = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль)

1) 110 м/с; 2) 440 м/с; 3) 320 м/с; 4) 500 м/с.

Задание 8. В трёх одинаковых сосудах находится одинаковое количество газа, причём $T_1 < T_2 < T_3$. Какая кривая будет описывать распределение скоростей молекул в сосуде с температурой T_3 (рис. 12)?

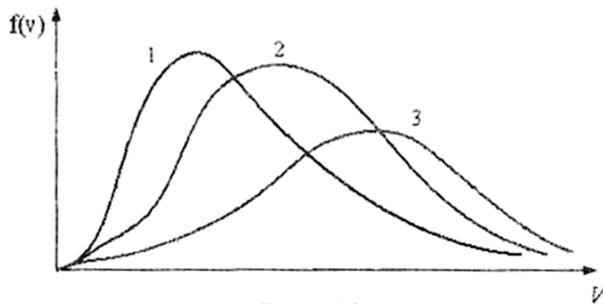


Рис. 12

1) 1; 2) 2; 3) 3.

Задание 9. На рис. 13 представлен график функции распределения молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла), где $f(v) = (dN) / (Ndv)$ – доля молекул, скорости которых заключены в интервале скоростей от v до $v + dv$ в расчёт на единицу интервала.

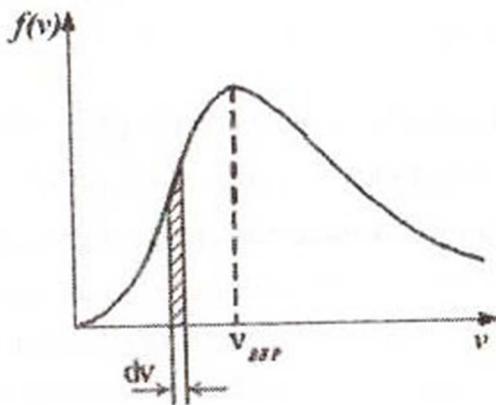


Рис. 13

Выберите неверное утверждение:

1) с увеличением температуры площадь под кривой не изменяется;

2) при изменении температуры положение максимума не изменяется;

3) с увеличением температуры максимум кривой смещается вправо.

Задание 10. Высотная космическая станция расположена на высоте $h = 3250$ м над уровнем моря. Найдите давление воздуха на этой высоте. Температуру воздуха t считайте постоянной и равной 5°C . Массу одного киломоля воздуха μ примите равной 29 кг/кмоль. Давление воздуха на уровне моря P_0 равно 760 мм рт. ст.

1) 510 мм рт. ст.; 2) 800 мм рт. ст.; 3) 300 мм рт. ст.; 4) 480 мм рт. ст.

Тема 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Теоретический материал

Силы межмолекулярного взаимодействия в газах. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы реального газа. Метастабильные состояния. Критическое состояние. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля – Томсона. Сжижение газов и получение низких температур.

Силы межмолекулярного взаимодействия в газах. Впервые молекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик И. Д. Ван-дер-Ваальс (1873 – 1923) для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Он предположил, что силы взаимодействия между молекулами являются силами притяжения, но при очень малых расстояниях между молекулами – силами отталкивания. В существовании таких сил нас убеждают многие простые явления. Например, капля воды, висят у водопроводного крана, не отрывается, пока её вес не станет достаточным для преодоления сил притяжения между молекулами. Результат взаимодействия определяется соотношением средней кинетической и средней потенциальной энергий взаимодействия молекул. Не существует универсального закона, описывающего межмолекулярное взаимодействие. Оно зависит от свойств молекул, условий взаимодействия, механизма его осуществления и других конкретных факторов. Поэтому межмолекулярное взаимодействие описывают всегда приближёнными формулами со строго определёнными границами их применимости.

Например, твёрдое состояние возникает тогда, когда энергия связи молекул значительно больше кинетической энергии их теплового движения. В результате этого возникает упорядоченная кристаллическая структура, соответствующая минимуму свободной энергии.

Эксперименты показали, что в зависимости от давления в реальном газе имеются следующие отступления от идеального газа. При 1 атм – 0,001 %; 100 атм – 5 %; 5000 атм – 50 %.

На малых расстояниях (10^{-10} м) между молекулами действуют силы отталкивания. Это выражение того факта, что молекула занимает некоторую область пространства и препятствует другим молекулам

проникать в эту область. Эти силы обнаруживаются в очень малой области, порядка размеров молекулы. Характер изменения потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния r выражается потенциалом. При $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ – силы отталкивания. Какой-либо универсальной формулы $U(r)$ не существует. Однако межмолекулярное взаимодействие можно определить формулой вида

$$U(r) = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^m},$$

в которой постоянные a , b , n , m подбирают из требований наилучшей аппроксимации реального потенциала. Как показало исследование потенциалов, в большинстве случаев хорошим приближением является зависимость, выражаемая в виде

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r^n} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r^n} \right)^6 \right],$$

которую называют *потенциалом Леннарда – Джонса*. Здесь ε – глубина потенциальной ямы, т. е. определяет энергию связи молекул. Если принять, что $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, и учесть, что энергия притяжения убывает с уменьшением расстояния пропорционально r^{-6} , а энергия отталкивания растёт $\sim r^{-12}$. Минимуму $U(r)$ соответствует расстояние, на котором силы взаимодействия равны нулю.

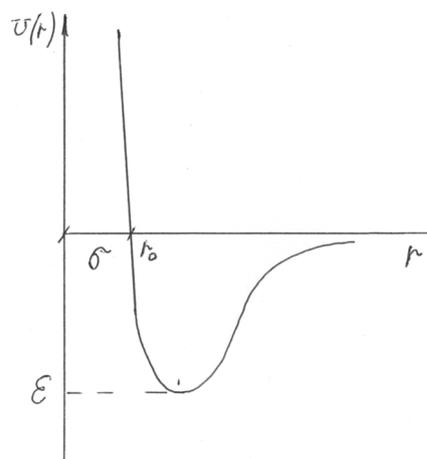


Рис. 14

На рис. 14 приведена качественная зависимость потенциальной энергии $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами. При $r = \sigma$ расстояние между неподвижными молекулами будет наименьшим.

Потенциал этого вида двухчастичный, т. е. его использование предполагает, что силы взаимодействия между двумя молекулами не изменяются в присутствии, например, третьей молекулы.

Кроме потенциала Леннарда – Джонса существует ещё множество потенциалов, например потенциал Букингема

$$U(r) = -\frac{a}{r^{-6}} + b \exp(-cr),$$

где параметры a , b и c связаны простыми соотношениями с глубиной ϵ и положением σ потенциальной ямы и определяются из различных экспериментальных данных (коэффициент диффузии, теплопроводности и вязкости и т. д.).

Следует отметить, что потенциалы Леннарда – Джонса и Букингема не учитывают ориентационные межмолекулярные взаимодействия, играющие важную роль в случае межатомных молекул. Зависимость $U(r)$ от ориентационного межмолекулярного взаимодействия особенно существенна в кристаллах. Её можно учесть с помощью множителя, в который входят углы, характеризующие взаимную ориентацию молекул, либо с помощью метода межатомных потенциальных функций. В этом случае потенциалы Леннарда – Джонса и Букингема используют для описания взаимодействий атомов, принадлежащих различным молекулам.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Экспериментальные исследования газов, проведённые в широком диапазоне давлений, показали, что PV не является постоянным при $T = \text{const}$, как это должно быть по уравнению идеальных газов. Произведение PV изменяется с давлением так, что при малых плотностях газа в нём действуют дополнительные силы притяжения, а при больших плотностях – силы отталкивания. В уравнении идеального газа $PV = \frac{m}{\mu} RT$ не учтено наличие сил притяжения

между молекулами, когда они удалены друг от друга, и сил отталкивания, когда они сближены. Действие сил отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею объём. Следовательно, силы отталкивания характеризуются эффективным объёмом молекулы. Отсутствие объёма у молекул означает, что объём сосуда V , входящий в уравнение состояния, т. е. тот объём, в котором движутся частицы, целиком доступен для движения каждой из них, так как все прочие частицы, будучи точками, не занимают объёма. Однако мы знаем, что молекулы имеют определённые размеры (порядка $\sim 10^{-10}$ м).

При атмосферном давлении среднее расстояние между молекулами в 10 раз превосходит их собственные размеры, а их общий объём в 2 тыс. раз меньше объёма, занимаемого газом. При этих условиях (а тем более при ещё меньших давлениях) можно пренебречь как объёмом

ёмом молекул, так и силами взаимодействия между ними, если последние быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами. При 100 атмосферах молекулы газа в среднем удалены друг от друга на расстояние, которое только вдвое больше их собственных размеров, а собственный объём молекул лишь в 20 раз меньше объёма газа. В этих условиях объёмом молекул нельзя пренебречь, а силы взаимодействия должны проявляться не только в моменты столкновений.

Наличие сил притяжения приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо приложить к газу для удержания его в заданном объёме. Поэтому с учётом двух поправок уравнение состояния идеального газа превращается в уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{m^2 a}{V^2}\right)(V - mb) = \frac{m}{\mu} RT,$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие разные значения для разных газов; $\frac{m^2}{V^2}$ – удельный объём.

Известно, что при определённых значениях давления и температуры газы конденсируются, т. е. переходят в жидкое состояние, существенно отличающееся от газообразного. Рассмотрим более подробно этот процесс.

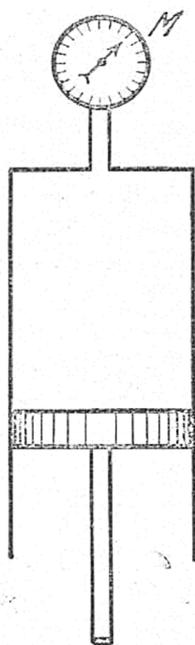


Рис. 15

Пусть исследуемый газ помещён в сосуд, закрытый подвижным поршнем (рис. 15). Будем поддерживать его температуру постоянной, но ниже характерного для каждого газа значения. Перемещая поршень, мы уменьшаем объём газа и увеличиваем его давление, которое измеряют манометром M . По мере подъёма поршня и, следовательно, уменьшения объёма газа его давление непрерывно растёт сначала обратно пропорционально объёму, а затем всё медленнее. Наконец, давление достигает некоторой предельной величины и дальше уже не изменяется, несмотря на то что подъём поршня продолжается. Можно заметить, что как раз в это время на

поверхности поршня и стенках сосуда появляются капельки жидкости. Дальнейшее продвижение поршня вверх сопровождается увеличением количества жидкости над поршнем и, соответственно, уменьшением

количества газа (пара) над жидкостью, но манометр при этом показывает неизменное давление. И оно остаётся постоянным до тех пор, пока весь объём между поршнем и стенками сосуда не окажется заполненным жидкостью. Если продолжать и после этого поднимать поршень, т. е. сжимать уже жидкость, то теперь даже самое незначительное уменьшение объёма вещества достигается ценой очень большого увеличения давления. Это говорит о том, что сжимаемость жидкости, в отличие от газа, существенно меньше.

Описанный процесс сжатия газа и превращения его в жидкость удобно графически изобразить изотермой. На оси ординат на графике (рис. 16) отложено давление, а по оси абсцисс – молярный объём, т. е. объём моля. При сравнительно больших удельных объёмах (малой плотности) газа уменьшение объёма сопровождается увеличением давления (участок *AB* кривой). Так продолжается до тех пор, пока объём не уменьшится до значения V_1 . Дальнейшее уменьшение объёма до значения V_2 не вызывает изменения давления. Начиная с V_2 уменьшение объёма требует уже резкого повышения давления. В точке *B*, соответствующей объёму V_1 , начинается процесс конденсации, и к тому моменту, когда объём достигнет значения V_2 , весь газ переходит в жидкое состояние. Наконец, резкое увеличение давления при уменьшении объёма ниже V_2 свидетельствует о том, что происходит уже сжатие самой жидкости.

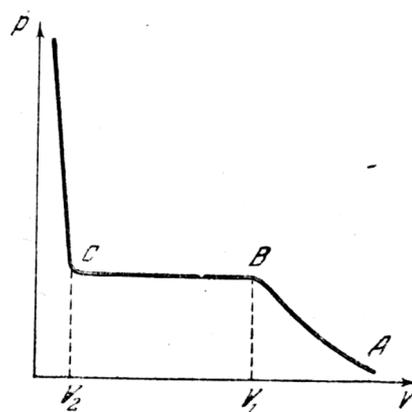


Рис. 16

При давлениях и объёмах, соответствующих участку *BC*, часть объёма сосуда занята жидкостью, а другая часть – газом, который в этом случае называют насыщенным паром. Ордината, соответствующая участку *BC*, определяет давление насыщенного пара, или, как говорят, упругость насыщенного пара при данной температуре.

Эксперименты показали, что при температуре 647,3 К плотности воды и её насыщенного пара становятся одинаковыми. Следовательно, при этой температуре стирается разница между жидкостью и её насыщенным паром. При температурах выше 647,3 К вода ведёт себя как обычный газ, т. е. при повышении давления её объём уменьшается.

Вместо двух одновременно существующих состояний, жидкого и газообразного, теперь остаётся только одно состояние – газообразное, хотя

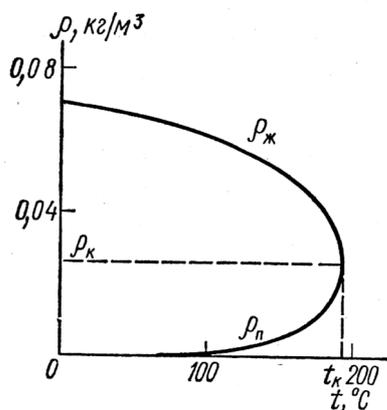


Рис. 17

при достаточно высоком давлении плотность такого газа может стать равной плотности жидкости и превзойти её. На рис. 17 представлена зависимость плотности паров эфира и жидкого эфира от температуры. С ростом температуры их плотности сближаются и при некоторой температуре становятся равными. При этой температуре обращаются в нуль коэффициент поверхностного натяжения и теплота парообразования.

Насыщенный пар и жидкость существуют совместно, если объём, в котором находится вещество, не меньше, чем $V_1 = \frac{m}{\rho_{\text{ж}}}$, и не больше, чем $V_2 = \frac{m}{\rho_{\text{п}}}$. Интервал значений объёмов, в которых насыщенный пар и жидкость существуют одновременно, равен

$$V_2 - V_1 = m \left(\frac{1}{\rho_{\text{п}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} \right).$$

С ростом температуры плотности пара $\rho_{\text{п}}$ и жидкости $\rho_{\text{ж}}$ сближаются. При этом для постоянной массы вещества интервал объёмов, в которых существуют насыщенный пар и жидкость, сужается. Одновременно с увеличением температуры растёт и давление насыщенного пара.

Это справедливо не только для воды, но и для других веществ. Для каждого вещества существует некоторая температура, при которой исчезает различие между паром и жидкостью и выше которой вещество может быть только однородным при любом сжатии. Такую температуру называют *критической*. Это понятие в 1861 году ввёл ирландский физикохимик Томас Эндрюс (1813 – 1885), исследуя углекислый газ. Разные вещества имеют различные значения критических температур. Например, для азота 126 К, для кислорода 154,3 К и т. д. Самой низкой в природе критической температурой обладает изотоп гелия He^3 – гелий с атомным весом 3. Она равна 3,35 К, или $-269,89^\circ\text{C}$.

Рассмотрим более подробно изотермы на графике зависимости давления от объёма (рис. 18). Пусть при температуре T_1 давление насыщенного пара P_1 . При температуре $T_2 > T_1$ давление насыщенного пара $P_2 > P_1$. Плотность пара $\rho_{п2}$ больше, чем $\rho_{п1}$, а плотность жидкости $\rho_{ж2}$ меньше, чем $\rho_{ж1}$. При критической температуре плотности пара и жидкости равны ρ_k , а давление – P_k . Горизонтальный участок графика изотермы стягивается в одну точку К. Эту точку на графике называют *критической*. Объём, который занимает вещество плотностью ρ_k , равен $V_k = \frac{m}{\rho_k}$. Этот объём называют *критическим*.

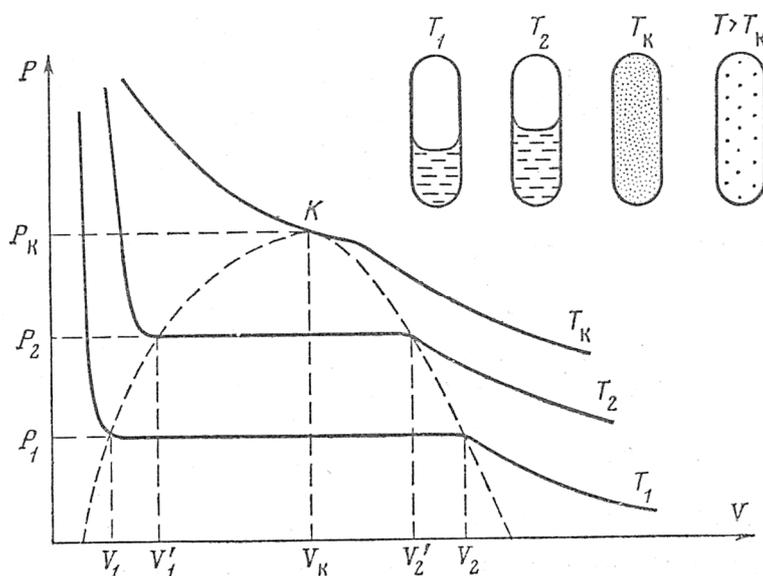


Рис. 18

Исчезновение границы между жидкостью и паром при критической температуре можно наблюдать экспериментально, если нагревать вещество в прозрачной запаянной ампуле. Поместим ампулу в некоторую массу этилового спирта m и запаяем её. Объём ампулы возьмём равным критическому $V_k = \frac{m}{\rho_k}$, где ρ_k – критическая плотность эфира, равная $0,026 \text{ кг/м}^3$. Если исходная температура T ниже критической, то в ампуле виден мениск, разграничивающий жидкость и пар (см. рис. 18).

По мере нагревания от температуры T до T_k плотность пара растёт. Всё бо́льшая часть вещества переходит в парообразное состояние.

Это ведёт к уменьшению уровня жидкости, но одновременно с этим жидкость расширяется и стремится занять больший объём. Эти два процесса взаимосвязаны и частично компенсируют друг друга. В результате граница жидкость – пар удерживается всё время вблизи середины трубки вплоть до критической температуры T_k . Для эфира она равна 194°C . При этой температуре плотность вещества по обе стороны мениска выравнивается, видимая граница расплывается. При температуре выше критической вся ампула оказывается заполненной прозрачным веществом. Эта однородность сохраняется и при дальнейшем нагреве. При охлаждении процессы протекают в обратном порядке.

