

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Владимирский государственный университет

А.Ф. ГАЛКИН

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

В четырех частях

Часть 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Владимир 2005

УДК 536.7+539.1
ББК 22.36+22.317
Г16

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, зав. кафедрой общей физики
Владимирского государственного педагогического университета
Е.Н. Куркутова

Кандидат физико-математических наук, доцент
Владимирского государственного педагогического университета
А.В. Гончаров

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Г16 **Галкин, А. Ф.** Лекции по физике : В 4 ч. Ч. 2. Молекулярная физика и термодинамика / А. Ф. Галкин ; Владим. гос. ун-т. – Владимир, Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005. – с. 76. – ISBN 5-89368-543-1.

Содержат девять лекций, посвященных раскрытию физического смысла основных законов и понятий молекулярной физики и термодинамики, а также примеры и вопросы для самоконтроля.

Предназначены для студентов технических специальностей всех форм обучения вуза, а также преподавателей.

Ил. 58. Библиогр.: 10 назв.

УДК 536.7+539.1
ББК 22.36+22.317

ISBN 5-89368-543-1

© Владимирский государственный университет, 2005

Введение

В первой части издания представлены шесть лекций, посвященных раскрытию физического смысла основных законов и понятий механики.

Вторая часть продолжает курс лекций по физике и содержит девять лекций по молекулярной физике и термодинамике.

Предметом изучения молекулярной физики является движение больших совокупностей молекул. При изучении используются статистический и термодинамический методы.

Молекулярная физика исходит из представлений о молекулярном строении вещества. Поскольку число частиц в макросистеме велико, закономерности в ней имеют статистический, т.е. вероятностный, характер. На основе определенных моделей молекулярная физика позволяет объяснить наблюдаемые свойства макросистем (систем, состоящих из очень большого числа частиц) как суммарный эффект действий отдельных молекул. При этом используется статистический метод, в котором нас интересуют не действия отдельных молекул, а средние значения определенных величин.

В термодинамике используют понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом, например объем, давление и температура. Термодинамика основана на общих принципах, или началах, которые представляют собой обобщение опытных фактов.

Термодинамический и статистический методы изучения макросистем дополняют друг друга. Термодинамический метод позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов. Статистический метод позволяет понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц.

Цель автора, как и в первой части представленного издания, – сделать для начинающего студента фактически доступными основные понятия и закономерности молекулярной физики, порой весьма непростые. Студенту нужно не «зазубривать» материал, а постараться понять, размышлять, проверить себя по вопросам для самоконтроля после каждой лекции, а также прорешать соответствующие задачи, например из пособия [9]. Максимальное внимание должно быть уделено физическому смыслу изучаемого материала.

ВНИМАНИЕ! ПРЕДЛАГАЕМОЕ ИЗДАНИЕ ОБЛЕГЧАЕТ РАБОТУ СТУДЕНТА, НО НЕ ЗАМЕНЯЕТ САМИ ЛЕКЦИИ В АУДИТОРИИ!

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Лекция № 7

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ (МКТ) ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

План

1. Понятие идеального газа. Молекулярно-кинетическое толкование температуры. Макроскопические параметры системы.
2. Число степеней свободы. Закон равнораспределения энергии. Внутренняя энергия идеального газа.
3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории идеального газа.
4. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева).

1. Понятие идеального газа

Идеальным называется газ, состояние которого описывается уравнением Клапейрона – Менделеева с учетом следующей модели:

1. Движение молекул хаотичное, все направления движения равновероятны.
2. Собственный объём молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда.
3. Между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия.
4. Столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Взаимодействие между молекулами всякого газа становится пренебрежимо слабым при малых плотностях газа (при большом разрежении).

Такие газы, как воздух, азот, кислород даже при обычных условиях, т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении, мало отличаются от идеального газа. Особенно близки к идеальному газу гелий и водород.

Не следует думать, что взаимодействие между молекулами идеального газа вовсе отсутствует. Напротив, его молекулы сталкиваются друг с другом, и эти столкновения существенны для установления определённых тепловых свойств газа. Но столкновения проходят настолько редко, что большую часть времени молекулы движутся как свободные частицы.

Именно столкновения между молекулами позволяют ввести такой параметр, как температура. Температура тела характеризует энергию движения молекул. Для идеального газа в равновесных условиях абсолютная температура пропорциональна средней энергии поступательного движения молекул.