Состояние с критическими параметрами (P_k, V_k, T_k) называют *критическим*. В этой точке нет различия между газом и жидкостью, т. е. газ и жидкость имеют одинаковые физические свойства. Решая уравнение для точки К, получаем значения критических параметров

$$P_k = \frac{a}{27b^2_k}, \quad V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

Выше критической температуры газ не может быть превращён в жидкость ни при каком давлении. На рис. 19 приведены изотермы Ван-дер-Ваальса. На изотерме отметим следующие важные участки. Участок AA' – газообразное состояние;

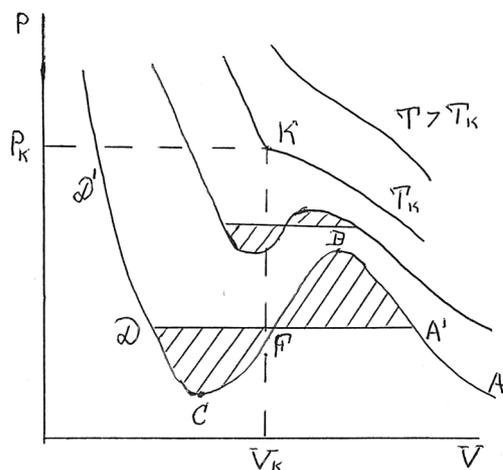


Рис. 19

Участок DD' – жидкое состояние. Участок $A'B$ – состояние переохлаждённого пара. Переохлаждённый пар – это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим свойствам оно продолжает находиться в газообразном состоянии, т. е. не сохраняет свой объём, стремится, как газ, расширяться. Участок CD – перегретая

жидкость. Перегретая жидкость – это такое состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим свойствам продолжает оставаться жидкостью. Эти состояния не бывают устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние. Такое состояние называют *метастабильным*. Участок CB – система не может находиться в

устойчивом равновесии: малейшие флуктуации (небольшие изменения) плотности должны самопроизвольно усиливаться. Поэтому область CB не может устойчиво существовать.

Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с экспериментальными данными. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса очень удачно, просто и наглядно учитывает основные особенности вещества в жидком и газообразном состояниях. В качественном смысле уравнение Ван-дер-Ваальса очень хорошо описывает систему жидкость – газ, однако в количественном отношении предсказания на его основе отклоняются от данных эксперимента.

1. Постоянные a и b зависят от температуры.

2. Величина $\frac{P_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375$ должна быть универсальной постоянной для всех веществ. В действительности для воды она составляет 0,23, для гелия – 0,31 и т. д.

3. Соотношение $V_k = 3b$ не соблюдается. Более точно $V_k \approx 2b$.

4. В области двухфазных состояний уравнение Ван-дер-Ваальса не обосновано теоретически и даёт расхождение с экспериментом.

На рис. 20 приведены изотермы реального газа и жидкости. Заштрихованная область – область двухфазных состояний. Рассмотрим поведение двухфазной системы. В этой области действует правило рычага

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{г}}} = \frac{V_1 - V}{V - V_2}.$$

Отношение масс жидкой и газообразной фаз таково, что удаление точки D от точки B соответствует увеличению массы жидкости.

Внутренняя энергия реального газа. Для идеальных газов молярная (или удельная) теплоёмкость не зависит ни от температуры, ни от объёма, занимаемого газом. Это связано с тем, что внутренняя энергия U идеального газа не зависит от объёма, занимаемого молекулами (или единицами массы) этого газа, т. е. от плотности, и определяется только тем-

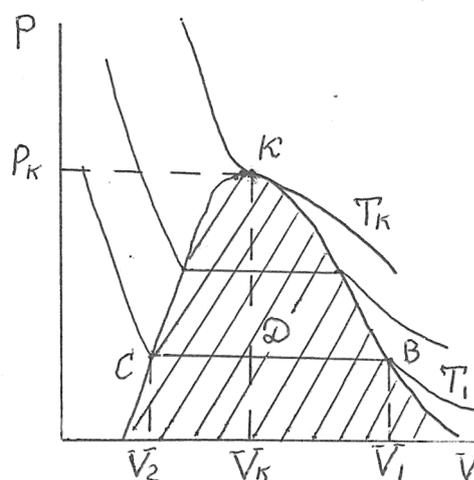


Рис. 20

пературой. Это справедливо для идеального газа. В случае с неидеальным газом внутренняя энергия U может зависеть не только от температуры, но и от объёма, занимаемого данной массой газа. Это связано с тем, что в идеальных газах внутренняя энергия складывается из кинетической энергии молекул, зависящей от температуры, и потенциальной энергии, зависящей от плотности.

Таким образом, для неидеальных газов внутренняя энергия U 1 моля газа является функцией температуры T и занимаемого им объёма, т. е. $U = f(T, V)$. Изменение внутренней энергии dU складывается из двух частей: части, зависящей только от изменения температуры при неизменном объёме, которую мы обозначим как $(dU)_V$, и части $(dU)_T$, зависящей только от изменения объёма при неизменной температуре. Индексы обозначают, что данные процессы проходят или при постоянном объёме, или при постоянной температуре. Следовательно,

$$(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT,$$

где $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ – это изменение внутренней энергии, приходящееся на единицу изменения температуры при постоянном объёме. Так же будет и для внутренней энергии при постоянной температуре

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

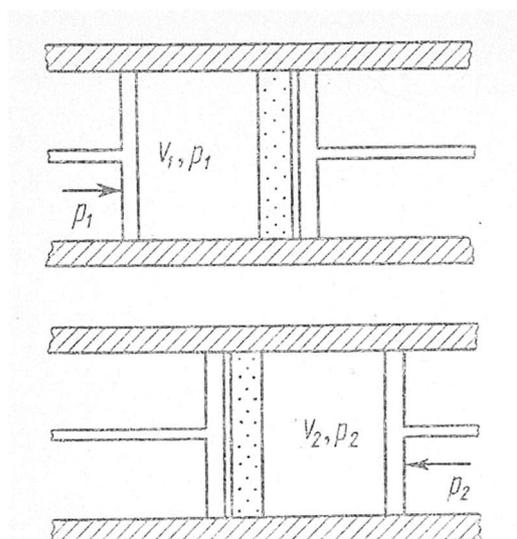


Рис. 21

ласти с большим давлением P_1 пропускается через пористую перегородку в область с меньшим давлением P_2 . При таком расширении газа

Тогда полная внутренняя энергия реального газа будет складываться из двух частей

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

Эффект Джоуля – Томсона. Сжижение газов и получение низких температур. При расширении газ производит работу. Если газ изолирован, то источником работы будет внутренняя энергия. Рассмотрим следующий опыт. В адиабатно изолированном цилиндре (рис. 21) газ из области с большим давлением P_1 пропускается через пористую перегородку в область с меньшим давлением P_2 . При таком расширении газа

с перепадом давления ($\Delta P = P_2 - P_1 < 0$) происходит изменение температуры. По разные стороны перегородки один и тот же газ занимает объёмы V_1 и V_2 и находится под разными давлениями. Если $P_1 > P_2$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объёма V_1 в объём V_2 . Для того чтобы $P_1 = \text{const}$ и $P_2 = \text{const}$, необходимо поршень Π_1 двигать в цилиндр, уменьшая объём V_1 и совершая работу над газом, а поршень Π_2 выдвигать из цилиндра, благодаря чему газ совершит работу. В случае идеального газа имеем $P_1|\Delta V_1| = P_2|\Delta V_2| = (T = \text{const})$.

Иначе в реальном газе, когда внутренняя энергия включает в себя также потенциальную энергию взаимодействия молекул. Расширение реального газа без теплообмена должно сопровождаться изменением его температуры, т. е. в реальном газе происходит постоянное противоборство сил притяжения и отталкивания. Если при некотором изменении давления средняя энергия взаимодействия молекул уменьшается, то газ нагревается, а если увеличивается, то газ охлаждается. Этим определяется знак эффекта Джоуля – Томсона. Эффект может иметь различные знаки при различных давлениях. Явление изменения температуры газа при его стационарном течении через пористую перегородку, которое в 1852 – 1862 годах открыли Джеймс Джоуль (1818 – 1889) и Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824 – 1907), получило название эффекта Джоуля – Томсона.

Эффект Джоуля – Томсона происходит при постоянной энтальпии (теплосодержании)

$$H = U + PV = \text{const}$$

и будет определяться

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{C_p} [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V] dP.$$

Количественно эффект Джоуля – Томсона характеризуется дифференциальным коэффициентом Джоуля – Томсона μ , который определяется отношением изменения температуры газа ΔT к вызвавшему его изменению давления ΔP

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P}.$$

Поведение кривой инверсии (рис. 22), найденное для газа Ван-дер-Ваальса, характерно для всех реальных газов. Для большинства га-

зов температура инверсии лежит значительно выше критической, поэтому в процессе эффекта Джоуля – Томсона такие газы, как кислород и азот, охлаждаются.

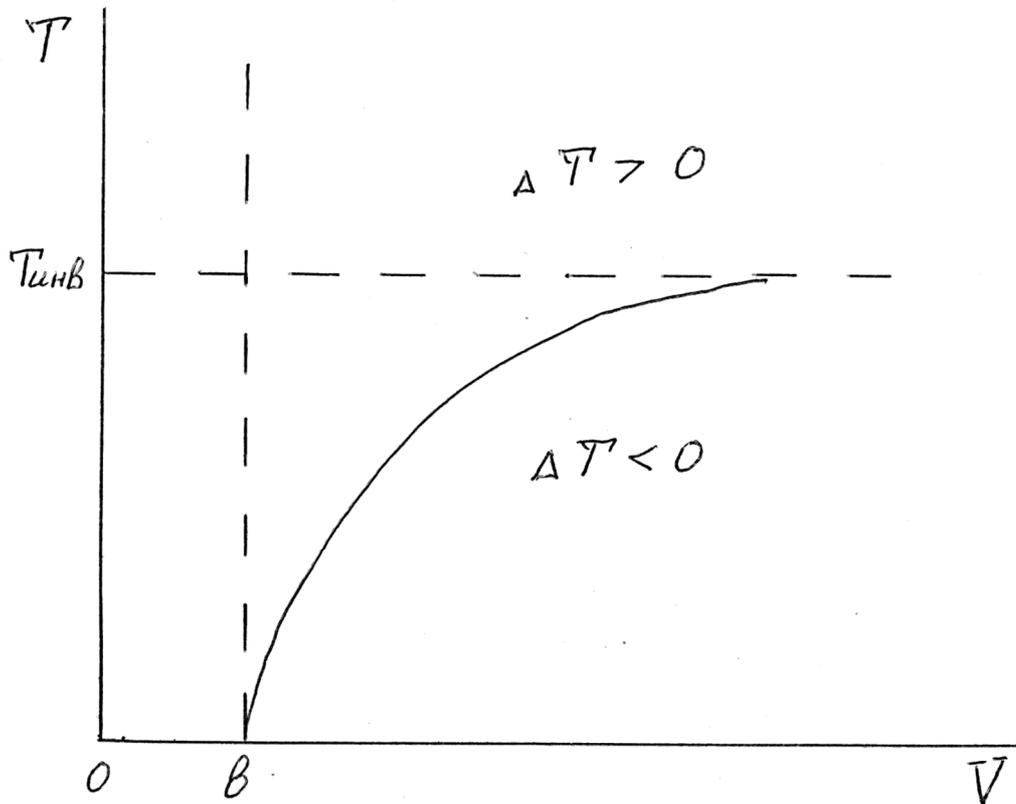


Рис. 22

Температуру, при которой $(\frac{\partial T}{\partial P})_H = 0$, т. е. происходит изменение знака эффекта Джоуля – Томсона, называют *температурой инверсии*

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}.$$

Если μ ниже температуры инверсии, эффект положительный (при $\Delta P < 0$ и $\Delta T < 0$) – газ охлаждается; если μ выше, эффект отрицательный (при $\Delta P > 0$ и $\Delta T > 0$) – газ нагревается.

Существуют три основных метода получения низких температур:

- 1) испарение жидкостей;
- 2) использование эффекта Джоуля – Томсона;
- 3) обратимое адиабатическое расширение газа с совершением внешней работы.

На первом принципе работают домашние холодильники. С помощью второго метода в 1898 году член Лондонского королевского общества Джеймс Дьюар (1842 – 1923) впервые получил жидкий водород, а в 1899 году – твёрдый. В 1892 году Дьюар изобрёл сосуд для сохранения сжиженных газов (сосуд Дьюара). Теплота передаётся движением молекул при их столкновении друг с другом. Если молекул мало, то передача тепла затрудняется. Дьюар показал, что если сделать сосуд с полой оболочкой, выкачать из неё воздух и положить в такой сосуд лёд, то он долго не будет таять, так как приток тепла через стенки будет очень мал. Конструктивно этот сосуд представляет собой ёмкость, состоящую из двух стенок, между которыми откачан воздух. Поэтому охлаждённый до жидкого состояния газ может сохраняться длительное время. В настоящее время прообраз сосуда Дьюара – термос, который нашёл широчайшее применение в повседневной жизни людей. Его широко используют для хранения пищи при высокой или низкой температурах. Жизнь современного человека немислима без термосов.

Если газ находится ниже критической температуры, то его можно перевести в жидкое состояние простым сжатием. Однако T_k многих газов низкая (O_2 , N_2). Достижение столь низкой температуры – непростая задача. Для понижения температуры используют охлаждение газа в процессе адиабатического расширения. При комнатных температурах это имеет место для большинства газов, в частности для воздуха и углекислоты. Если взять баллон с газообразной углекислотой под давлением 100 – 200 атмосфер и заставить её вытекать в атмосферу через вентиль (дросселировать), то получится настолько значительное охлаждение, что углекислота перейдёт в твёрдое состояние. Схема охлаждения с помощью этих методов такова. Газ изотермически сжимается до большого давления в несколько сотен атмосфер при комнатной температуре. После этого он расширяется в процессе эффекта Джоуля – Томсона либо адиабатно. В обоих случаях газ охлаждается. Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большого давления. Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения и т. д. В конце концов температура понижается до необходимого значения. Эффект Джоуля – Томсона применяют для получения жидкого кислорода. В настоящее время жидкий кислород доста-

точно широко используют в науке и технике. Для его получения из воздуха работают целые заводы. Например, прежде всего его используют на стартовых комплексах в качестве окислителя в ракетных двигателях, а также в качестве охладителей в физике, медицине, химии и других областях науки.

При самых низких температурах только два вещества – водород и гелий – могут находиться в газообразном состоянии с заметным давлением. Все другие газы при значительно более высоких температурах твердеют, а упругости их паров становятся ничтожно малыми. При самых низких температурах наблюдаются некоторые специфические квантовые явления, которые нельзя считать результатом постепенного изменения свойств вещества с понижением температуры. Явления эти возникают скачком при вполне определённой температуре и не имеют аналогов при высоких температурах. Это, прежде всего, явления сверхпроводимости и сверхтекучести. Первое из них заключается в скачкообразном исчезновении электрического сопротивления в металлах и наблюдается у довольно большого числа чистых металлов и сплавов. Второе относится к одному-единственному в природе веществу – жидкому гелию.

Рассмотрим его более подробно. Следует отметить, что жидкий гелий – это самая холодная жидкость в природе. Обычный гелий (He^4), состоящий из атомов с атомным весом 4, имеет критическую температуру 5,25 К. Следовательно, в жидком состоянии он может существовать только ниже этой температуры. Под давлением в 1 атмосферу он кипит при 4,21 К. Ещё более низкую критическую температуру имеет редкий изотоп гелия с атомным весом 3 (He^3). Она равна 3,35 К, а под давлением своих паров, равным 1 атмосфере, жидкий He^3 кипит при 3,195 К.

Наиболее важная особенность жидкого гелия – существование двух его модификаций, переходящих одна в другую при 2,186 К (при этой температуре переход происходит при давлении паров в 1 атмосферу; под повышенным давлением температура перехода более низкая). Эти две модификации называют He I и He II . Точку перехода из одной модификации в другую называют λ -точкой. Это название произошло из-за вида кривой теплоёмкости жидкого гелия, напоминаю-

щего греческую букву λ (рис. 23). Скачок теплоёмкости в точке перехода – важная черта этого перехода. Переход He I в He II происходит без выделения или поглощения скрытой теплоты.

Жидкий He I, т. е. гелий выше λ -точки, обладает нормальными для сжиженных газов свойствами, если не считать его очень низкой температуры. Внешне это бесцветная жидкость, бурно кипящая с обильным выделением пузырьков. Плотность жидкого гелия составляет около $0,12 \text{ г/см}^3$. Низкотемпературная же модификация жидкого гелия He II по своим свойствам резко отличается

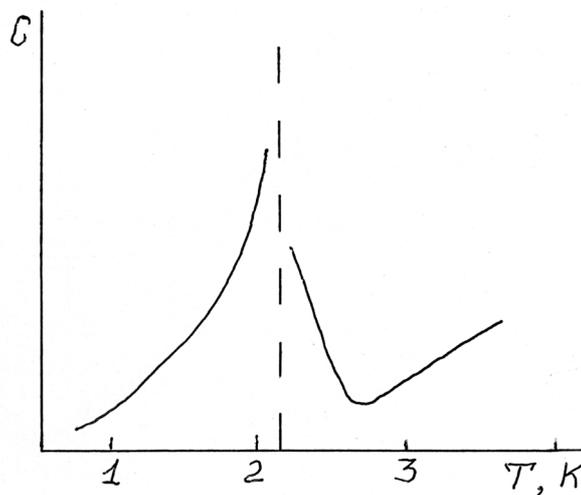


Рис. 23

как от He I, так и от всех других жидкостей в природе. Даже внешне жидкий He II резко отличается от He I тем, что тотчас же после того, как температура опускается ниже λ -точки, прекращается бурное кипение и образование пузырьков. Было сделано важное открытие: особенность жидкого He II – *сверхтекучесть*. Этим свойством не обладает ни одно вещество в природе: при своём течении через тонкие капилляры, щели и так далее не испытывает никакого трения, т. е. его вязкость равна нулю. Эксперименты в этом направлении в 1940 году провёл советский учёный П. Л. Капица (1894 – 1984). Следует отметить, что в настоящее время экспериментально установлено, что явление сверхтекучести наблюдается и в жидком He³. Однако этот эффект можно наблюдать лишь при температуре в несколько милликельвинов ($\sim 2,6 \text{ мК}$) под давлением $\sim 34 \text{ атм}$.

Теоретическое объяснение свойству сверхтекучести в 1941 году дал Л. Д. Ландау (1908 – 1968). Сверхтекучесть оказалась квантовым эффектом, т. е. явлением, которое может быть объяснено только квантовой механикой. В задачу настоящего пособия не входит рассмотрение вопросов квантовой механики.

Область температур ниже $0,3 \text{ К}$ называют *сверхнизкими температурами*. Методом адиабатического размагничивания парамагнит-

ных солей удаётся достичь температур $\sim 10^{-3}$ К. Тем же методом с использованием ядерного парамагнетизма в системе атомных ядер были достигнуты температуры $\sim 10^{-6}$ К. Охлаждение до сверхнизких температур применяют в ядерной физике, например, для создания мишеней и источников с поляризованными ядрами при изучении анизотропии рассеяния элементарных частиц. В настоящее время получение сверхнизких температур – это отдельный раздел современной физики.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Напишите уравнение Ван-дер-Ваальса. Какой смысл имеют константы Ван-дер-Ваальса, входящие в это уравнение?

Задание 2. В чём заключается эффект Джоуля – Томсона?

Задание 3. Каков принцип сжижения газов?

Задание 4. Что такое пересыщенный пар?

Задание 5. Что такое перегретая жидкость?

Задание 6. В сосуде вместимостью $V = 0,3$ л находится углекислый газ, содержащий количество вещества $\nu = 1$ моль при температуре $T = 300$ К. Определите давление P газа по уравнению Ван-дер-Ваальса.

1) 5,67 МПа; 2) 2,01 МПа; 3) 3,43 МПа.

Задание 7. Давление P кислорода равно 7 МПа, его плотность $\rho = 100$ кг/м³. Найдите температуру T кислорода.

1) 105 К; 2) 287 К; 3) 345 К.