Определение. Макроскопической называется система, образованная огромным числом частиц (молекул, атомов). Параметры, характеризующие поведение системы (например газа) как целого, называются макропараметрами. Например, давление P , объём V и температура T газа – макропараметры.

Параметры, характеризующие поведение отдельных молекул (скорости, массы молекул и т.п.) называются микропараметрами.

2. Число степеней свободы

Определение. Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых задается положение системы в пространстве.

Так, положение в пространстве материальной точки полностью определяется заданием трёх её координат (например декартовых x , y , z или сферических r , θ , φ , т.е. число степеней свободы $i=3$).

Система из двух жестко связанных материальных точек (отрезок, их соединяющий, фиксирован, его длина $\ell = \text{const}$). Координаты этих двух точек связаны соотношением $(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = \ell^2$, при этом достаточно задать 5 координат, а шестую можно найти из приведённого соотношения, т.е. $i=5$. Если точки не связаны между собой жёстко, то число степеней свободы $i=6$. Изменение ℓ даёт ещё одну степень свободы, которая называется колебательной.

Положение системы, состоящей из двух жёстко связанных материальных точек (или, например, стержня) можно задать следующим образом: задать 3 координаты центра инерции системы C и 2 угла θ и φ , которыми определяется направление в пространстве оси системы (рис. 7.1).

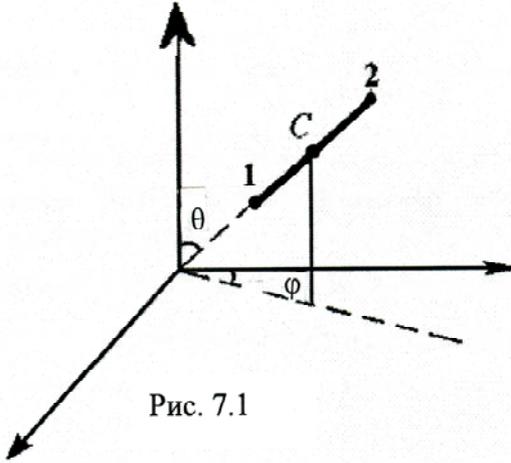


Рис. 7.1

Первые три степени свободы называются поступательными $i_{\text{пост}}$, а две другие – вращательными $i_{\text{вр}}$. Вращательные степени свободы соответствуют вращению вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Всего $i = 5$, например для двухтомной молекулы с жесткой связью.

Положение абсолютно твёрдого тела можно определить, задав 3 координаты центра инерции (поступательные степени свободы) и 3 угла (вращательные степени свободы), т.е. $i = 6$.

Закон равнораспределения энергии

В классической статистической физике выводится закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная

$\frac{1}{2} kT$. Необходимо отметить, что поступательное и вращательное движения связаны только с кинетической энергией, в то время как колебательное движение связано с наличием и кинетической, и потенциальной энергии, причём среднее значение потенциальной и кинетической энергии оказывается одинаковым. Поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится в среднем две половинки kT . Средняя энергия молекулы должна равняться

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (постоянная Больцмана); здесь i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекул

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

Для молекул с жёсткой связью между атомами i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Внутренняя энергия идеального газа

Определение. Внутренней энергией какого-либо тела называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил. Она является функцией внутреннего состояния системы. Для идеального газа внутренняя энергия состоит из суммы энергий поступательного, вращательного и колебательного движений молекул. (Заметим, что в общем случае во внутреннюю энергию входят ещё энергия взаимодействия атомов, энергия электронных оболочек, внутриядерная энергия и др. Эти составляющие мы учитывать не будем.)

Внутреннюю энергию одного моля U_M идеального газа найдём, умножив число Авогадро N_A на среднюю энергию одной молекулы:

$$U_M = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A \frac{i}{2} kT.$$

Учитывая, что газовая постоянная $R = N_A \cdot k$, получим:

$$U_M = \frac{i}{2} RT$$

т.е. внутренняя энергия идеального газа является функцией температуры и пропорциональна ей, а также зависит от числа степеней свободы молекул. То, что внутренняя энергия является функцией состояния системы, означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях независимо от пути, по которому совершался переход.

Свяжем внутреннюю энергию с теплоёмкостью. Теплоёмкость в процессе при постоянном объёме $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ (далее в лекции № 14), для идеального газа молярная теплоёмкость равна

$$C_V^M = \frac{dU_M}{dT} = \frac{i}{2} R$$

Соответственно

$$U_M = C_V^M T$$

3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Постановка задачи. Требуется получить связь между макропараметрами – давлением P , температурой T – с микропараметрами – массой молекул m_0 и их скоростью v .

Пусть имеется некоторый сосуд с газом. Будем считать, что молекулы могут двигаться вдоль осей x, y, z . Выберем на стенке сосуда участок поверхности ΔS (рис. 7.2). Если в сосуде N молекул, то вследствие равновероятности направлений движения молекул вдоль каждой оси будет двигаться

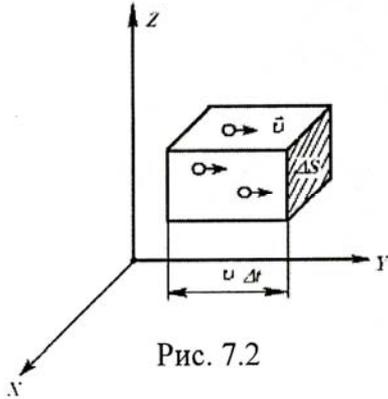


Рис. 7.2

$\frac{N}{3}$ молекул. Половина из них движется вдоль данного направления, т.е. $\frac{N}{6}$ (ось имеет два направления).

Предположим, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью, равной v . Тогда за время Δt до участка поверхности ΔS долетят молекулы, заключённые в объёме параллелепипеда с основанием ΔS , высотой $v \Delta t$ и движущиеся к площадке ΔS .

Число этих молекул равно $\frac{1}{6}$ произведения концентрации молекул

$n = \frac{N}{V}$ (где V – объём сосуда) на объём $v \Delta t \Delta S$, тогда число молекул, летящих к площадке ΔS

$\Delta N = \frac{m \Delta t \Delta S}{6}$. (1)

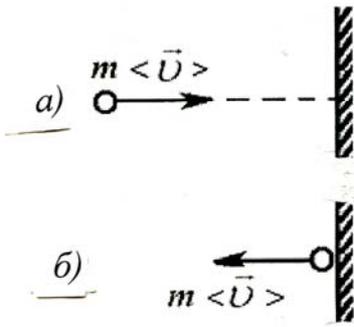


Рис. 7.3

По закону сохранения импульса каждая молекула при ударе о стенку передаёт ей импульс (удар считается упругим), равный изменению импульса молекулы (рис. 7.3, а, б).

$$\Delta(m_0 v) = m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v. \quad (2)$$

По 2-му закону Ньютона:

$$\Delta(m_0 v) = f_j \Delta t_j, \quad (3)$$

где f_j – сила, действующая со стороны молекулы на стенку; Δt_j – длительность взаимодействия молекулы со стенкой.

Для всех молекул, находящихся в параллелепипеде и движущихся к площадке ΔS : $\sum_{j=1}^N (f_j \Delta t_j) = F_{\text{ср}} \Delta t$, где $F_{\text{ср}}$ – средняя сила, с которой молекулы действуют на стенку ΔS . Учитывая соотношение (3):

$$\sum_{j=1}^N (f_j \Delta t_j) = \Delta(m_0 v) \cdot \Delta N,$$

подставляя выражения (1) и (2) в последнее соотношение, получим:

$$2m_0 v \frac{nv \Delta t \Delta S}{6} = F_{\text{ср}} \Delta t.$$

Поделив правую и левую части на $\Delta t \Delta S$, учитывая, что по определению давления $P = \frac{F_{\text{ср}}}{\Delta S}$, и производя необходимые сокращения, получим

$$P = \frac{1}{3} n m_0 v^2, \text{ или } P = \frac{2}{3} n \frac{m_0 v^2}{2}.$$

Если в выводе учесть, что скорости отдельных молекул могут быть различными, то величину v^2 следует заменить средней величи-

$$\text{ной квадрата скорости: } \langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \quad [5, 6].$$

Так как средняя энергия поступательного движения молекулы

$$\langle \mathcal{E}_{\text{пост}} \rangle = \frac{1}{2} m_0 \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle,$$

то основное уравнение молекулярно-кинетической теории:

$$P = \frac{2}{3} n \langle \mathcal{E}_{\text{пост}} \rangle$$

Физический смысл уравнения: давление, оказываемое газом на стенки сосуда, прямо пропорционально числу молекул в единице объёма и средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы.

4. Уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева

(Клапейрон (1799 – 1864) – французский физик и инженер; Менделеев (1834 – 1907) – великий русский учёный). Опыт показывает, что при небольших плотностях газы подчиняются уравнению (Клапейрон)

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

В соответствии с законом Авогадро моли всех газов занимают при одинаковых условиях одинаковый объём.