Задание 8. Определите давление P водяного пара массой $m = 1$ кг, взятого при температуре $T = 380$ К и объёме $V = 1000$ л.

1) 174 кПа; 2) 243 кПа; 3) 300 МПа.

Задание 9. Критическая температура $T_{кр}$ аргона равна 151 К, а критическое давление $P_{кр} = 4,86$ МПа. Определите по этим данным критический молярный объём $Vm_{кр}$ аргона.

1) 96,8 см³/моль; 2) 119,8 см³/моль; 3) 36,5 см³/моль.

Задание 10. Вычислите критическую температуру $T_{кр}$ и давление $P_{кр}$ кислорода.

1) 150 К и 5 МПа; 2) 250 К и 3 МПа; 3) 350 К и 6 МПа.

Тема 4. СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Теоретический материал

Аморфные и кристаллические тела. Деформации твёрдого тела. Закон Гука. Кристаллическая решётка. Дальний порядок. Дефекты в кристаллах. Фазы вещества. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы первого и второго рода. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация. Фазовая диаграмма (диаграмма состояния). Тройная точка. Полиморфизм.

Аморфные и кристаллические тела. *Аморфными* называют тела, физические свойства которых одинаковы по всем направлениям. Примерами аморфных тел могут служить куски затвердевшей смолы, янтарь, изделия из стекла. Аморфные тела являются *изотропными* телами. Изотропность (одинаковость) физических свойств аморфных тел объясняется беспорядочностью расположения составляющих их атомов и молекул.

Твёрдые тела, в которых атомы или молекулы расположены упорядоченно и образуют периодически повторяющуюся внутреннюю структуру, называют *кристаллами*. Физические свойства кристаллических тел неодинаковы в различных направлениях, но совпадают в параллельных направлениях. Это свойство кристаллов называют *анизотропией*.

Анизотропия механических, тепловых, электрических и оптических свойств кристаллов объясняется тем, что при упорядоченном расположении атомов, молекул или ионов силы взаимодействия между ними и межатомные расстояния оказываются неодинаковыми по различным направлениям.

Кристаллические тела делят на монокристаллы и поликристаллы. *Монокристаллы* обладают геометрически правильной внешней формой. Главный признак монокристалла – периодически повторяющаяся внутренняя структура во всём объёме. *Поликристаллическое тело* представляет собой совокупность сросшихся друг с другом хаотически ориентированных маленьких кристаллов – кристаллитов.

Кристаллы имеют форму различных призм и пирамид, в основании которых могут лежать только правильный треугольник, квадрат, параллелограмм и шестиугольник. Как показал в 1890 году на основе

геометрических соображений русский кристаллограф и минералог Е. С. Фёдоров (1853 – 1919), может существовать всего 230 различных пространственных групп, которые распределяются по кристаллическим системам следующим образом: кубическая – 36, тетрагональная – 68, гексагональная – 27, ромбоэдрическая – 59, моноклинная – 13, триклинная – 2. Среди 230 пространственных групп 11 пар отличаются только направлениями вращения винтовых осей. Представления о периодической структуре кристаллов и симметрии расположения атомов в них в настоящее время имеют строгое экспериментальное подтверждение. Наглядные картины расположения атомов в кристалле удаётся получать с помощью электронного микроскопа и ионного проектора.

Деформации твёрдого тела. Рассматривая механику твёрдого тела, мы пользовались понятием абсолютно упругого тела. Однако в природе абсолютно упругих тел нет, так как все реальные тела под действием сил изменяют свою форму и размеры, т. е. деформируются.

Деформацию называют *упругой*, если после прекращения действия сил тело принимает первоначальные размеры и форму. Деформации, которые сохраняются в теле после прекращения действия внешних сил, называют *пластическими* (или остаточными). Деформации реального тела всегда пластические, так как они после прекращения действия внешних сил никогда полностью не исчезают. Однако если остаточные деформации малы, то ими можно пренебречь и рассматривать упругие деформации.

В теории упругости доказывается, что все виды деформаций (растяжение или сжатие, сдвиг, изгиб, кручение) могут быть сведены к одновременно происходящим деформациям растяжения или сжатия и сдвига.

Рассмотрим однородный стержень длиной l и площадью поперечного сечения S , к концам которого приложены направленные вдоль его оси силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 ($F_1 = F_2 = F$), в результате чего длина стержня меняется на величину Δl . Естественно, что при растяжении Δl положительно, а при сжатии – отрицательно.

Силу, действующую на единицу площади поперечного сечения, называют *напряжением*

$$\sigma = \frac{F}{S}.$$

Если сила направлена по нормали к поверхности, напряжение называют *нормальным*, если же по касательной к поверхности – *тангенциальным*.

Количественная мера, характеризующая степень деформации, испытываемой телом, – это его относительная деформация. Так, относительное изменение длины стержня (продольная деформация) равно

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l},$$

а относительное поперечное растяжение (сжатие)

$$\varepsilon' = \frac{\Delta d}{d},$$

где d – диаметр стержня.

Деформации ε и ε' всегда имеют разные знаки (при растяжении Δl положительно, а Δd отрицательно, при сжатии Δl отрицательно, а Δd положительно). Из опыта вытекает взаимосвязь ε и ε'

$$\varepsilon' = \mu\varepsilon,$$

где μ – положительный коэффициент, зависящий от свойств материала, называемый коэффициентом Пуассона (С. Пуассон (1781 – 1840)).

Закон Гука. Английский физик Р. Гук (1635 – 1703) экспериментально установил, что для малых деформаций относительное удлинение ε и напряжение σ прямо пропорциональны друг другу

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где коэффициент пропорциональности E – модуль Юнга (Т. Юнг (1773 – 1829)). Он определяется напряжением, вызывающим относительное удлинение, равное единице, и зависит от свойств материала и его состояния.

Из формул вытекает, что

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} = \frac{F}{ES},$$

или

$$F = \frac{ES}{l} \Delta l = k\Delta l,$$

где k – коэффициент упругости.

Деформации твёрдых тел подчиняются закону Гука до известного предела. Связь между деформацией и напряжением представляют

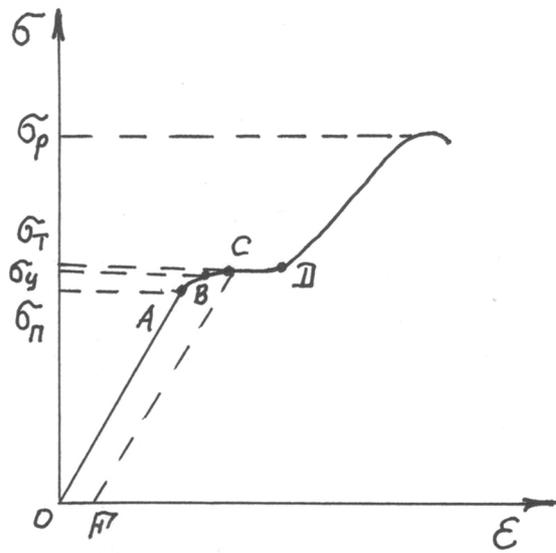


Рис. 24

в виде диаграммы напряжений, которую мы качественно рассмотрим для металлического образца. Из рис. 24 видно, что линейная зависимость $\sigma = f(\epsilon)$, установленная Гуком, выполняется лишь в очень узких пределах до так называемого предела пропорциональности ($\sigma_{\text{п}}$). При дальнейшем увеличении напряжения деформация ещё упругая (хотя зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ уже нелинейна) и до предела упругости ($\sigma_{\text{у}}$) остаточные деформации уже не возникают. За пределами упругости в теле возникают остаточные деформации, и гра-

фик, описывающий возвращение тела в первоначальное состояние после прекращения действия силы, изобразится не кривой BO , а параллельной ей CF . Напряжение, при котором появляется заметная остаточная деформация ($\approx 0,2\%$), называют *пределом текучести* ($\sigma_{\text{т}}$) – точка C на кривой. В области CD деформация возрастает без увеличения напряжения, т. е. тело как бы «течёт». Эту область называют *областью текучести* (или областью пластических деформаций). Материалы, для которых область текучести значительна, называют *вязкими*, для которых же она практически отсутствует, – *хрупкими*. При дальнейшем растяжении (за точку D) происходит разрушение тела. Максимальное напряжение, возникающее в теле до разрушения, называют *пределом прочности* ($\sigma_{\text{р}}$).

Диаграмма напряжений для реальных твёрдых тел зависит от различных факторов. Одно и то же твёрдое тело может при кратковременном действии сил проявлять себя как хрупкое, а при длительных, но слабых силах – как текучее.

Вычислим потенциальную энергию упругорастянутого (сжатого) стержня, которая равна работе, совершаемой внешними силами при деформации,

$$\Pi = A = \int_0^{\Delta l} F dx,$$

где x – абсолютное удлинение стержня, изменяющееся в процессе деформации от нуля до Δl . Согласно закону Гука $F = kx = \frac{ESx}{l}$. Поэтому

$$\Pi = \int_0^{\Delta l} \frac{ES}{l} x dx = \frac{1}{2} \frac{ES}{l} (\Delta l)^2,$$

т. е. потенциальная энергия пропорциональна квадрату деформации $(\Delta l)^2$.

Деформацию сдвига проще всего осуществить, если взять брусок, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, и приложить к нему силу \vec{F}_τ , касательную к его поверхности (нижняя часть бруска закреплена неподвижно). Относительная деформация сдвига определяется из формулы

$$\operatorname{tg} \gamma = \Delta s / h,$$

где Δs – абсолютный сдвиг параллельных слоёв тела друг относительно друга; h – расстояние между слоями (для малых углов $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma$).

Кристаллическая решётка. Дальний порядок. Дефекты в кристаллах. Кристаллические твёрдые тела обладают *анизотропией* – зависимостью физических свойств от направления слоёв внутри кристалла. Например, тепловое расширение кристаллов, механическая прочность, оптические свойства (скорость распространения света, показатель преломления) зависят от направления слоёв внутри кристалла. Для наглядного представления внутренней структуры кристалла применяют способ его изображения с помощью пространственно-кристаллической решётки, узлы которой совпадают с центрами атомов и молекул в кристалле (рис. 25).

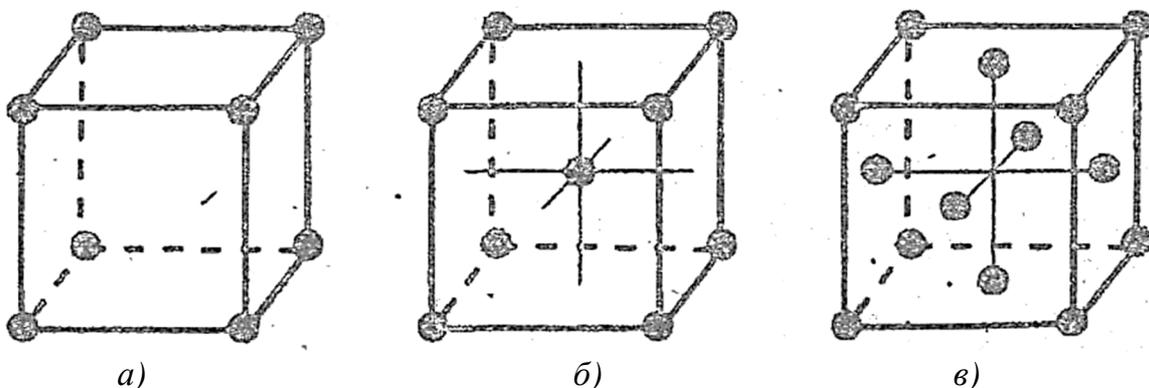


Рис. 25

Совокупность пространственно расположенных атомов образует периодическую структуру, называемую *кристаллической решёткой*. Точки, в которых расположены сами атомы (точнее, точки, относительно которых они совершают тепловые и нулевые колебания), называют узлами кристаллической решётки. Поскольку нас интересует только пространственная периодичность в расположении атомов, то можно отвлечься от их внутренней структуры и рассматривать атомы как геометрические точки. Различают следующие четыре типа кристаллических решёток.

1. *Ионные кристаллы* – большинство неорганических соединений, например, соли (NaCl), окиси металлов и т. д. В узлах кристаллических решёток ионных кристаллов размещаются правильно чередующиеся положительные и отрицательные ионы, между которыми действуют главным образом силы электростатического взаимодействия, осуществляющие ионную (гетерополярную связь). В процессе кристаллизации одни атомы (например, Na) теряют электроны, которые присоединяются к другим атомам (например, Cl), и возникают два противоположно заряженных иона.

2. *Атомные (валентные) кристаллы* – кристаллические решётки полупроводников (Te, Ge) и др. Типичные примеры таких кристаллов – разновидности углерода (алмаз, графит). В узлах кристаллических решёток атомных кристаллов находятся электрически нейтральные атомы, чаще всего одинаковые, между которыми осуществляется особая ковалентная (гомеополярная) связь, имеющая квантовомеханическое происхождение.

3. *Молекулярные кристаллы* – Br₂, I₂, CH₄, нафталин, парафин, многие твёрдые органические соединения. В узлах кристаллических решёток таких кристаллов находятся молекулы, сохранившие свою индивидуальность. Между этими молекулами действуют силы притяжения, характерные для взаимодействия молекул. Относительно малая устойчивость молекулярных кристаллов, низкие температуры плавления объясняются тем, что силы притяжения между их молекулами меньше, чем у кристаллов других типов.

4. *Металлические кристаллы* (металлы). При кристаллизации металлов происходит отщепление от атомов внешних (валентных) электронов и образуются положительные ионы. Положительные ионы располагаются в узлах кристаллической решётки. Внешние (валентные)

электроны становятся коллективными (обобществлёнными) – они принадлежат всему кристаллу в целом, образуя электронный газ (элегаз) в металлах. Металлическая связь в кристаллической решётке металлов обеспечивается притяжением между положительно заряженными ионами, находящимися в узлах кристаллической решётки, и отрицательно заряженным электронным газом. Коллективизированные электроны металлов как бы «стягивают» положительные ионы, уравновешивая отталкивание между ними. При расстояниях между ионами, равных периоду кристаллической решётки, возникает устойчивая конфигурация ионов, соответствующая условию равенства сил, стягивающих ионы, и сил их взаимного отталкивания. Электронный газ обеспечивает хорошую электропроводность и теплопроводность металлов.

Основная особенность кристаллов, отличающая их от жидкостей и аморфных твёрдых тел, – периодичность пространственного расположения атомов, молекул или ионов, из которых состоит кристалл. Такая периодичность получила название *дальнего порядка*.

В реальных кристаллических решётках существуют отклонения от идеального расположения атомов в решётке. Все такие отклонения называют *дефектами кристаллической решётки*. Их можно разделить на макроскопические и микроскопические. К *макроскопическим дефектам* относят поры, трещины, инородные макроскопические включения и пр. Наиболее простые микроскопические дефекты – точечные дефекты. К ним относятся (рис. 26): а) отсутствие атома в каком-либо узле решётки (вакансия); б) замена «своего атома» решётки каким-либо другим («чужим») атомом; в) внедрение своего или чужого атома в межузельное пространство.

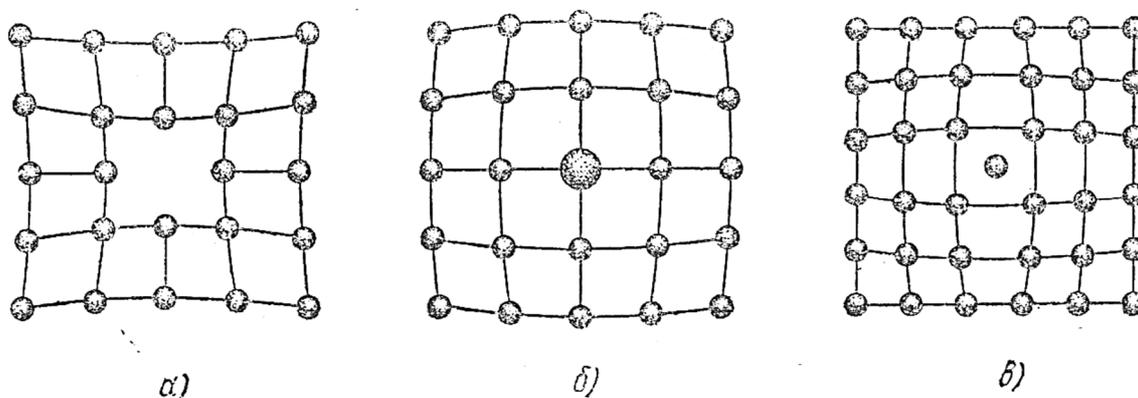


Рис. 26

Точечные дефекты – вакансии и межузельные атомы – могут возникнуть в результате тепловых флуктуаций. Такие дефекты называют *термодинамически равновесными*. При нагревании кристалла концентрация вакансий и межузельных атомов возрастает экспоненциально.

Фазы вещества. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы первого и второго рода. Всё множество термодинамических систем разделяют на два класса: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные – это такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому. Примеры таких систем – смеси различных газов и растворы, как жидкие, так и твёрдые.

Гетерогенными называют системы, которые состоят из нескольких физически однородных, или гомогенных, тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств. Эти системы представляют собой совокупности или различных агрегатных состояний одного и того же вещества (лёд – вода, вода – пар и т. д.), или различных кристаллических модификаций (серое и белое олово и др.), или различных продуктов взаимного растворения (водный раствор соли – твёрдая соль – пар), или продуктов химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твёрдое химическое соединение двух металлов).

Гомогенную часть системы, отделённую от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства, называют *фазой*. Пример: вода в сосуде – система двухфазная: жидкая фаза – вода; газообразная – смесь воздуха с водяными парами. В пределах одного агрегатного состояния (агрегатных состояний всего четыре: твёрдое, жидкое, газообразное и плазменное) вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лёд в пяти модификациях – фазах).

Полиморфизм – это способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной атомно-кристаллической структурой. Каждое из таких состояний (термодинамических фаз) называют *полиморфной модификацией*, и оно устойчиво при определённых условиях (температуре и давлении). Различие в структуре обуславливает и различие в свойствах полиморфных модификаций данного вещества. Полиморфизм (однообразный) был открыт в 1822 году немецким учёным

Э. Мичерлихом. Им обладают некоторые простые вещества (аллотропия) и многие соединения. Так, две модификации углерода: кубическая (алмаз) и гексагональная (графит) – резко отличаются по физическим свойствам. Полиморфизм наблюдается и в жидких кристаллах.

Области устойчивости полиморфных модификаций и точки перехода между ними определяются фазовыми диаграммами равновесия, расчёт которых основан на вычислении термодинамических характеристик, а также спектра колебаний кристаллической решётки для различных модификаций.

Переход из одной фазы в другую – фазовый переход – всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Если система – однокомпонентная, т. е. состоит из химически однородного вещества или его соединения, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния.

Различают фазовые переходы двух родов. *Фазовый переход I рода* (плавление, кристаллизация) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой *теплотой фазового перехода*. Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объёма.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объёма, называют *фазовыми переходами II рода*. Эти переходы характеризуются постоянством объёма и энтропии, но скачкообразным изменением теплоёмкости (сверхпроводимость, сверхтекучесть). Фазовые переходы II рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Для наглядного изображения фазовых превращений используют диаграмму состояния $P-T$ (рис. 27). Кривые на диаграмме называют *кривыми фазового равновесия*, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз. Здесь ТТ – твёрдое тело, Ж – жидкость, К – критическая точка, КИ – кривая испарения, КП – кривая плавления, КС – кривая сублимации (возгонки). Зависимость $P-T$ для процесса сублимации – это процесс перехода из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние,

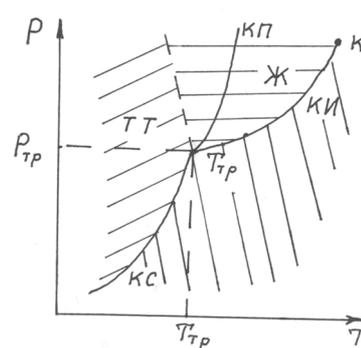


Рис. 27

и наоборот. $P_{\text{тр}}$, $T_{\text{тр}}$ – тройная точка. Эта точка одновременного сосуществования трёх фаз вещества.

Термодинамика даёт метод расчёта кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)},$$

где L – теплота фазового перехода; T – температура перехода. Эту формулу называют уравнением Клапейрона – Клаузиуса, и она позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку L и T положительны, наклон задаётся знаком $V_2 - V_1$.

Испарение и конденсация. *Парообразование* – это процесс перехода вещества из жидкого состояния в газообразное. Парообразование, происходящее при любой температуре со свободной поверхности жидкости, называют *испарением*. В поверхностном слое и вблизи поверхности жидкости действуют силы, которые обеспечивают существование поверхности и не позволяют молекулам покидать объём жидкости. Благодаря тепловому движению некоторая часть молекул имеет достаточно большие скорости, чтобы преодолеть силы, удерживающие молекулы в жидкости, и покинуть жидкость. Молекулы, которые обладают наибольшей скоростью и кинетической энергией теплового, хаотического движения, испаряются, в результате чего жидкость охлаждается. Оно наблюдается при любой температуре, но его интенсивность возрастает с увеличением температуры. Мера процесса парообразования – скорость парообразования (это количество жидкости, переходящей в пар за единицу времени с единицы площади поверхности жидкости). Следует отметить, что охлаждение при испарении жидкостей имеет широкое применение. Например, при перевозке скоропортящихся продуктов для охлаждения вагонов в специальных устройствах испаряют жидкий аммиак или двуокись углерода. Испарение жидкого аммиака в змеевиках холодильных установок используют для получения льда. Змеевики проходят через раствор соли и охлаждают его ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. В растворе соли помещаются формы из листовой стали, наполненные водой. В результате в этих формах, омываемых охлаждённым раствором, образуются куски льда.

Конденсация – процесс, обратный испарению. Центрами конденсации являются ионы. Ионы становятся зародышем конденсации потому, что энергия его электрического поля уменьшается при образовании и увеличении капли жидкости вокруг него.

Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единицу поверхности, равно числу молекул, переходящих из пара в жидкость, то наступает динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации. Скорость конденсации определяется числом молекул, переходящих из пара в жидкость через единицу площади поверхности жидкости в единицу времени.

Пар, находящийся в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью, называют *насыщенным*. Давление насыщающего (насыщенного) пара зависит только от его химического состава и температуры и не зависит от величины свободного от жидкости объёма сосуда, в котором находится пар. Давление насыщающего (насыщенного) пара быстро возрастает с увеличением его температуры.

Плавление и кристаллизация. *Плавление* – переход вещества из кристаллического состояния в жидкое. Плавление происходит с поглощением тепла как фазовый переход I рода. Оно состоит в позиционном разупорядочении системы: регулярное пространственное расположение атомов (молекул) сменяется нерегулярным при незначительном изменении средних расстояний между ними.

При повышении температуры амплитуда колебаний частиц увеличивается до тех пор, пока кристаллическая решётка не разрушится, – твёрдое тело плавится. Температура плавления зависит от давления. Диаграмма состояния кристалл – жидкость двухкомпонентной системы (где X – атомная (молекулярная) доля компонента B в растворе) представлена на рис. 28. На ней отмечена область одновременного существования двух фаз (заштрихованная) кристалл – жидкость. Границу раздела между этой областью и жидкостью называют *кривой ликвидуса* (l), а границу с твёрдым телом – *кривой солидуса* (S).

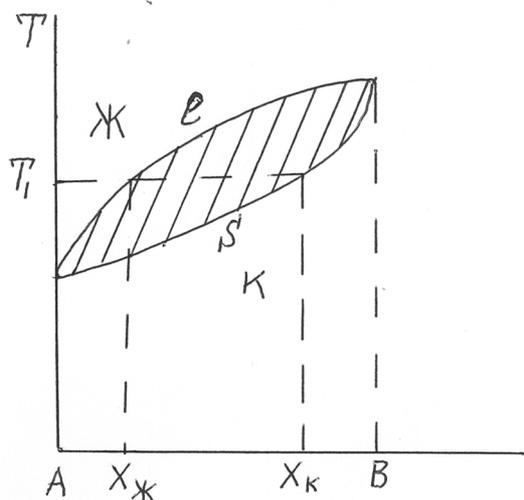


Рис. 28

При температуре T_1 можно определить две точки $X_{ж}$ и $X_{к}$, которые характеризуют состояние двухкомпонентной системы. Для большинства

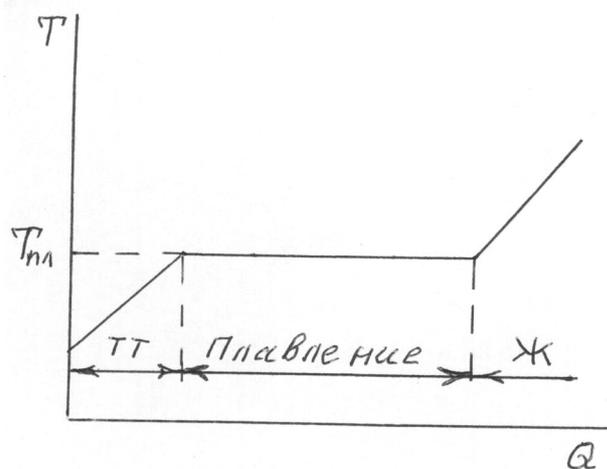


Рис. 29

веществ температура плавления увеличивается с ростом давления. На рис. 29 изображена качественная зависимость температуры T от количества теплоты Q , полученной телом при плавлении. По мере сообщения твёрдому телу теплоты его температура повышается, а при температуре плавления $T_{пл}$ начинается переход тела из твёрдого состояния в жидкое.

Температура $T_{пл}$ остаётся постоянной до тех пор, пока весь кристалл не расплавится, и только тогда температура жидкости вновь начнёт повышаться. Нагревание твёрдого тела до $T_{пл}$ ещё не переводит его в жидкое состояние, поскольку энергия частиц вещества должна быть достаточной для разрушения кристаллической решётки. В процессе плавления теплота, сообщаемая веществу, идёт на совершение работы по разрушению кристаллической решётки, а поэтому $T_{пл} = \text{const}$ до расплавления всего кристалла. Затем подводимая теплота пойдёт опять на увеличение энергии частиц жидкости,

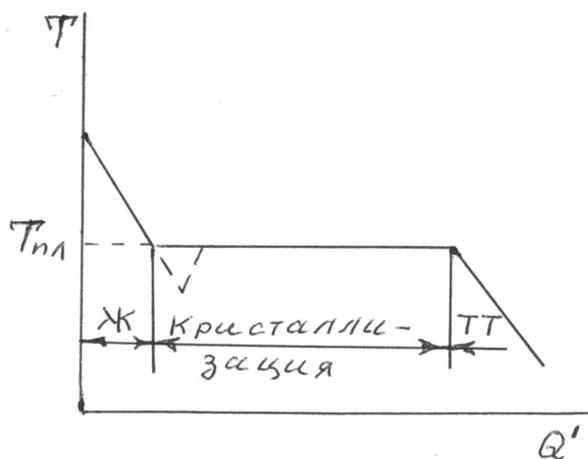


Рис. 30

и её температура начнёт повышаться. Количество теплоты, необходимое для расплавления 1 кг вещества, называют *удельной теплотой плавления*.

Кристаллизация – процесс, обратный плавлению. Если жидкость охлаждать, то процесс протекает в обратном направлении (рис. 30). Здесь Q' – количество теплоты, от-

данное телом при кристаллизации. Процесс идёт следующим образом: сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{пл}$, начинается кристаллизация, после её завершения

температура кристалла начинает понижаться. Для кристаллизации необходимо наличие центров кристаллизации – кристаллических зародышей (примеси, пыль). Отсутствие центров кристаллизации в чистой жидкости затрудняет образование микроскопических кристалликов, и вещество, оставаясь в жидком состоянии, охлаждается до температуры, меньшей температуры кристаллизации, при этом образуется переохлаждённая жидкость. При сильном переохлаждении начинается спонтанное образование центров кристаллизации и вещество кристаллизуется довольно быстро.

Тепловое расширение – изменение размеров тела в процессе его нагревания. Количественно тепловое расширение при постоянном давлении P характеризуется изобарным коэффициентом теплового расширения (коэффициентом объёмного теплового расширения)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P,$$

где V – объём тела. Практически значение α определяется формулой

$$\alpha = \frac{V' - V}{V(T_2 - T_1)},$$

где V' и V – объёмы тела при температурах T_1 и T_2 соответственно ($T_1 < T_2$).

Для характеристики твёрдых тел наряду с α вводят коэффициент линейного теплового расширения

$$\alpha_{\text{л}} = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_P,$$

где l – начальная длина тела вдоль выбранного направления. В общем случае анизотропных тел $\alpha = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z$, причём различие или равенство линейного коэффициента теплового расширения α_x , α_y , α_z вдоль кристаллографических осей x , y , z определяется симметрией кристалла. Например, для кристаллов кубической системы, так же как и для изотропных тел, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_{\text{л}}$ и $\alpha \approx 3\alpha_{\text{л}}$.

Тепловое расширение газов обусловлено увеличением кинетической энергии частиц газа при его нагреве и совершением за счёт этой энергии работы против внешнего давления. У твёрдых тел и жидкостей тепловое расширение связано с несимметричностью (ангармонизмом) тепловых колебаний атомов, благодаря чему межатомные расстояния с ростом температуры увеличиваются. Экспериментальное определе-

ние α и $\alpha_{\text{л}}$ осуществляется методами дилатометрии. Тепловое расширение тел учитывают при конструировании всех приборов и машин, работающих в переменных температурных условиях. Например, электрические вводы в лампы из стекла необходимо делать из металла с таким же коэффициентом теплового расширения. Впаивание других металлов ведёт к возникновению сильных механических напряжений при охлаждении и растрескиванию спая. Детали приборов и машин, для которых тепловое расширение нежелательно, изготавливают или из кварца, или из особого сплава никеля с железом, называемого инваром.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Что называют фазой? Какие виды фазовых переходов вы знаете?

Задание 2. Напишите уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Задание 3. В чём физический смысл испарения и конденсации?

Задание 4. В чём физический смысл плавления и кристаллизации?

Задание 5. Нарисуйте диаграмму состояния вещества. Что такое тройная точка? Где она находится на диаграмме?

Задание 6. В сосуде под поршнем находится ненасыщенный пар. Как его можно сделать насыщенным?

- 1) повышая температуру;
- 2) уменьшая объём сосуда;
- 3) увеличивая внутреннюю энергию;
- 4) добавляя в сосуд другой газ.

Задание 7. Относительная влажность воздуха в комнате равна 40 %. Давление насыщенного водяного пара при той же температуре $P_1 = 2,0$ кПа. Атмосферное давление $P_2 = 100$ кПа. Чему равно парциальное давление водяного пара в комнате?

- 1) 1,7 кПа; 2) 2,4 кПа; 3) 0,8 кПа.

Задание 8. Чтобы целиком расплавить брусок из олова, нагретый до температуры плавления, требуется количество теплоты Q . Такому бруску, нагретому до температуры плавления, передали количество теплоты $Q / 2$. Как изменилась при этом его температура?

- 1) увеличилась; 2) уменьшилась; 3) не изменилась.

Задание 9. Чтобы целиком замёрзла вся вода, находящаяся в тарелке под нормальным давлением при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, требуется отвести от этой воды количество теплоты Q . От этой воды отвели количество теплоты $Q/2$. Как изменилась при этом внутренняя энергия?

1) увеличилась; 2) уменьшилась; 3) не изменилась.

Задание 10. В начальный момент в сосуде под лёгким поршнем находится только жидкий эфир. На рис. 31 показан график зависимости температуры t эфира от времени τ его нагревания и последующего охлаждения. Установите соответствие между процессами конденсации и нагревания эфира и участками графика.

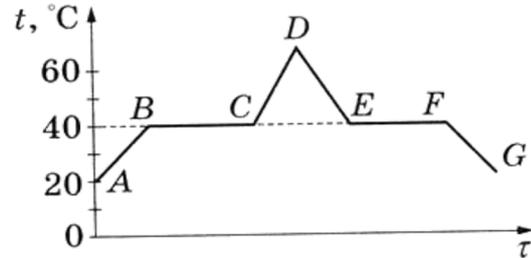


Рис. 31

ответствие между процессами конденсации и нагревания эфира и участками графика.

1) AB ; 2) BC ; 3) DE ; 4) EF .

Тема 5. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Теоретический материал

Характеристика жидкого состояния. Ближний порядок. Объёмные свойства жидкостей. Строение жидкостей. Поверхностное натяжение. Силы, возникающие на кривой поверхности жидкости. Условия равновесия на границе двух сред. Краевой угол. Смачивание. Капиллярные явления. Формула Лапласа.

Жидкость – агрегатное состояние вещества. Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита. Исследования многих свойств жидкости принадлежат Я. И. Френкелю (1894 – 1952). Тепловое движение в жидкости он объяснял тем, что каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определённого положения равновесия, после чего скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстоянии порядка межатомного. Таким образом, молекулы жидкости довольно медленно перемещаются по всей массе жидкости и диффузия происходит гораздо медленнее, чем в газах. С повышением температуры жидкости частота колебательного движения резко увеличивается, возрастает подвижность молекул, что, в свою очередь, является причиной уменьшения вязкости жидкости.

Жидкости имеют ряд общих свойств. Следует отметить, что все жидкости могут занимать только определённую часть объёма, в котором они находятся. От остальной части объёма жидкость отделяется резкой видимой границей. Жидкость легко меняет свою форму. Обычно она принимает форму сосуда, в котором она находится. Жидкости по сравнению с газами обладают малой сжимаемостью. Жидкость можно получить из газа путём одновременного сжатия и охлаждения. При сжатии среднее расстояние между молекулами убывает. Силы притяжения по мере сближения молекул увеличиваются. Уменьшение температуры ведёт к уменьшению кинетической энергии молекул. Совместное сжатие и охлаждение ведут к тому, что молекулы становятся способными удерживаться друг около друга. Образуются микроскопические капли жидкости, которые затем сливаются вместе.

Характеристика жидкого состояния. Ближний порядок. Жидкости обладают некоторой структурой, которая не так сильно выра-

жена, как у твёрдых тел, но отличается от структуры газов. По внутренней структуре жидкости занимают промежуточное положение между газами и твёрдыми телами. Количественной характеристикой упорядоченности структуры может служить парная (радиальная) функция распределения $g(r)$, которая определяется следующим образом. Пусть некоторый гипотетический наблюдатель находится в месте положения некоторой молекулы и наблюдает среднюю плотность других молекул в различных областях пространства, характеризуемых радиус-вектором \vec{r} . Распределение этой плотности характеризуется функцией $g(r)$.

1. В случае кристаллической решётки твёрдого тела плотность отлична от нуля лишь вблизи узлов кристаллической решётки (рис. 32).

2. У идеального газа распределение молекул одинаково по всем направлениям и на всех расстояниях от начальной точки, т. е. для газа $g(r) = \text{const}$.

3. Как показывают экспериментальные исследования и теоретические соображения, у жидкости парная функция распределения изотропна, но зависит от расстояния от начальной точки. Плотность $g(r)$ колеблется вокруг средней плотности и на достаточно больших расстояниях становится равной средней плотности (рис. 33). Это показывает, что молекулы в жидкости распределены не столь беспорядочно, как в газе, хотя и не столь упорядоченно, как в твёрдом теле.

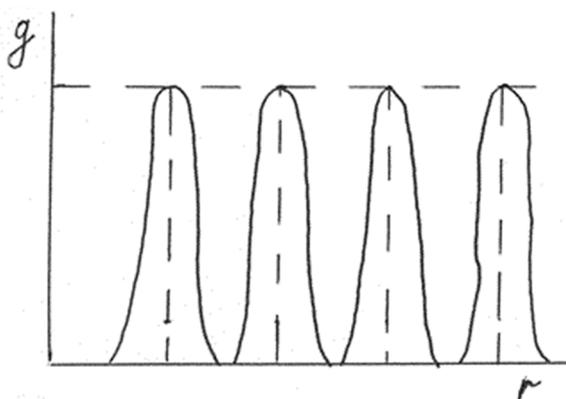


Рис. 32

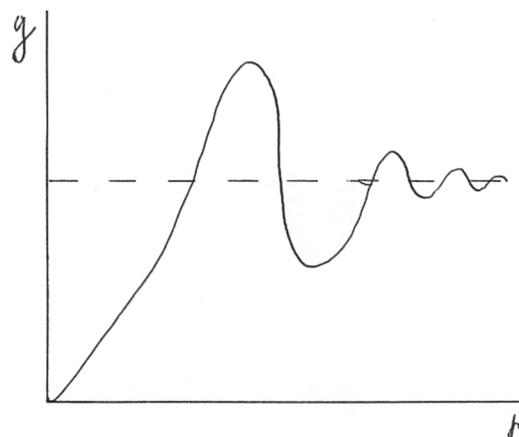


Рис. 33

Парная функция распределения жидкостей доказывает существование в них ближнего порядка в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимых с межатомными. Для твёрдых тел наблюдается так называемый дальний

порядок в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на больших расстояниях.

Поверхностное натяжение. Жидкое состояние возникает тогда, когда потенциальная энергия притяжения молекул превосходит по абсолютному значению их кинетическую энергию. Силы притяжения между молекулами в жидкости значительны и обеспечивают удержание молекул в объёме жидкости. Таким образом, у жидкости образуется поверхность, которая ограничивает её объём. Поверхность, ограничивающая данный объём, зависит от формы. Из геометрии известно, что при заданном объёме минимальной поверхностью обладает шар.

На молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, действуют нескомпенсированные, направленные внутрь силы притяжения со стороны остальной части жидкости. В результате этого поверхностный слой оказывает на всю жидкость большое внутреннее давление порядка десятков тысяч атмосфер.

Частицы поверхностного слоя жидкости имеют большую потенциальную энергию, чем частицы, которые находятся внутри жидкости. Это связано с тем, что для изотермического перехода молекул внутри жидкости на её поверхность они должны совершить работу по преодолению направленных внутрь жидкости сил внутреннего давления. Эта работа увеличивает потенциальную энергию молекул, переходящих на поверхность.

Работу изотермического образования единицы площади поверхности называют *поверхностным натяжением* (коэффициентом поверхностного натяжения) σ данной жидкости с другой фазой. Коэффициент поверхностного натяжения σ вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta S},$$

где ΔF – изменение свободной энергии поверхностного слоя; ΔS – изменение площади поверхности. Коэффициент поверхностного натяжения σ зависит от химического состава жидкости и её температуры. С увеличением температуры σ уменьшается и обращается в нуль при критической температуре. Это связано с тем, что увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости. У большинства жидко-

стей σ имеет при 20 °С порядок от 10^{-2} до 10^{-1} Н/м. Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости, называют *поверхностно-активными* (спирты, эфиры, нефть).