Отсюда const будет одинакова для всех газов, если количество газа равно 1 моль. Обозначив $\text{const}=R$, получим (Менделеев) – уравнение состояния идеального газа для одного моля, где газовая постоянная $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, а V_M - объём 1 моля газа:

$$PV_M = RT$$

Если у нас имеется ν молей, то объём будет $V = \nu \cdot V_M$, $V_M = \frac{V}{\nu}$, подставим в уравнение состояния для одного моля:

$$P \frac{V}{\nu} = RT, \text{ или } PV = \nu RT.$$

Количество вещества ν можно представить в виде отношения массы газа m к молярной массе газа M : $\nu = \frac{m}{M}$, и запишем окончательно уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева) для массы газа m :

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (4)$$

Следствие из уравнения Клапейрона - Менделеева. Газовую постоянную выразим как $R = \kappa N_A$. Произведение $\frac{m}{M} N_A = \nu N_A = N$, тогда $PV = \kappa NT$.

Разделим обе части последнего уравнения на V и, учитывая, что $\frac{N}{V} = n$ – концентрация молекул, получим

$$P = nkT$$

(5)

Оба уравнения (4) и (5) представляют различные формы записи уравнения состояния идеального газа. Это уравнение позволяет достаточно просто оценить параметры газа, если его можно считать идеальным.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой газ называется идеальным? Опишите модель идеального газа.
2. Что называется числом степеней свободы механической системы i ?
3. Чему равно число i для одноатомной и многоатомной молекул? Обоснуйте свой ответ.
4. Что утверждает закон равнораспределения?
5. Как зависит внутренняя энергия идеального газа от его абсолютной температуры?
6. Как объясняют давление газа в МКТ?
7. Запишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Назовите микро- и макропараметры системы.
8. Выведите основное уравнение МКТ.
9. Что позволяет рассчитать уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева?

Лекция № 8

ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ (СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ)

План

1. Статистический метод исследования системы. Понятие функции распределения. Статистическое усреднение.
2. Фазовое пространство, фазовая точка, фазовая ячейка. Распределение Максвелла (распределение молекул по абсолютным значениям скорости). Средние скорости молекул.
3. Барометрическая формула. Распределение Больцмана.
4. Распределение Больцмана для дискретных уровней энергии.
5. Статистика Максвелла – Больцмана.

1. Статистический метод исследования системы. Понятие функции распределения

Цель молекулярно-кинетической теории – истолковать свойства тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температура и т.п.) как суммарный результат действия молекул. При этом используется статистический метод, при котором учитывается не движение отдельных молекул, а средние величины, характеризующие движение огромной совокупности частиц. В статистической физике рассматривается конкретная молекулярная модель и к ней применяются математические методы статистики, основанной на теории вероятности.

Понятие о функции распределения.

Пусть имеется некоторая система из большого числа микрочастиц. Предположим, что какая-то характерная для системы величина X может иметь дискретные значения $x_1, x_2, \dots, x_j, \dots$. Осуществим над системой очень

большое число N измерений величины X . Допустим, что N_1 измерений дали результат x_1 , N_2 измерений – результат x_2 , N_i – результат x_i .

Отношение N_1/N называется относительной частотой появления результата x_i .

Вероятностью появления результата x_i называется величина

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

Так как на практике N всегда конечно, то для вычисления вероятности стараются, чтобы N и N_i были достаточно большими. Тогда можно считать, что

$$P_i \approx \frac{N_i}{N}$$

(Заметим, что вероятность случайного события есть количественная мера ожидаемой возможности его появления).

Рассмотрим ситуацию, когда случайная величина X имеет непрерывный характер (например скорости молекул). Для этого разобьём всю область измерения X на отдельные интервалы и будем считать число попадающих случайных величин в тот или иной интервал. Возьмём малую величину $\Delta x = a$ и найдём число измерений ΔN_0 , при которых $0 \leq x < a$, ΔN_1 измерений при $a \leq x < 2a \dots$, ΔN_x измерений, при которых результат измерений находится в интервале от x до $x+a$ ($x \leq x < x+a$). Вероятность того, что результат измерений окажется в интервале от 0 до a обозначим

$$\Delta P_0 = \frac{\Delta N_0}{N}, \text{ от } a \text{ до } 2a \text{ соответственно } \Delta P_1 = \frac{\Delta N_1}{N}, \text{ от } x \text{ до } x+a$$

$$\Delta P_x = \frac{\Delta N_x}{N} \tag{1}$$

Начертим ось X и отложим вверх полоски высотой $\frac{\Delta P_0}{a}; \frac{\Delta P_1}{a} \dots \frac{\Delta P_x}{a}$ (рис. 8.1).