Силы, возникающие на кривой поверхности жидкости. Условия равновесия на границе двух сред. Краевой угол. Смачивание. Рассмотрим более подробно условия равновесия, возникающие на границе двух жидкостей. Если капля жидкости 2 помещена на поверхности другой жидкости 3, то вес капли заставляет её несколько углубиться в жидкость 3 (рис. 34). Здесь присутствуют три среды: жидкость 1 граничит с жидкостью 2; жидкости 1 и 2 граничат со средой 3 (смесь паров жидкостей 1 и 2 с воздухом). В точке O действуют три силы поверхностного натяжения:

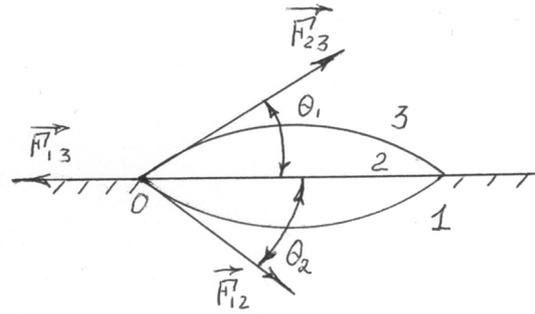


Рис. 34

1) сила на границе между жидкостями 1 и 2: $F_{12} = \sigma_{12}dl$;

2) сила на границе жидкость 1 – газ 3: $F_{13} = \sigma_{13}dl$;

3) сила на границе жидкость 2 – газ 3: $F_{23} = \sigma_{23}dl$.

Здесь σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} – соответствующие коэффициенты поверхностного натяжения. Каждая из сил направлена по касательной к поверхности соприкосновения двух сред. Для того чтобы жидкость находилась в равновесии, необходимо, чтобы сумма проекций всех трёх сил на оси координат равнялась нулю

$$F_{13} = F_{23} \cos \theta_1 + F_{12} \cos \theta_2, \quad 0 = F_{23} \sin \theta_1 - F_{12} \sin \theta_2,$$

где θ_1 и θ_2 – углы между касательными к поверхностям капли жидкости 2 и поверхностью жидкости 1, с которой она соприкасается, которые также называют *краевыми углами*.

Подставив в уравнения модули сил и сократив на dl , получим

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_2, \quad 0 = \sigma_{23} \sin \theta_1 - \sigma_{12} \sin \theta_2.$$

Краевые углы (при равновесии) определяются соотношением трёх коэффициентов поверхностного натяжения σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} на границе соприкосновения жидкостей, т. е. соотношением молекулярных сил взаимодействия внутри каждой жидкости и между жидкостями.

Сумма углов $\theta = \theta_1 + \theta_2$ даёт полный угол смачивания. Соотношение между коэффициентами σ_{13} , σ_{23} и σ_{12} может быть таким, что $\cos \theta = 1$, и тогда $\theta = 0$. В этом случае жидкость 2 растекается тонким слоем по поверхности жидкости 1. Говорят, что жидкость 1 полностью смачивается жидкостью 2 (например, керосин на поверхности воды). Это связано с тем, что сила F_{13} по величине больше равнодействующих сил $F_{12} + F_{23}$, т. е. $F_{13} \geq F_{12} + F_{23}$.

Из рис. 34 видно, что результирующая сила направлена так, что она растягивает каплю. Если условие изменится так $F_{13} < F_{12} + F_{23}$, то жидкость будет стягиваться до тех пор, пока $F_{13} = F_{12} + F_{23}$. Это и есть условие образования чечевицы, которое отражено на рис. 34.

Рассмотрим явления при соприкосновении жидкости с твёрдым телом. Форма, которую в этом случае принимает жидкость, определяется соотношением трёх действующих на жидкость сил: силы тяжести, сил взаимодействия молекул жидкости и сил взаимодействия между частицами жидкости и частицами твёрдого тела, с которым она контактирует. Характеристикой соотношения двух последних сил служит краевой угол θ , т. е. угол, образованный касательной к поверхности жидкости у её границы с твёрдым телом и поверхностью твёрдого тела.

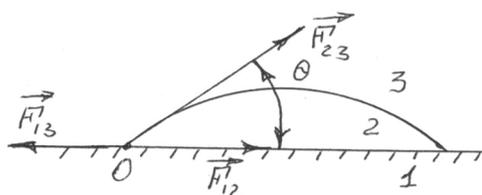


Рис. 35

На рис. 35 жидкость 2 граничит с плоской поверхностью твёрдого тела 1. Величина краевого угла определится из условий равновесия (сумма проекций сил, приложенных к любому элементу длины линии соприкосновения трёх сред 1, 2 и 3, должна равняться нулю). Таким образом, $F_{13} = F_{12} + F_{23} \cos \theta$,

откуда $\cos \theta = \frac{F_{13} - F_{12}}{F_{23}} = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}$; здесь σ_{13} , σ_{23} и σ_{12} — соответствующие коэффициенты поверхностного натяжения, которыми обладают твёрдые тела. Как правило, в большинстве случаев $\theta < \pi / 2$ (частичное смачивание, см. рис. 34) и $\theta > \pi / 2$ (частичное несмачивание, см. рис. 35).

Здесь могут наблюдаться пограничные случаи, например, если $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}$, т. е. $\theta \rightarrow 0$ и жидкость растекается тонким слоем по поверхности твёрдого тела. Это явление полного растекания жидкости называют *полным смачиванием*. Пример – масло на поверхности стола. Другой пограничный случай, когда $\theta \rightarrow \pi$ ($\sigma_{13} - \sigma_{12} > \sigma_{23}$, рис. 36) соответствует полному несмачиванию. Жидкость стягивается в каплю, пример – капли ртути.

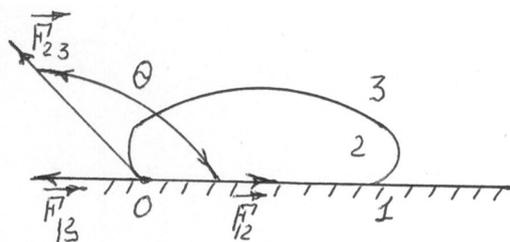


Рис. 36

Жидкость на поверхности твёрдого тела или другой жидкости может себя вести следующим образом: растекаться по поверхности твёрдого тела (полное смачивание); собираться в каплю (полное несмачивание, рис. 37).

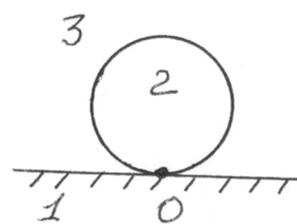


Рис. 37

Смачивание или несмачивание – понятия относительные, т. е. жидкость, смачивающая одну твёрдую поверхность, не смачивает другую. Например, вода смачивает стекло, но не смачивает парафин.

Капиллярные явления. Формула Лапласа. Рассмотрим следующий опыт. На поверхность воды, находящейся в сосуде, аккуратно поместим стальную иглу. Игла останется на поверхности. Для объяснения этого эффекта рассмотрим изменение энергии (рис. 38). Здесь изменение поверхностной энергии при погружении описывается изображённой на рисунке кривой $E_{\text{пов}}$. Буквой h обозначена высота иглы над дном сосуда; h_0 – высота поверхности над уровнем дна сосуда. Зависимость от h потенциальной энергии иглы в поле земного тяготения $E_{\text{тяг}}$ имеет вид пунктирной прямой, проходящей через начало координат. Полная энергия $E_{\text{полн}}$, равная сумме $E_{\text{пов}}$ и $E_{\text{тяг}}$, имеет минимум при $h = h_0$, что и даёт возможность игле плавать на поверхности воды. Если, нажав на иглу, погрузить её на такую глубину,

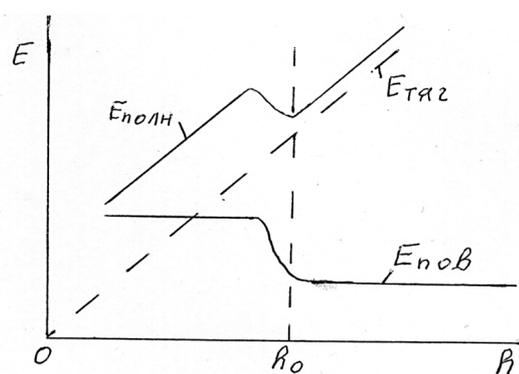


Рис. 38

чтобы полная энергия прошла через максимум и стала уменьшаться, то игла дальше будет погружаться сама и утонет.

Аналогично объясняется возможность «носить воду в решете». Если вода не смачивает решето (этого можно добиться, накрыв нити, которыми оплетено решето, парафином) и слой воды не очень велик, то небольшое перемещение уровня жидкости вниз будет сопровождаться увеличением поверхностной энергии, превосходящей по величине уменьшение энергии в поле сил тяготения. Поэтому вода будет удерживаться в решете, не проливаясь.

Если более внимательно присмотреться к поверхности воды около стенки стакана, видно, что поверхность имеет некоторую кривизну вблизи границы между жидкостью и твёрдой стенкой сосуда, т. е. там, где заметную роль играют силы взаимодействия между молекулами жидкости и твёрдого тела. Остальная часть поверхности плоская, так как сила тяжести здесь подавляет молекулярные силы взаимодействия. Однако если общая величина поверхности невелика, например, в случае узкого сосуда (трубки), влияние стенок простирается на всю поверхность жидкости, и последняя оказывается искривлённой на всём протяжении. Сосуд считается узким, если его размеры соизмеримы с радиусом кривизны поверхности жидкости, соприкасающейся со стенками сосуда.

Если размеры сосуда, в котором находится жидкость, или если расстояние между поверхностями, ограничивающими жидкость, сравнимы с радиусом кривизны поверхности жидкости, то такие сосуды называют *капиллярными*, а явления, происходящие в таких сосудах, – *капиллярными явлениями*.

Рассмотрим более подробно некоторые капиллярные явления. Поскольку для капиллярных сосудов характерна кривизна поверхности, то здесь больше всего сказывается влияние дополнительного давления, вызванного кривизной поверхности (давление Лапласа). Результат этого давления – так называемый *капиллярный подъём*. На рис. 39 изображена узкая трубка, опущенная в широкий сосуд с жидкостью. Пусть стенки трубки смачиваются жидкостью. Тогда жидкость, проникшая в трубку, образует вогнутый мениск. Пусть трубка настолько узка, что её радиус r сравним с радиусом r_0 мениска. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогнутую форму (рис. 39, а), если

не смачивает – выпуклую (рис. 39, б). Такого рода изогнутые поверхности жидкости называют *менисками*.

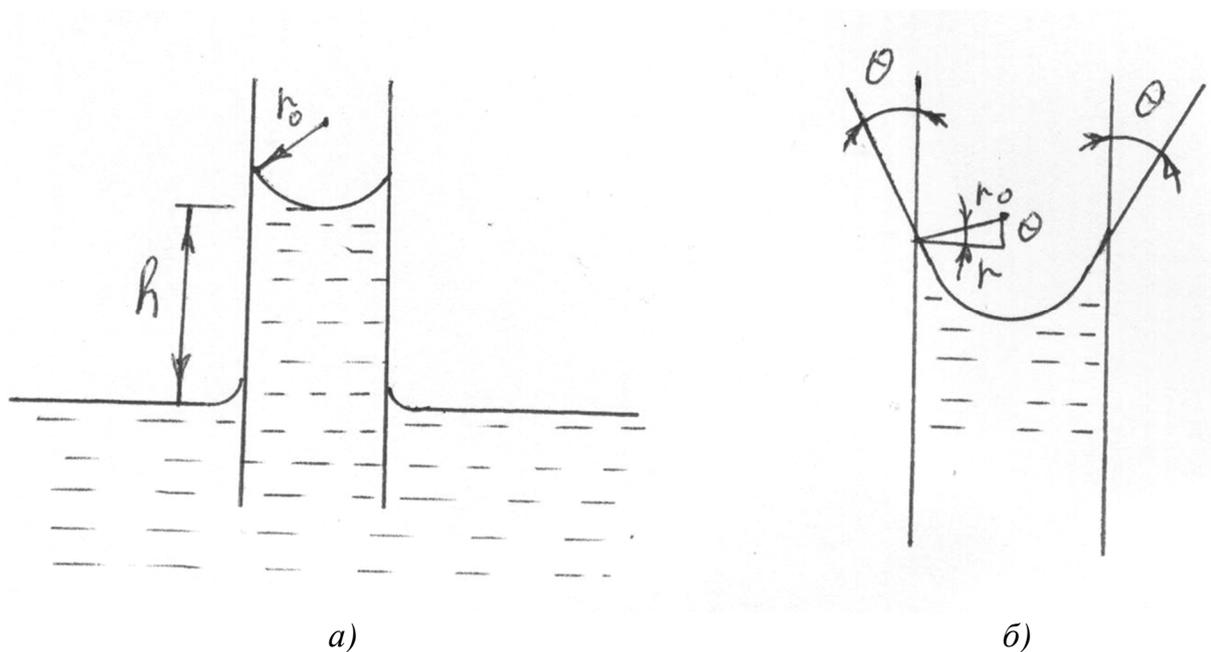


Рис. 39

Вследствие давления, вызванного кривизной поверхности, жидкость, заполняющая трубку, испытывает давление P , направленное к центру кривизны мениска, т. е. вверх, и равно $\frac{2\sigma}{r_0}$, где r_0 – радиус мениска, а σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Под действием этого давления жидкость поднимается по трубке до уровня h , при котором гидростатическое давление ρgh столба жидкости высотой h уравнивает давление P . Условием равновесия тогда будет равенство $\frac{2\sigma}{r_0} = \rho gh$, где ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести. Это равенство определяет высоту подъёма жидкости в капилляре.

Определим связь между высотой подъёма h и радиусом трубки r . Для этого мениск и капилляр изобразим в большем масштабе (см. рис. 39). Центр сферы, частью которого является мениск, находится в точке O . Краевой угол жидкости, соприкасающийся со стенками капилляра, равен θ . Из геометрических соображений следует, что

$r_0 = \frac{r}{\cos \theta}$. Поэтому равенство $\frac{2\sigma}{r_0} = \rho gh$ переписется в виде

$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho gh$, откуда высота подъёма жидкости будет равна

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}.$$

Следует отметить, что для жидкости, которая полностью смачивает стенки капилляра и для которой, следовательно, $\theta = 0$, а $\cos \theta = 1$,

получим $h = \frac{2\sigma}{\rho gr}$.

Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то под искривлённой поверхностью в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью в широком сосуде на величину

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где R_1 и R_2 – радиус кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений (нормальным сечением поверхности в точке A называют кривую, которая получается в результате пересечения поверхности с плоскостью, проходящей через нормаль к поверхности в этой точке) поверхности жидкости в точке, где находится молекула A . Это выражение называют *формулой Лапласа*. Радиус кривизны R_1 (или R_2) считают положительным, если центр кривизны соответствующего сечения находится внутри жидкости. В противном случае радиус кривизны считают отрицательным. Таким образом, $\Delta P > 0$, если мениск выпуклый, и $\Delta P < 0$, если он вогнутый. В случае плоской поверхности $R_1 = R_2 = \infty$, и дополнительное давление отсутствует ($\Delta P = 0$). Для сферической поверхности $R_1 = R_2 = R$ и

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}.$$

Например, такое избыточное давление существует внутри пузырька газа радиусом R , находящегося внутри жидкости вблизи её поверхности.

Избыточное давление внутри мыльного пузыря радиусом R вызывается действием обоих поверхностных слоёв тонкой сферической мыльной плёнки

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{R}.$$

В результате при смачивании капилляра уровень жидкости в нём будет выше, чем в сосуде, при несмачивании – ниже.

Изменение высоты уровня жидкости в узких трубках или зазорах получило название *капиллярности*. В широком смысле под капиллярными явлениями понимают все явления, обусловленные существованием поверхностного натяжения. Высоту подъёма жидкости в капилляре можно найти по формуле

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{g\rho R}.$$

Высота поднятия жидкости зависит от радиуса капилляра. Чем он меньше, тем выше подъём жидкости.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Что такое дальний и ближний порядок?

Задание 2. В чём физический смысл коэффициента поверхностного натяжения?

Задание 3. Нарисуйте качественные зависимости радиальной функции распределения жидкости и твёрдого тела.

Задание 4. Напишите формулу Лапласа и поясните её.

Задание 5. Изобразите на диаграмме (P, T) кривые испарения, плавления и сублимации. Покажите области однофазных состояний вещества.

Задание 6. Масса m 100 капель спирта, вытекающего из капилляра, равна 0,71 г. Определите поверхностное натяжение σ спирта, если диаметр d шейки капли в момент отрыва равен 1 мм.

1) 96,8 мН/м; 2) 22,2 мН/м; 3) 36,5 мН/м.

Задание 7. Трубка имеет диаметр $d_1 = 0,2$ см. На нижнем конце трубки повисла капля воды, имеющая в момент отрыва вид шарика. Найдите диаметр d_2 этой капли.

1) 16,8 мм; 2) 2,2 мм; 3) 4,4 мм.

Задание 8. Глицерин поднялся в капиллярной трубке на высоту $h = 20$ мм. Определите поверхностное натяжение σ глицерина, если диаметр d канала трубки равен 1 мм.

1) 68 мН/м; 2) 62 мН/м; 3) 36 мН/м.

Задание 9. В воду опущена на очень малую глубину стеклянная трубка с диаметром d внутреннего канала, равным 1 мм. Найдите массу m вошедшей в трубку воды.

1) 96,0 мг; 2) 23,1 мг; 3) 36,5 мг.

Задание 10. Капиллярная трубка диаметром $d = 0,5$ мм наполнена водой. На нижнем конце трубки вода повисла в виде капли. Эту каплю можно принять за часть сферы радиусом $r = 3$ мм. Найдите высоту h столбика воды в трубке.

1) 6,37 см; 2) 2,23 см; 3) 3,50 см.

Тема 6. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Теоретический материал

Понятие о физической кинетике. Неравновесные системы. Время релаксации. Явления переноса. Диффузия. Коэффициент диффузии. Теплопроводность. Коэффициент теплопроводности. Вязкость (внутреннее трение). Коэффициент вязкости. Динамическая и кинематическая вязкость. Эффузия газа и молекулярные пучки.

Физическая кинетика – это раздел физики, изучающий процессы, проходящие при нарушении равновесия. При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние. Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков, либо молекул, либо тепла, либо электрического заряда и т. п. В связи с этим соответствующие процессы носят название *явлений переноса*. Рассмотрим три явления переноса: диффузию, теплопроводность и внутреннее трение, или вязкость.

Временная характеристика процессов переноса – *время релаксации*. Это время, в течение которого система достигает равновесного состояния к распределению Максвелла.

Общее уравнение переноса. Пусть G характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесённое к одной молекуле. Этим свойством может быть энергия, импульс, концентрация, электрический заряд и т. д. Если в равновесном состоянии G постоянно по объёму, то при наличии градиента G происходит движение G в сторону его уменьшения.

Пусть ось X направлена вдоль градиента G . Среднее расстояние, пробегаемое молекулами, пересекающими площадку dS после последнего столкновения, равно $(2/3) \langle l \rangle$. Имеем

$$G(x) \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x},$$

где $\langle l \rangle$ – длина свободного пробега молекулы, т. е. длина между двумя столкновениями.

Поток числа молекул в направлении оси X равен

$$\frac{n_0 \langle v \rangle}{4},$$

где n_0 – концентрация молекул, $\langle v \rangle$ – среднее значение скорости молекул. Следовательно, поток G сквозь площадку dS в направлении отрицательных значений оси X равен

$$I_G^{(-)} = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\},$$

а в направлении положительных значений оси X

$$I_G^{(+)} = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}.$$

Следовательно, суммарный поток в положительном направлении оси X в точке x имеет вид

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \frac{\partial G}{\partial x}.$$

Это и есть основное уравнение переноса.

Теплопроводность. Если температура газа в разных местах различна, то и средняя энергия молекул в этих местах также будет различна. Перемещаясь вследствие теплового движения из одних мест в другие, молекулы переносят запасённую ими энергию. Этот перенос энергии и обуславливает процесс теплопроводности в газах.

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется закону Фурье (Ж.-Б. Фурье (1768 – 1830))

$$I_g = -\lambda \frac{dT}{dx},$$

где I_g – плотность теплового потока – величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси X ; λ – теплопроводность; $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Знак «минус» показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры. Теплопроводность численно равна плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице.

Можно показать, что

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle.$$

Следует отметить, что лёгкие газы обладают значительно большей теплопроводностью, чем тяжёлые. Теплопроводность не зависит от давления.

Диффузия. В состоянии равновесия плотность каждой из компонент во всех точках фазы одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения в некоторой области в системе возникает движение компонент вещества в таких направлениях, чтобы сделать плотность каждой из компонент постоянной по всему объёму системы. Связанный с этим движением перенос вещества компонент, составляющих фазу, называют *диффузией*. Различают самодиффузию, термодиффузию и взаимодиффузию.

Явление диффузии для химически однородного газа подчиняется закону А. Фика (1829 – 1901)

$$I_m = -V \frac{d\rho}{dx},$$

где I_m – плотность потока массы – величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени, в положительном направлении оси X через единичную площадку, перпендикулярную оси X ; D – коэффициент диффузии; $\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности, равный

скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Коэффициент диффузии численно равен плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице. Согласно кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle,$$

$$D = T^{3/2}.$$

Вязкость. Она обуславливается переносом импульса молекул поперёк направления движения слоёв газа, имеющих различные скорости. Произвольно выбранный слой движется медленнее, чем слой, расположенный справа, и быстрее, чем слой, расположенный слева.

В результате теплового движения молекулы перелетают из одного слоя газа в другой, перенося при этом свой импульс mv упорядоченного движения из одного слоя в другой.

В результате обмена молекулами между слоями, движущимися с различными скоростями, импульс упорядоченного движения слоя,

движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается, т. е. слой, движущийся быстрее, тормозится, а движущийся медленнее – ускоряется

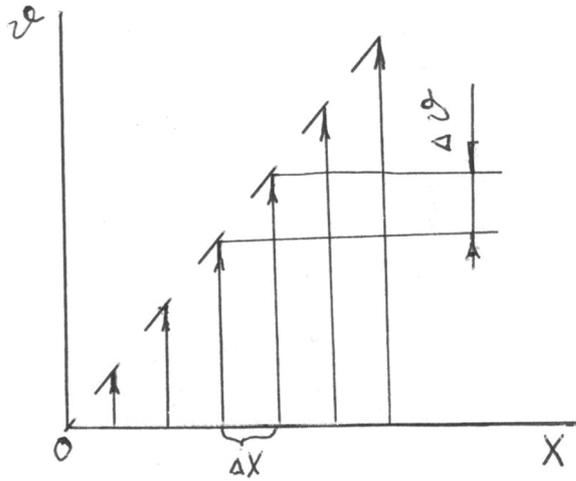


Рис. 40

В этом и заключается механизм возникновения силы внутреннего трения между слоями газа, движущимися с различными скоростями.

Сила внутреннего трения между двумя слоями газа (жидкости) подчиняется закону Ньютона

$$F = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S.$$

Взаимодействие двух слоёв согласно второму закону Ньютона можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передаётся импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда уравнение переноса примет вид

$$I_{mv} = -\eta \frac{dv}{dx},$$

где I_{mv} – плотность потока импульса – величина, определяемая полным импульсом, переносимым в единицу времени в положительном направлении оси X через единичную площадку, перпендикулярную X .

Динамическая вязкость η численно равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице; ее вычисляют по формуле

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle.$$

Динамическая вязкость не зависит от давления и растёт в основном пропорционально квадратному корню из температуры \sqrt{T} .

Наряду с динамической вязкостью используется также кинематическая вязкость ν , определяемая как

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

Коэффициенты переноса связываются между собой следующим образом:

$$\eta = \rho D,$$

$$\frac{\lambda}{\eta C_v} = 1.$$

Используя эти формулы, можно по найденным из опыта одним величинам определить другие.

Эффузия. Рассмотрим сосуд с ультраразреженным газом, разделённый на две части перегородкой с отверстием. Если размеры отверстия меньше длины свободного пробега, то молекулы будут пролетать через отверстие поодиночке без столкновений друг с другом. Истечение газа через отверстие в этих условиях называют *эффузией*.

При эффузии наблюдается ряд своеобразных явлений. Для упрощения рассуждений будем предполагать разрежение газа в сосуде настолько большим, что длина свободного пробега превышает линейные размеры сосуда. Тогда молекулы, пройдя через отверстие, будут двигаться по прямолинейным траекториям, пока не достигнут стенок сосуда.

Тепловая эффузия. Пусть стенки обеих частей сосуда поддерживаются при различных температурах T_1 и T_2 (рис. 41). Когда длина свободного пробега λ значительно меньше диаметра отверстия d ($\lambda \ll d$), условием равновесия газа, заполняющего сосуд, будет равенство давлений P_1 и P_2 . Поскольку давление равно nkT , числа молекул в единице объёма, а следовательно, и плотности газа в обеих частях сосуда будут в этом случае находиться в отношении, обратном отношению температур,

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Для ультраразреженного газа ($\lambda \gg d$) условия равновесия будут иными. Не изменяющееся со временем (стационарное) состояние установится в том случае, если число молекул, проходящих за секунду че-

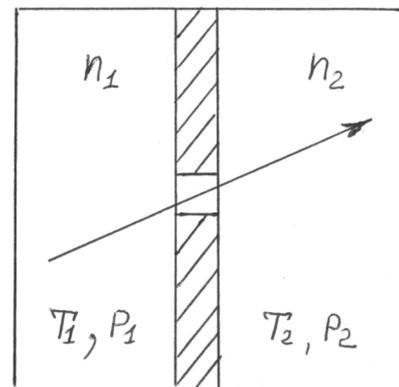


Рис. 41

рез отверстие из первой части сосуда во вторую, будет равно числу молекул, проходящих через отверстие в противоположном направлении. Поскольку число молекул, проходящих через отверстие, пропорционально $n \langle v \rangle$, условие равновесия имеет вид

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle.$$

Средняя скорость $\langle v \rangle$ пропорциональна \sqrt{T} . Поэтому можно написать, что

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

Таким образом, отношение плотностей газа оказывается иным, чем при обычных условиях.

$$\text{Для давлений получим } \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1 k T_1}{n_2 k T_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

В отличие от обычных условий, когда равновесие наблюдается при равенстве давлений в обеих частях сосуда, в условиях вакуума давление оказывается больше в той части сосуда, у которой температура стенок выше.

Явление эффузии используют для разделения газовых смесей, компоненты которых отличаются лишь тем, что в состав их молекул входят разные изотопы (разновидности атомов) одних и тех же элементов. Вследствие тождественности химических свойств изотопов осуществить их разделение химическим способом не удаётся.

С помощью каскада, состоящего из 48 ступеней, Густаву Герцу (1887 – 1975) удалось практически полностью разделить изотопы неона (^{20}Ne и ^{22}Ne). Следует отметить, что современные эффузионные установки для разделения изотопов урана состоят из нескольких тысяч ступеней.

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Какие процессы называют явлениями переноса?

Задание 2. Напишите закон Фурье. Что переносится в процессе теплопроводности?

Задание 3. Напишите закон внутреннего трения. Что переносится в процессе внутреннего трения?

Задание 4. Дайте определение явлению эффузии. Приведите примеры его применения.

Задание 5. Определите характер зависимости от температуры T и давления P газа его коэффициента диффузии D , вязкости η и теплопроводности λ .

Задание 6. Найдите среднюю длину свободного пробега λ молекул водорода при давлении $P = 0,1$ Па и температуре $T = 100$ К.

1) 6,4 см; 2) 2,2 см; 3) 3,5 см.

Задание 7. Средняя длина свободного пробега λ атомов гелия при нормальных условиях равна 180 нм. Определите диффузию D гелия.

1) $6,83 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; 2) $7,23 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; 3) $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Задание 8. Диффузия D кислорода при температуре $t = 0$ °С равна $0,19 \text{ см}^2/\text{с}$. Определите среднюю длину свободного пробега λ молекул кислорода.

1) 104 нм; 2) 22 мкм; 3) 135 нм.

Задание 9. Найдите среднюю длину свободного пробега λ молекул азота при условии, что его динамическая вязкость $\eta = 17$ мкПа · с.

1) 104 пм; 2) 90 пм; 3) 135 пм.

Задание 10. Вычислите теплопроводность гелия при нормальных условиях.

1) $38,6 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; 2) $7,3 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; 3) $3,6 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Тема 7. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Теоретический материал

Статистический и термодинамический методы. Термодинамическая система. Термодинамический процесс. Основные термодинамические понятия: внутренняя энергия, работа, теплота. Формулировки первого начала термодинамики. Уравнение первого начала термодинамики. Теплоёмкость. Зависимость теплоёмкости идеального газа от вида процесса. Формула Майера. Работа, совершаемая газом при изопроцессах. Адиабатический процесс. Обратимые и необратимые процессы. Круговой процесс (цикл). Формулировки второго начала термодинамики. Цикл Карно и его КПД для идеального газа. Тепловые двигатели и холодильные машины. Максимальный КПД теплового двигателя. Энтропия. Статистический вес (термодинамическая вероятность). Закон возрастания энтропии. Статистическое толкование второго начала термодинамики.

Задача термодинамики – феноменологическое исследование свойств материальных тел, характеризующихся макроскопическими параметрами, на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений.

Термодинамика – дедуктивная наука. Её основные успехи могут быть охарактеризованы тем, что она позволяет получить множество различных соотношений между величинами, определяющими состояние тел, опираясь на весьма общие эмпирические законы.

Термодинамика основывается на трёх началах. Первое – применение закона сохранения энергии к явлениям, изучаемым термодинамикой. Второе начало характеризует направление развития процессов, изучаемых в термодинамике. Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению термодинамического нуля температуры ($-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Основные термодинамические понятия. *Работа.* Для того чтобы уменьшить объём, занимаемый газом, надо совершить работу по преодолению сил давления газа. Представим себе газ, заключённый в цилиндрический объём с поршнем, движением которого изменяется

объём (рис. 42). Сила, создаваемая давлением P газа на поршень площадью S , равна PS , и, следовательно, работа, совершаемая при перемещении поршня, равна

$$PSdx = PdV,$$

где dV – изменение объёма.

Положим, что работа, производимая внешними силами над газом, имеет знак «минус», а работа, производимая газом при увеличении его объёма, имеет знак «плюс». Поэтому работа δA газа при изменении его объёма на dV равна

$$\delta A = PdV.$$

Теплота. Это энергия в специфической форме – форме молекулярного движения. Бесконечно малую энергию, имеющую указанную специфическую форму, обозначим через δQ . Энергия в этой форме, т. е. в виде теплоты, может как сообщаться системе, так и забираться от неё. Из эксперимента известно, что при соприкосновении двух тел их тепловое состояние выравнивается. Говорят, что от более тёплого тела к более холодному переходит теплота.

Внутренняя энергия. Энергию, которая связана со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействием между собой, включая энергию, обусловленную взаимодействием и движением частиц, составляющих сложные частицы, называют внутренней.

Рассмотрим следующий пример. Необходимо вычислить внутреннюю энергию гелия объёмом $V = 1$ л при давлении $P = 9,8 \cdot 10^4$ Па и температуре $t = 0$ °С.

По закону равномерного распределения на один атом гелия приходится средняя энергия $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$. В объёме V газа имеется $n = \frac{Vp}{kT}$ частиц.

Следовательно, внутренняя энергия 1 л гелия равна

$$U = \langle \epsilon \rangle n = \frac{3}{2}kT \frac{Vp}{kT} = \frac{3Vp}{2} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 10^4}{2} = 150 \text{ Дж.}$$

Работа, совершаемая газом при изопроцессах. *Изобарный процесс* ($V = \text{const}$). При этом процессе с увеличением объёма к системе необходимо подводить теплоту, чтобы обеспечить постоянство

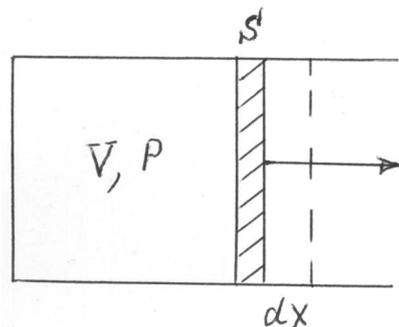


Рис. 42

давления. На рис. 43 изображен изобарный процесс в координатах PV (а) и PT (б). Работа в процессе определяется интегралом

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1), \text{ или } A = \int_{T_1}^{T_2} p \frac{R}{p} dT = R(T_2 - T_1).$$

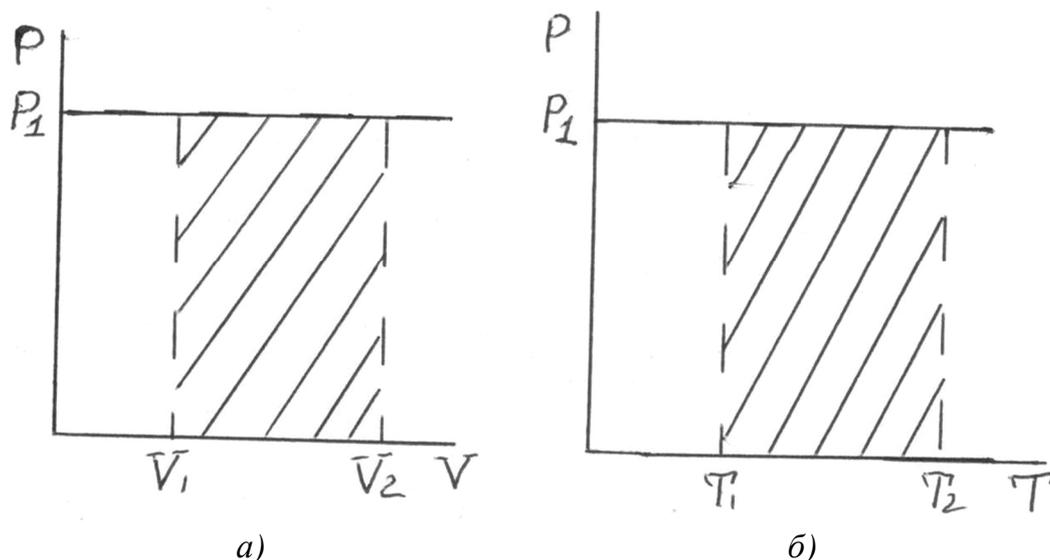


Рис. 43

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). Работа в этом процессе равна нулю $A = 0$. На рис. 44 в координатах PV показано отсутствие площади.

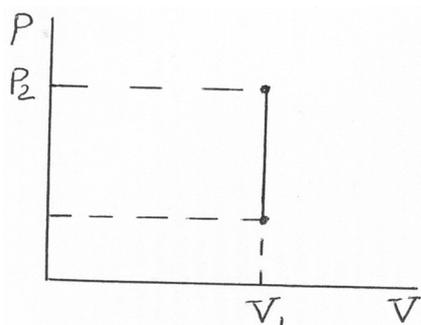


Рис. 44

Изотермический процесс ($T = \text{const}$).

В этом процессе внутренняя энергия не изменяется, так как $T = \text{const}$ и, следовательно, $dU = 0$.

$$A = \int_1^2 p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Адиабатный процесс. Это процесс,

при котором отсутствует теплообмен с окружающей средой. Поэтому первое начало термодинамики запишется в виде

$$CVdT + pdV = 0.$$

Очевидно, что $dT < 0$ при $dV > 0$. Следовательно, работа, совершаемая газом при расширении, происходит за счёт его внутренней энергии и $dT > 0$ при $dV < 0$. Поэтому работа, совершаемая над газом, приводит к увеличению его внутренней энергии и температуры.

Уравнение адиабаты – равенство, связывающее параметры в адиабатном процессе. Уравнение адиабаты в переменных T, V имеет вид

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ или $\gamma = \frac{i+2}{i}$.

$$A = \int_1^2 p dV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right],$$

где $p_1 V_1 = RT_1$. Тогда

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma-1}.$$

При расширении газа работа при адиабатном процессе меньше, чем при изотермическом (рис. 45). Это объясняется тем, что при адиабатном процессе происходит охлаждение газа, в то время как в изотермическом процессе температура поддерживается постоянной за счёт притока теплоты из термостата.

Поэтому в изотермическом процессе при расширении давление газа уменьшается только за счёт уменьшения плотности газа, а при адиабатном – за счёт уменьшения плотности и средней кинетической энергии, т. е. температуры.

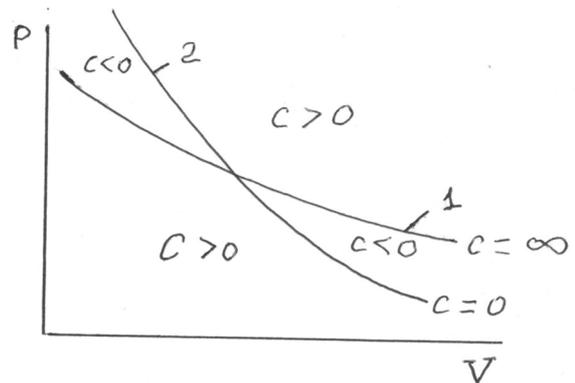


Рис. 45

Политропный процесс. Ранее рассмотренные процессы обладают одной общей особенностью: они происходят при постоянной теплоёмкости.

Процесс, в котором теплоёмкость является постоянной величиной, называют *политропным*. Другие процессы лишь частные случаи политропного процесса.

Поскольку теплоёмкость $C = \text{const}$, то уравнение политропы в переменных T, V

$$TV^{n-1} = \text{const},$$

где $n - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v - C}$. Исключая из него T с помощью равенства

$$T = \frac{PV}{R}, \text{ находим}$$

$$PV^n = \text{const},$$

где $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ – показатель политропы.

Очевидно, что при $C = 0$ и $n = \gamma$ из уравнения получаем уравнение адиабаты,

при $C = \infty$, $n = 1$ – уравнение изотермы;

при $C = C_p$, $n = 0$ – уравнение изобары;

при $C = C_v$, $n = \pm\infty$ – уравнение изохоры.

Первое начало термодинамики. Оно является математическим выражением количественной стороны закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам. Первое начало термодинамики было установлено в результате экспериментальных и теоретических исследований в области физики и химии, завершающим этапом которых явилось открытие эквивалентности теплоты и работы, т. е. обнаружение того, что превращение теплоты в работу и работы в теплоту осуществляется всегда в одном и том же строго постоянном количественном соотношении.

Первое начало термодинамики устанавливает: внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров системы (система совершает работу), и воздействия, не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменением внутренних параметров или температуры (системе сообщается некоторое количество теплоты).