Или, учитывая выражение (1):

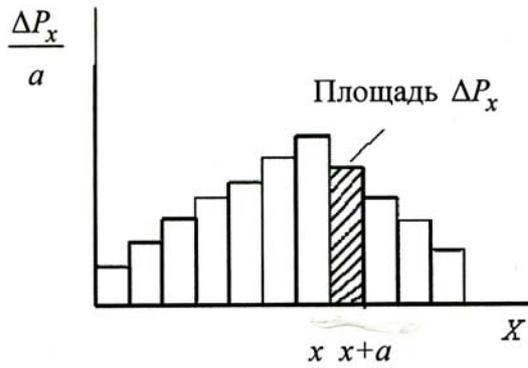


Рис. 8.1

Полученная столбчатая диаграмма называется гистограммой.

Площадь всей гистограммы равна 1.

$$\sum \Delta P_i = \sum \frac{\Delta N_i}{N} = 1$$

(так как $\sum \Delta N_i = N$).

В пределе при $a = \Delta x \rightarrow 0$ ступенчатая линия, ограничивающая гистограмму, превратится в гладкую кривую $f(x)$ (рис. 8.2).

$$f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P_x}{\Delta x} = \frac{dP_x}{dx}$$

Или, учитывая выражение (1):

$$f(x) = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{\Delta N_x}{\Delta x N} = \frac{1}{N} \frac{dN_x}{dx} \quad (2)$$

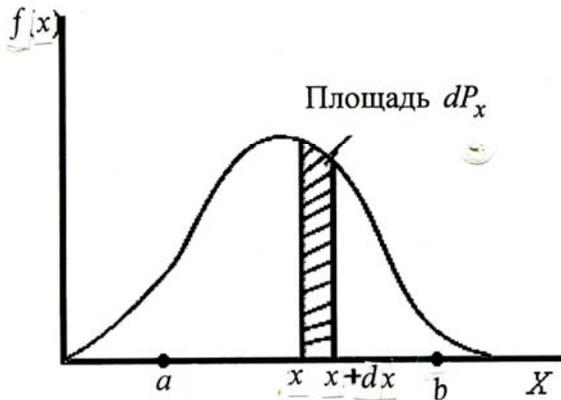


Рис. 8.2

Функция $f(x)$ имеет смысл плотности вероятности распределения частиц по x . Вероятность того, что результат измерения окажется в пределах от x до $x+dx$:

$$dP_x = f(x)dx$$

На рис. 8.2 – это площадь dP_x .

Вероятность того, что величина x попадёт в интервал (a, b) :

$$P = \int_a^b f(x)dx$$

Вероятность того, что величина x может принять хотя бы какое-нибудь значение (вероятность достоверного события), равна единице:

$$\int f(x)dx = 1$$

Это условие называется условием нормировки. Интегрирование производится по всему интервалу возможных значений величины x . Из этого условия следует, что вся площадь под кривой $f(x)$ равна единице.

Смысл условия нормировки легко понять на примере подбрасывания монеты. Сумма вероятностей выпадения «орла» или «решки» (при достаточно большом числе опытов) равна $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. Аналогично для игрального кубика сумма вероятностей того, что выпадет 1, или 2, или 3...: $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \dots + \frac{1}{6} = 1$.

Статистическое усреднение

Зная функцию распределения $f(x)$, можно найти среднее значение результатов измерения величины x . Из N измерений в dN_x случаях из формулы (2) $dN_x = Nf(x)dx$ получается результат, равный x . Сумма таких результатов $x dN_x = xNf(x)dx$. Сумма всех возможных результатов равна:

$$\int x dN_x = \int x N f(x) dx$$

(в левой части фактически стоит сумма x_i). Разделив обе части на N , получим среднее значение величины x (формула статистического усреднения):

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx$$

Из приведенной формулы следует, что для определения среднего x необходимо знать функцию распределения $f(x)$. Интегрирование проводится по интересующему нас интервалу значений x .