Поэтому согласно первому началу изменение внутренней энергии $U_2 - U_1$ системы при её переходе под влиянием этих воздействий из первого состояния во второе равно алгебраической сумме Q и A , что для конечного процесса запишется в виде уравнения $U_2 - U_1 = Q - A$, или

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (*)$$

Для элементарного процесса уравнение первого начала имеет вид

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

По первому началу термодинамики изменение внутренней энергии dU при элементарном процессе перехода системы из одного состояния в бесконечно близкое есть полный дифференциал, и, следова-

тельно, конечное её изменение $U_2 - U_1$ будет одним и тем же независимо от пути перехода системы из состояния 1 в 2 – по пути, условно обозначенному a или b , но Q и A будут при этом разные. Это означает, что A и Q в отличие от U не являются функциями состояния системы, а характеризуют процесс, испытываемый системой, т. е. являются функциями от линии, или функционалами. Тот факт, что выражение для элементарной работы δA не является полным дифференциалом, устанавливается в общем случае на основе второго исходного положения термодинамики, а факт, что дифференциальное выражение для δQ не есть полный дифференциал, непосредственно следует из уравнения первого начала.

Зависимость Q и A от пути видна на простейшем примере расширения газа (рис. 46). Работа, совершённая системой при переходе из состояния 1 в состояние 2 по пути a , изображается площадью, ограниченной контуром $A1a2BA$,

$$A_a = \int_{1(a)}^2 p(V, T) dV,$$

а работа при переходе по пути b – площадью, ограниченной контуром $A1b2BA$,

$$A_b = \int_{1(b)}^2 p(V, T) dV.$$

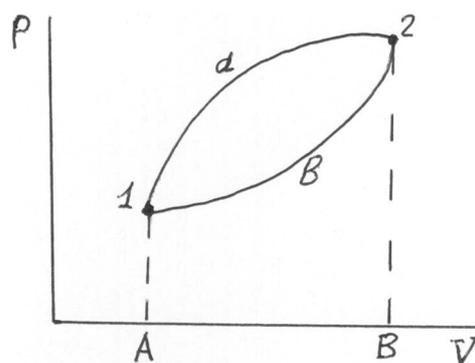


Рис. 46

Поскольку давление зависит не только от объёма, но и от температуры, то при различных изменениях температуры на пути a или b при переходе из одного и того же начального состояния (P_1, V_1) в одно и то же конечное (P_2, V_2) работа получается разной. Видно, что при замкнутом процессе (цикле) $1a2b1$ система совершает работу, не равную нулю. На этом основана работа всех тепловых двигателей.

Из первого начала термодинамики следует, что работа может совершаться или за счёт изменения внутренней энергии, или за счёт сообщения системе определённого количества теплоты. Если процесс круговой, начальное и конечное состояния совпадают, то $U_2 - U_1 = 0$ и $A = Q$, т. е. работа при круговом процессе может совершаться только за счёт получения системой теплоты от внешних тел.

По этой причине первое начало часто формулируют в виде положения о невозможности вечного двигателя первого рода, т. е. такого

периодически действующего устройства, которое бы совершало работу, не заимствуя энергии извне.

Положение о вечном двигателе первого рода допускает обращение: работу нельзя ни создать из ничего (без затраты энергии), ни превратить в ничто (без выделения энергии).

Уравнение первого начала в виде (*) или (**) справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

Цикл Карно и его КПД для идеального газа. Тепловые двигатели и холодильные машины. Максимальный КПД теплового двигателя. Впервые работа тепловых машин была теоретически рассмотрена в 1824 году французским инженером Сади Карно (1796 – 1832), который в своём исследовании «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы», доказал, что КПД тепловых машин, работающих по предложенному им циклу (циклу Карно), не зависит от природы вещества, совершающего этот цикл. Позднее Р. Клаузиус и В. Томсон, по-новому обосновывая эту теорему Карно, почти одновременно положили основание тому, что теперь входит в содержание второго начала термодинамики.

В соответствии с круговым замкнутым процессом («циклом Карно») (рис. 47), между двумя температурными уровнями T_1 и T_2

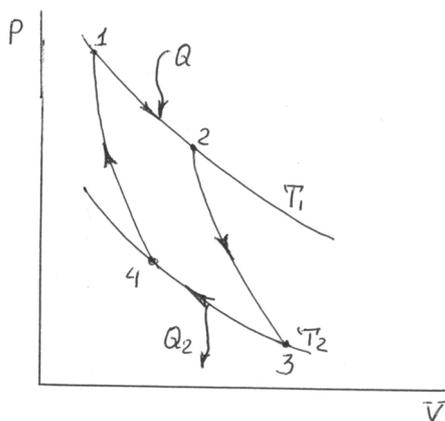


Рис. 47

можно получить максимум полезной отдачи работы (причём $T_1 > T_2$). Для этого необходимо подводить к рабочему телу тепло Q – от верхнего температурного уровня T_1 при постоянной температуре этого уровня (процесс 1 – 2). Затем осуществлять процесс расширения рабочего тела без подвода и отвода тепла (адиабатически) (процесс 2 – 3) до тех пор, пока температура его не понизится до значения нижнего темпера-

турного уровня T_2 . Затем следует сжатие при постоянной температуре нижнего уровня T_2 (процесс 3 – 4) с отводом тепла Q_2 (здесь $Q_1 > Q_2$). Далее следует адиабатическое сжатие до тех пор, пока температура рабочего тела не достигнет начального значения T_1 (процесс 4 – 1). Таким образом, «цикл Карно» состоит из двух изотерм и двух адиабат.

При этих условиях разность $Q_1 - Q_2$ будет максимальной, а термический КПД – наибольшим. Последний определится как

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

В соответствии с теоремой Карно КПД всех обратимых машин, работающих при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника, одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника. Реальные тепловые машины имеют всегда меньший КПД, так как идут потери энергии (тепла). Потери энергии в тепловой машине происходят не только в холодильнике: часть механической энергии затрачивается на преодоление трения, часть тепла отдаётся окружающему воздуху за счёт теплопроводности деталей машины. Всё это уменьшает КПД. Поэтому КПД тепловой машины зависит и от её конструкции, и от характера процессов, происходящих во время цикла работы. Следует отметить, что при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника разные машины могут иметь разные КПД.

Второе начало термодинамики. Открытие второго начала связано с анализом работы тепловых машин, чем и определяется его исходная формулировка. Так же как и первое начало, второе начало термодинамики является обобщением данных опыта. Многолетняя человеческая практика привела к установлению определённых закономерностей превращения теплоты в работу и работы в теплоту. В результате анализа этих закономерностей и было сформулировано второе начало термодинамики в виде закона о существовании энтропии и её неубывании при любых процессах в изолированных (или только адиабатно изолированных) системах. Для того чтобы прийти к такому выражению второго начала, примем за исходную такую его формулировку, которая непосредственно связана с особенностями превращения теплоты в работу и работы в теплоту.

Назовём устройство, которое без компенсации периодически полностью бы превращало теплоту какого-либо тела в работу, вечным двигателем второго рода. Тогда исходная формулировка второго начала, выражающая закономерности превращения теплоты в работу и работы в теплоту, будет следующей: невозможен вечный двигатель второго рода.

Это положение означает, что, в то время как теплоту нельзя превратить в работу полностью без компенсации (невозможен вечный

двигатель второго рода), работу в теплоту можно превратить без всяких компенсаций, так как не представляет никаких затруднений построить машину, вся деятельность которой сводилась бы к затрате работы и нагреванию резервуара.

Иначе говоря, если теплота превращается в работу и за весь круговой процесс у какого-либо тела или у различных тел было взято положительное количество теплоты ($\delta Q > 0$), а совершённая положительная работа равна A , то всегда $Q_1 > A$.

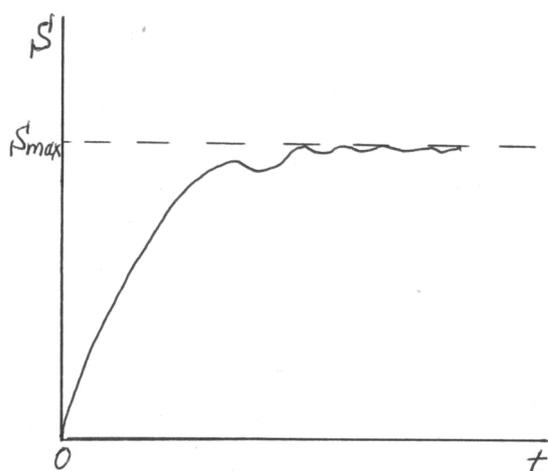


Рис. 48

Второе начало термодинамики выражает закон о существовании энтропии у всякой равновесной системы и неубывании её при любых процессах в изолированных и адиабатно изолированных системах (закон возрастания энтропии, рис. 48).

Термодинамический процесс называют *обратимым*, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, причём если такой процесс происходит

сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, называют *необратимым*. Любой равновесный процесс является обратимым.

В качестве примеров необратимых процессов приведём следующие.

1. Процесс теплопередачи при конечной разности температур необратим, так как обратный переход связан с отнятием определённого количества теплоты у холодного тела, превращением его без компенсации в работу и затратой её на увеличение энергии нагретого тела.

2. Расширение газа в пустоту необратимо, так как при таком расширении не совершается работа, а сжать газ так, чтобы не совершить работу, нельзя. Приведённая же при сжатии работа идёт на нагревание газа. Чтобы газ не нагревался, нужно отнять у него теплоту и превратить её в работу, что невозможно без компенсации.

3. Процесс диффузии необратим. Действительно, если в сосуде с двумя различными газами, разделёнными перегородкой, снять перегородку, то каждый газ будет диффундировать в другой. Чтобы они не нагревались, необходимо отнять у них теплоту и превратить её в работу, что невозможно без изменения в окружающих телах.

Формулировка третьего начала термодинамики. Открытие третьего начала термодинамики связано с нахождением химического сродства – величины, характеризующей способность различных веществ химически реагировать друг с другом. Эта величина определяется работой химических сил при реакции.

Немецкий физик Вальтер Нерст (1864 – 1941) сформулировал третье начало термодинамики: по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестаёт зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ($T = 0$ К) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.

Таким образом, по третьему началу,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0,$$

где x – любой термодинамический параметр.

Из третьего начала непосредственно следует недостижимость температуры 0 К. Действительно, охлаждение системы осуществляется повторением следующих друг за другом процессов адиабатного расширения (при котором понижается температура) и изотермического сжатия (при котором уменьшается энтропия). По третьему началу при изотермических процессах, когда температура приближается к 0 К, энтропия перестаёт изменяться при сжатии. Поэтому состояние с $S = 0$ за конечное число указанных процессов недостижимо, а следовательно, недостижима и температура 0 К, так как согласно тому же началу состояние с $T = 0$ К совпадает с состоянием $S = 0$. К температуре 0 К можно лишь асимптотически приближаться.

Статистическое толкование энтропии. Энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние.

$S = k \ln W$ – формула Больцмана.

1. Чем более упорядочена система, тем меньше число микросостояний, которыми осуществляется макросостояние. Энтропия – мера упорядоченности системы.

2. Энтропия – аддитивная функция состояния: энтропия системы равна сумме энтропий составляющих её частей. Поскольку число микросостояний W определяется вероятностью, то

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

Из определения вероятности независимых совместных событий следует

$$W = W_1 W_2,$$

тогда $S_1 = k \ln W_1 W_2 = k \ln W_1 + k \ln W_2$ и $S = S_1 + S_2$.

В качестве примера определим число микросостояний в различных случаях (рис. 49).

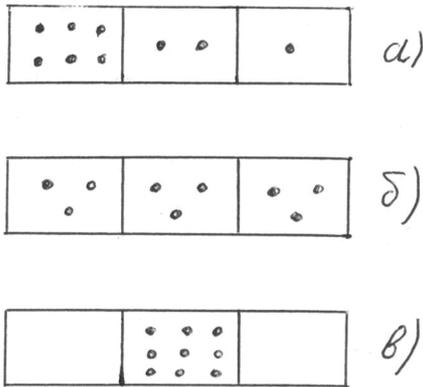


Рис. 49

Для начального состояния

$$W_a = \frac{9!}{6!2!1!} = 252.$$

$$W_б = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680.$$

$$W_в = \frac{9!}{0!9!0!} = 1.$$

В результате самопроизвольных процессов изолированная система переходит в состояние термодинамического равновесия. При равновесии

происходят флуктуации, которые вызывают локальные уменьшения энтропии (флуктуации энтропии).

Тестовые вопросы и задачи

Задание 1. Как определяется работа, совершаемая газом при изо-процессах?

Задание 2. Сформулируйте первое начало термодинамики.

Задание 3. Сформулируйте второе начало термодинамики.

Задание 4. Из каких процессов состоит цикл Карно?

Задание 5. Дайте понятие энтропии. В чём выражается закон возрастания энтропии?

Задание 6. Сформулируйте третье начало термодинамики.

Задание 7. Если в некотором процессе подведённая к газу теплота равна изменению его внутренней энергии, т. е. $Q = \Delta U$, то такой процесс является

- 1) адиабатическим; 2) изотермическим; 3) изохорическим; 4) изобарическим.

Задание 8. На рис. 50 представлена диаграмма некоторого циклического процесса 1 – 2 – 3 – 1, происходящего с идеальным одноатомным газом. Работа газа A и изменение его внутренней энергии ΔU при переходе из состояния 1 в состояние 2 соответственно равны

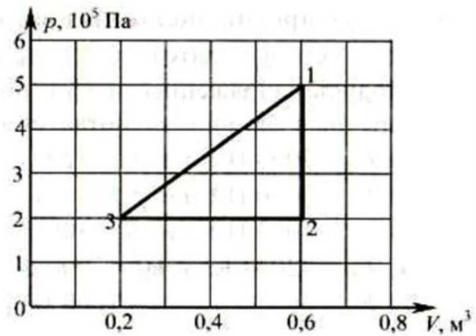


Рис. 50

- 1) $A = -1,8 \cdot 10^5$ Дж, $\Delta U = 3,6 \cdot 10^5$ Дж;
- 2) $A = 0$ Дж, $\Delta U = 2,7 \cdot 10^5$ Дж;
- 3) $A = 0$ Дж, $\Delta U = -2,7 \cdot 10^5$ Дж;
- 4) $A = 1,8 \cdot 10^5$ Дж, $\Delta U = -3,6 \cdot 10^5$ Дж.

Задание 9. В идеальном тепловом двигателе из каждого килоджоуля теплоты, полученной от нагревателя, 700 Дж отдаётся холодильнику. Если при этом температура нагревателя t_1 равна 227 °С, то температура холодильника t_2 равна

- 1) 12 °С; 2) 27 °С; 3) 57 °С; 4) 77 °С.

Задание 10. КПД идеальной тепловой машины η_1 , работающей по циклу Карно, равен 60 %. Если температуру нагревателя уменьшить в 1,2 раза, а температуру холодильника увеличить в 1,2 раза, то КПД тепловой машины будет равен η_2 . При этом модуль $|\eta_1 - \eta_2|$ равен

- 1) 0 %; 2) 12,2 %; 3) 17,6 %; 4) 18,3 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебно-практическом пособии рассмотрен один из разделов физики – молекулярная физика и термодинамика.

В соответствии с рабочими программами по курсу общей физики студент должен сформировать и продемонстрировать следующие общекультурные и профессиональные компетенции:

1) фундаментальную подготовку по основам профессиональных знаний (ОК-10);

2) определение общих форм, закономерностей, инструментальных средств физики (ПК-1);

3) умение понять поставленную задачу (ПК-2);

4) умение формировать результат (ПК-3);

5) умение самостоятельно увидеть следствия сформулированного результата (ПК-6);

6) умение грамотно пользоваться языком предметной области (ПК-7);

7) знание корректных постановок классических задач (ПК-9);

8) понимание корректности постановок задач (ПК-10);

9) способность передавать результат проведенных физико-математических и прикладных исследований в виде конкретных рекомендаций, выраженных в терминах предметной области изучавшегося явления (ПК-15).

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Детлаф, А. А.* Курс физики / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – М. : Высш. шк., 1987. – 607 с. – ISBN 978-5-8114-0630-2.
2. *Кикоин, А. К.* Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 1976. – 480 с.
3. *Трофимова, Т. И.* Курс физики / Т. И. Трофимова. – М. : Высш. шк., 1990. – 470 с.
4. *Ан, А. Ф.* Основы современной физики : учеб. пособие / А. Ф. Ан, А. В. Самохин. – Муром : Изд.-полигр. центр МИ ВлГУ, 2008. – 165 с. – ISBN 978-5-8439-0149-3.
5. *Волькенштейн, В. С.* Сборник задач по общему курсу физики / В. С. Волькенштейн. – М. : Наука, 1979. – 351 с.
6. *Галкин, А. Ф.* Лекции по физике. В 4 ч. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика / А. Ф. Галкин ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Ред.-изд. комплекс ВлГУ, 2005. – 76 с. – ISBN 5-89368-543-1.
7. Учебное пособие к практическим работам по физике / авт.-сост. Л. В. Фуров ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2019. – 140 с. – ISBN 978-5-9984-1030-7.
8. Методические указания для подготовки к проверке остаточных знаний / Владим. гос. ун-т ; сост.: А. Ф. Галкин, В. В. Дорожков, Н. С. Прокошева ; под ред. А. Ф. Галкина. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 60 с.
9. Методические указания, программа, вопросы и задачи по физике / Владим. гос. ун-т. ; сост.: В. Н. Кунин, А. Ф. Галкин. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2007. – 124 с.
10. Основы технической физики: теория, задачи, тесты : учеб.-практ. пособие / авт.-сост. Л. В. Фуров ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 208 с. – ISBN 978-5-9984-1409-1.
11. *Савельев, И. В.* Курс общей физики : учебник. В 3 т. Т. 1. Механика. Молекулярная физика / И. В. Савельев. – 12-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2017. – 436 с. – ISBN 978-5-8114-0630-2.
12. *Савельев, И. В.* Сборник вопросов и задач по общей физике / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1982. – 271 с.

13. Сборник качественных вопросов и задач по общей физике : учеб. пособие для вузов / Е. И. Бабаджан [и др.]. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. – 400 с. – ISBN 5-02-014473-8.

14. Учебное пособие для самостоятельной работы по физике / авт.-сост.: А. А. Кулиш, Л. В. Фуров ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Из-во ВлГУ, 2017. – 128 с. – ISBN 978-5-9984-0822-9.

15. Физика : метод. указания для подгот. к интернет-экзамену (тестовые задания) / Владим. гос. ун-т ; сост.: А. Ф. Галкин, В. В. Дорожков ; под ред. А. Ф. Галкина. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2011. – 38 с.

16. Физика : метод. указания и контрол. задания для студентов-заочников инженер.-техн. специальностей вузов / под ред. А. Г. Чертова. – М. : Высш. шк., 1987. – 208 с.

17. Физика: метод. указания для подгот. студентов к тестированию / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых ; сост.: А. Ф. Галкин [и др.]. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2013. – 244 с.

18. Физика. Программа, методические указания и задачи для студентов-заочников (с примерами решения) / Владим. гос. ун-т ; сост.: А. Ф. Галкин [и др.] ; под ред. А. А. Кулиша. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2002. – 128 с.

19. *Чертов, А. Г.* Задачник по физике / А. Г. Чертов, А. А. Воробьев. – М. : Высш. шк., 1988. – 527 с.

Интернет-ресурсы

20. Электронная библиотека ВлГУ [Электронный ресурс]. – URL: <http://e.lib.vlsu.ru/> (дата обращения: 25.10.2022).

21. Консультант студента [Электронный ресурс]. – URL: www.studentlibrary.ru (дата обращения: 25.10.2022).

22. Библиотех [Электронный ресурс]. – URL: <https://vlsu.bibliotech.ru> (дата обращения: 25.10.2022).

23. ЛАНЬ [Электронный ресурс] : электрон.-библ. система. – URL: <http://e.lanbook.com/> (дата обращения: 25.10.2022).

24. IPRbooks [Электронный ресурс] : электрон.-библ. система. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/> (дата обращения: 25.10.2022).

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные физические постоянные

Физическая постоянная	Обозначение	Значение
Нормальное ускорение свободного падения	g	$9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$
Гравитационная постоянная	G	$6,67 \cdot 10^{-11} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-2}$
Скорость света в вакууме	c	$3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Молярная газовая постоянная	R	$8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях ($P_0 = 1 \text{ атм}$, $T_0 = 273 \text{ К}$)	V_m	$22,40 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = R / N_A$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Заряд электрона абсолютная величина	e	$1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	$9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Магнитная постоянная	$\mu = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}$
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1} = (4\pi c^2)^{-1} \cdot 10^7 \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$
Масса покоя протона	m_p	$1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя α -частицы	m_α	$6,64 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Стефана – Больцмана	σ	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$
Постоянная закона смещения Вина	b	$2,90 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$
Постоянная Планка	h \hbar	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Ридберга	R	$1,10 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	a	$0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Комптоновская длина волны электрона	Λ	$2,43 \cdot 10^{-12} \text{ м}$
Магнетон Бора	μ_B	$0,927 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$
Энергия ионизации атома водорода	E_i	$2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ (13,6 эВ)

2. Некоторые астрономические величины

Астрономическая величина	Значение
Средний радиус Земли	$R_3 = 6,37 \cdot 10^6$ м
Масса Земли	$M_3 = 5,98 \cdot 10^{24}$ кг
Радиус Солнца	$R_c = 6,96 \cdot 10^8$ м
Масса Солнца	$M_c = 1,99 \cdot 10^{30}$ кг
Радиус Луны	$R_{л} = 1,74 \cdot 10^6$ м
Масса Луны	$M_{л} = 7,35 \cdot 10^{22}$ кг
Среднее расстояние между Землей и Солнцем	1 а.е. = $1,49 \cdot 10^{11}$ м
Среднее расстояние между Землей и Луной	$R = 3,84 \cdot 10^8$ м

3. Единицы некоторых физических величин

Физическая величина	Значение
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$
Радян	$1 \text{ рад} = 57^\circ 17' 44,8'' = 57,3^\circ$
Атмосфера	$1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Миллиметр ртутного столба	$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,3332 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Электронвольт	$1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

4. Основные единицы СИ и их связь с внесистемными единицами

Длина

Метр (м, m) представляет собой расстояние, проходимое в вакууме плоской электромагнитной волной за $1 / 299792458$ долю секунды:

$$1 \text{ а.е. (астрономическая единица)} = 1,49598 \cdot 10^{11} \text{ м};$$

$$1 \text{ св. год (световой год)} = 9,4605 \cdot 10^{15} \text{ м};$$

$$1 \text{ пк (парсек)} = 3,0857 \cdot 10^{16} \text{ м}.$$

Масса

Килограмм (кг, kg) равен массе международного прототипа килограмма:

$$1 \text{ т (тонна)} = 10^3 \text{ кг},$$

$$1 \text{ а.е.м. (атомная единица массы)} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Время

Секунда (с, s) равна $9\,192\,631\,770$ периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133:

1 мин (минута) = 60 с,
1 ч (час) = 3600 с,
1 сут (сутки) = 86 400 с.

Сила электрического тока

Ампер (А, A) равен силе неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади кругового поперечного сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызвал бы на каждом участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н.

Термодинамическая температура

Кельвин (К, K) равен $1 / 273,16$ части термодинамической температуры тройной точки воды:

Количество вещества

Моль (моль, mol) равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг.

Сила света

Кандела (кд, cd) равна силе света в заданном направлении источника, испускающего монохроматическое излучение частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц, энергетическая сила света которого в этом направлении составляет $(1 / 683)$ Вт/ср.

5. Дополнительные единицы

Плоский угол

Радиан (рад, rad) равен углу между двумя радиусами окружности, длина дуги между которыми равна радиусу:

1° (угл. градус) = $(\pi / 180)$ рад;
 $1'$ (угл. минута) = $(\pi / 10\,800)$ рад;
 $1''$ (угл. секунда) = $(\pi / 648\,000)$ рад.

Телесный угол

Стерadian (ср, sr) равен телесному углу с вершиной в центре сферы, вырезающему на поверхности сферы площадь, равную площади квадрата со стороной, по длине равной радиусу сферы.

6. Производные единицы

Наименование величины	Единица измерения	Обозначение единицы измерения		Определение
		Русское	Латинское	
<i>Площадь</i>	квадратный метр	м ²	m ²	Квадратный метр равен площади квадрата со сторонами, длины которых равны 1 м
<i>Объем</i>	кубический метр	м ³	m ³	Кубический метр равен объему куба с ребрами, длины которых равны 1 м
<i>Частота</i>	герц	Гц	Hz	Герц равен частоте периодического процесса, при которой за время 1 с происходит один цикл периодического процесса
<i>Плотность (объемная масса)</i>	килограмм на кубический метр	кг/м ³	kg/m ³	Килограмм на кубический метр равен плотности однородного вещества, масса которого при объеме 1 м ³ равна 1 кг
<i>Скорость</i>	метр в секунду	м/с	m/s	Метр в секунду равен скорости прямолинейно и равномерно движущейся точки, при которой точка за время 1 с перемещается на расстояние 1 м
<i>Угловая скорость</i>	радиан в секунду	рад/с	rad/s	Радиан в секунду равен угловой скорости равномерно вращающегося тела, при которой за время 1 с совершается поворот тела относительно оси вращения на угол 1 рад
<i>Ускорение</i>	метр на секунду в квадрате	м/с ²	m/s ²	Метр на секунду в квадрате равен ускорению прямолинейно и равноускоренно движущейся точки, при котором за время 1 с скорость точки возрастает на 1 м/с

Продолжение

Наименование величины	Единица измерения	Обозначение единицы измерения		Определение
		Русское	Латинское	
<i>Сила</i>	ньютон	Н	N	Ньютон равен силе, сообщающей телу массой 1 кг ускорение 1 м/с^2 в направлении действия силы
<i>Давление (механическое напряжение)</i>	ньютон на квадратный метр	Н/м ²	N/m ²	Паскаль равен давлению (механическому напряжению), вызываемому силой 1 Н, равномерно распределенной по нормальной к ней поверхности площадью 1 м^2
<i>Работа, энергия, количество теплоты</i>	джоуль	Дж	J	Джоуль равен работе, совершаемой при перемещении точки приложения силы 1 Н на расстояние 1 м в направлении действия силы
<i>Мощность</i>	ватт	Вт	W	Ватт равен мощности, при которой совершается работа 1 Дж за время 1 с
<i>Количество электричества (электрический заряд)</i>	кулон	Кл	C	Кулон равен количеству электричества, проходящего через поперечное сечение при токе силой 1 А за время 1 с
<i>Электрическое напряжение, разность электрических потенциалов, электродвижущая сила</i>	вольт	В	V	Вольт равен электрическому напряжению на участке электрической цепи, при котором в участке проходит постоянный ток силой 1 А и затрачивается мощность 1 Вт
<i>Напряженность электрического поля</i>	вольт на метр	В/м	V/m	Вольт на метр равен напряженности однородного электрического поля, при которой между двумя точками, находящимися на одной линии напряженности поля на расстоянии 1 м, создается разность потенциалов 1 В

Наименование величины	Единица измере- ния	Обозначение Единицы измерения		Определение
		Русское	Латинское	
<i>Электрическое сопротивление</i>	ом	Ом	Ω	Ом равен электрическому сопротивлению участка электрической цепи, при котором постоянный ток силой 1 А вызывает падение напряжения 1 В
<i>Электрическая емкость</i>	фарад	Ф	F	Фарад равен электрической емкости конденсатора, при которой заряд 1 Кл создает на конденсаторе напряжение 1 В
<i>Поток магнитной индукции</i>	вебер	Вб	Wb	Вебер равен магнитному потоку, при убывании которого до нуля в сцепленной с ним электрической цепи сопротивлением 1 Ом через поперечное сечение проводника проходит количество электричества 1 Кл
<i>Индуктивность</i>	генри	Гн	H	Генри равен индуктивности электрической цепи, с которой при силе постоянного тока в ней 1 А сцепляется магнитный поток 1 Вб
<i>Магнитная индукция</i>	тесла	Тл	T	Тесла равен магнитной индукции, при которой магнитный поток сквозь поперечное сечение площадью 1 м ² равен 1 Вб
<i>Световой поток</i>	люмен	Лм	lm	Мощность оптического излучения по вызываемому им световому ощущению
<i>Яркость</i>	кандела на квад- ратный метр	кд/м ²	Cd/m ²	Яркость, поверхностно-пространственная плотность светового потока, исходящего от поверхности
<i>Освещённость</i>	люкс	лк	lx	Отношение светового потока, падающего на элемент поверхности, к площади этого элемента

7. Плотность твёрдых тел

Твердое тело	Плотность · 10 ³ , кг/м ³	Твердое тело	Плотность · 10 ³ , кг/м ³
Алюминий	2,70	Литий	0,53
Барий	3,50	Марганец	7,40
Ванадий	6,02	Медь	8,93
Вольфрам	19,30	Никель	8,90
Висмут	9,80	Платина	21,40
Железо	7,88	Свинец	11,30
Золото	19,30	Серебро	18,70
Каменная соль	2,20	Цезий	1,90
Латунь	8,55	Цинк	7,15

8. Плотность жидкостей

Жидкость	Плотность · 10 ³ , кг/м ³	Жидкость	Плотность · 10 ³ , кг/м ³
Вода (при 4 °С)	1,00	Ртуть	13,60
Глицерин	1,26	Сероуглерод	1,26
Керосин	0,81	Скипидар	0,87
Масло касторовое	0,96	Спирт	0,80
Масло оливковое	0,80	Эфир	0,70

9. Плотность газов

Газ	Плотность · 10 ³ , кг/м ³	Газ	Плотность · 10 ³ , кг/м ³
Азот	1,25	Воздух	1,29
Аргон	1,78	Гелий	0,18
Водород	0,09	Кислород	1,43

10. Упругие постоянные твёрдых тел

Вещество	Модуль Юнга E , ГПа	Модуль сдвига G , ГПа
Алюминий	69	24
Вольфрам	380	140
Железо (сталь)	200	76
Медь	98	44
Серебро	74	27

11. Эффективный диаметр молекул, динамическая вязкость и теплопроводность газов при нормальных условиях

Вещество	Эффективный диаметр d , нм	Динамическая вязкость η , мкПа · с	Теплопроводность λ , мВт/(м · К)
Азот	0,38	16,6	24,3
Аргон	0,35	21,5	16,2
Водород	0,28	8,7	168,0
Воздух	–	17,2	24,1
Гелий	0,22	–	–
Кислород	0,36	19,8	24,4
Пары воды	–	8,3	15,8

12. Коэффициент поверхностного натяжения жидкостей

Жидкость	Коэффициент · 10 ⁻³ , Н/м	Жидкость	Коэффициент · 10 ⁻³ , Н/м
Вода	72	Ртуть	500
Мыльная пена	40	Спирт	22

13. Вязкость воды при различных температурах

Температура t , °С	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Динамическая вязкость η , мкПа · с	1797	1518	1307	1140	1004	895	803	655	551
Температура t , °С	60	70	80	90	100	110	120	130	140
Динамическая вязкость η , мкПа · с	470	407	357	317	284	256	232	212	196

14. Эффективный диаметр молекулы

Газ	Диаметр · 10 ⁻¹⁰ , м	Газ	Диаметр · 10 ⁻¹⁰ , м
Азот	3,0	Гелий	1,9
Водород	2,3	Кислород	2,7

15. Критические параметры некоторых веществ

Вещество	T_k, K	$P_k, атм$	$V_k \cdot 10^3, м^3/кг$	Вещество	T_k, K	$P_k, атм$	$V_k \cdot 10^3, м^3/кг$
Гелий (He^3)	3,35	1,18	–	Кислород	154,3	49,70	2,32
Гелий (He^4)	5,25	2,29	14,43	Метан	190,6	45,80	6,17
Водород	33,20	12,80	32,26	Углекислота	304,2	73,00	2,17
Неон	44,30	26,23	2,06	Аммиак	405,6	112,94	4,26
Азот	126,00	33,50	3,22	Хлор	417,1	77,08	1,75
Аргон	151,10	48,62	1,88	Вода	647,3	225,65	2,50

16. Термодинамические параметры некоторых сжиженных газов

Физический параметр	Азот (N_2)	Кислород (O_2)	Водород (H_2)	Гелий (He^4)
Температура кипения под давлением 1 атм, К	77,32	90,12	20,39	4,21
Температура отвердевания, К	63,14	54,36	14,04	Не твердеет
Упругость пара при температуре отвердевания, мбар	129,00	1,50	75,80	–
Плотность при температуре кипения при 1 атм, $кг/м^3$	800,00	1150,00	71,00	125,00
Теплота испарения при температуре кипения при 1 атм, кДж/кг	120,00	212,80	456,20	23,00
Плотность в твердом состоянии, $кг/м^3$	1026,00	1425,00	80,00	–

17. Удельные теплоемкость, теплота плавления, теплота испарения и температура плавления и кипения некоторых веществ

Вещество	Удельная теплоемкость при 20 °С $C_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг · град)	Температура плавления, °С	Удельная теплота плавления $\lambda \cdot 10^{-3}$, Дж/кг	Температура кипения, °С	Удельная теплота испарения $r \cdot 10^{-3}$, Дж/кг
Алюминий	0,880	658,7	322,00 – 394,00	2300,0	9220
Ацетон	2,180	–94,3	96,00	56,2	524
Бензол	1,700	5,5	127,00	80,2	396
Винипласт	1,140 – 1,120	–	–	–	–
Висмут	0,130	271,3	50,00	1560,0	855
Глицерин	2,400	–	176,00	290,0	825
Германий	0,310	958,0	478,00	2700,0	
Дуб, 6 – 8 % вес. влажн.	2,400	–	–	–	–
Сосна, 8 % вес. влажн.	1,700	–	–	–	–
Железо	0,457	1530,0	293,00	3050,0	6300
Золото	0,130	1063,0	66,60	2800,0	1575
Калий	0,763	64,0	60,80	760,0	2080
Латунь	0,380	900,0	–	–	–
Лед (вода)	4,190	0,0	334,00	100,0	2260
Литий	4,400	186,0	628,00	1317,0	20500
Магний	1,300	651,0	373,00	1103,0	5450
Медь	0,390	1083,0	214,00	2360,0	5410
Натрий	1,300	98,0	113,00	883,0	4220
Нафталин	1,300	80,3	151,00	218,0	316
Никель	0,460	1452,0	243,00 – 306,00	3000,0	7210
Олово	0,230	231,9	59,00	2270,0	3020
Ртуть	0,140	–38,9	11,73	356,7	285
Серебро	0,230	961,0	88,00	2160,0	2350
Спирт метиловый	2,500	–97,0	101,00	65,0	1110
Спирт этиловый	2,430	–114	105,00	78,3	846
Сталь	0,460	1300,0 – 1400,0	205,00	–	–
Толуол	1,730	–95,1	72,10	110,7	365
Фторопласт-4	0,920 – 1,050	–	–	–	–
Чугун	0,500	1100,0 – 1200,0	96,00 – 138,00	–	–
Эфир этиловый	2,350	–116,3	113,00	34,6	351

18. Изменение удельного объёма некоторых веществ при плавлении

Вещество	Относительное изменение объёма $(\frac{\Delta V}{V}), \%$	Вещество	Относительное изменение объёма $(\frac{\Delta V}{V}), \%$
Алюминий	6,60	Магний	4,20
Висмут	-3,32	Натрий	2,50
Галлий	-3,00	Олово	2,60
Золото	5,19	Ртуть	3,60
Индий	2,50	Свинец	3,60
Кадмий	4,74	Серебро	4,99
Калий	2,41	Сурьма	-0,94
Лед (вода)	-8,30	Цезий	2,60
Литий	1,50	Цинк	6,90

19. Коэффициент линейного расширения твёрдых тел (для температур около 20 °С)

Вещество	$\alpha \cdot 10^6$ (1 / град)	Вещество	$\alpha \cdot 10^6$ (1 / град)
Алмаз	0,91	Висмут	13,4
Алюминий	22,90	Вольфрам	4,3
Бронза	17,50	Гранит	8,3
Винипласт	70,00	Никель	13,4
Дерево поперек волокон	50,00 – 60,00	Дерево вдоль волокон	2,0 – 6,0
Дюралюминий	22,60	Олово	21,4
Железо кованое	11,90	Железо литое	10,2
Золото	14,50	Платина	8,9
Инвар (36,1 Ni)	0,90	Свинец	28,3
Иридий	6,50	Углерод (графит)	7,9
Кирпичная кладка	5,50	Фарфор	3,0
Константан	17,00	Цемент и бетон	12,0
Латунь	18,90	Цинк	30,0
Лед (от -10 до 0 °С)	50,70	Чугун	10,4
Магний	25,10	Эбонит	70

20. Температура плавления тугоплавких металлов

Металл	Торий	Титан	Ванадий	Цирконий	Ниобий	Тантал	Вольфрам
Температура плавления, °С	1690	1725	1735	1860	2415	2950	3416

21. Поверхностное натяжение жидкостей (при 20 °С)

Вещество	Коэффициент поверхностного натяжения $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	Вещество	Коэффициент поверхностного натяжения $\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Азотная кислота (70 %)	59,4	Нефть	26,0
Аналин	42,9	Нитробензол	43,9
Ацетон	23,7	Серная кислота (85 %)	57,4
Бензол	29,0	Спирт метиловый	22,6
Вода	72,8	Спирт этиловый	22,8
Глицерин	59,4	Спирт пропиловый	23,8
Керосин	28,9 (0 °С)	Тололуол	28,5
Масло касторовое	36,4 (18 °С)	Уксусная кислота	27,8
Масло оливковое	33,1 (18 °С)	Эфир этиловый	16,9

22. Коэффициент полезного действия у тепловых двигателей разных типов

Тип двигателя	Рабочее вещество	Температура нагревателя t_H , °С	Температура холодильника t_X , °С	$(\frac{T_H - T_X}{T_H})$, %	КПД, %
Поршневая паровая машина	Пар	200	20	21	7 ÷ 15
Паровая турбина	Пар	580	100	57	÷
Двигатель дизеля	Продукты сгорания топлива	1800	100	82	÷÷
Карбюраторный двигатель	Продукты сгорания топлива	1800	100	82	÷

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Тема 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	5
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	24
Тема 2. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ	26
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	37
Тема 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ	39
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	54
Тема 4. СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ	55
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	68
Тема 5. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ	70
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	79
Тема 6. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	81
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	86
Тема 7. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ.....	88
<i>Тестовые вопросы и задачи</i>	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	101
ПРИЛОЖЕНИЕ	103

Учебное издание

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Учебно-практическое пособие

Автор-составитель
ФУРОВ Леонид Викторович

Редактор Е. А. Платонова

Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов

Компьютерная верстка Л. В. Макаровой, А. Н. Герасина

Корректор О. В. Балашова

Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 29.09.23.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 6,74. Тираж 30 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.