2. Фазовое пространство, фазовая точка, фазовая ячейка

Введём воображаемое шестимерное пространство, каждая точка которого характеризуется шестью параметрами x, y, z, p_x, p_y, p_z , где x, y, z – координаты, p_x, p_y, p_z – соответствующие им проекции импульсов каждой молекулы. Такое пространство называется фазовым пространством молекул, а его точки – фазовыми точками.

Мгновенное состояние отдельной молекулы полностью характеризуется положением её фазовой точки в фазовом пространстве.

Разобьём теперь всё фазовое пространство молекул на достаточно малые области с одинаковыми фазовыми объёмами. Такие области называются фазовыми ячейками (например, фазовая ячейка может иметь форму бесконечно малого шестимерного прямоугольного параллелепипеда и объём $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$).

Примем произвольную точку пространства O за начало координат. Отложим от неё в какой-то момент времени t векторы скоростей всех молекул газа: $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \dots \vec{v}_N$ (рис. 8.3).

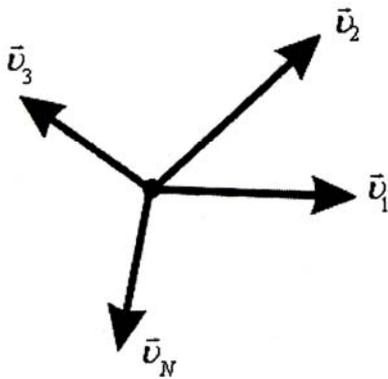


Рис. 8.3

Концы этих векторов называются скоростными точками. Совокупность всех скоростных точек образуют трехмерное пространство, называемое пространством скоростей.

Пространство скоростей является частным случаем фазового пространства. В пространстве скоростей можно ввести прямоугольные оси, по которым откладывают проекции v_x, v_y, v_z вектора \vec{v} на эти оси.

Распределение Максвелла (английский физик, 1831 – 1879)

Скорости каждой молекулы в пространстве скоростей соответствует точка. Распределение этих точек в v -пространстве характеризует распределение молекул по скоростям. Вследствие равноправности всех направлений движения расположе-

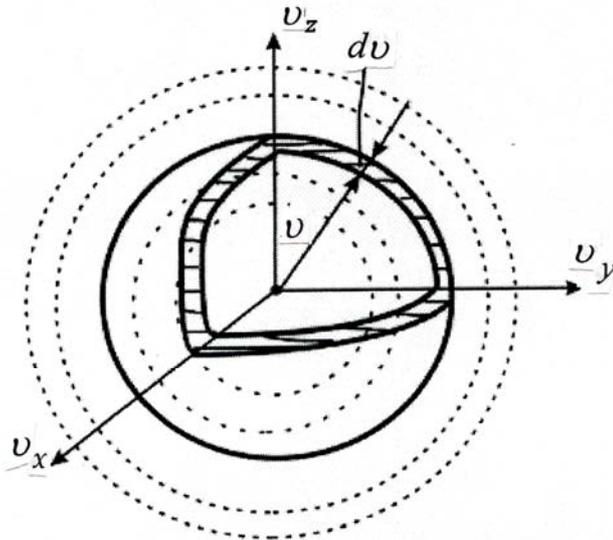


Рис. 8.4

ние точек относительно начала координат будет сферически симметричным (рис. 8.4). Плотность точек в v -пространстве будет зависеть только от модуля скорости v . Для скоростей, лежащих в пределах от v до $v+dv$, соответствующий объём в v -пространстве $4\pi v^2 dv$ (объём сферического слоя). Число точек, находящихся в этом слое (каждая точка соответствует ско-

рости отдельной молекулы) $dN_v = N\varphi(v)4\pi v^2 dv$, где $N\varphi(v)$ – плотность точек в v -пространстве (подобно тому, как из выражения (2) следует $\frac{dN_x}{dx} = Nf(x)$). Смысл $\varphi(v)$ далее.

Смысл функции распределения Максвелла. dN_v – это число молекул, величина скоростей которых лежит в интервале от v до $v+dv$.

Разделим выражение для dN_v на N , тогда получим вероятность dP_v того, что скорость молекулы окажется в пределах от v до $v+dv$.

$$\frac{dN_v}{N} = dP_v = \varphi(v)4\pi v^2 dv, \text{ где } \varphi(v) \text{ имеет } \underline{\text{смысл объёмной плотности}}$$

вероятности распределения скоростных точек в пространстве скоростей.

Обозначим $\varphi(v)4\pi v^2 = F(v)$ – функцию распределения молекул газа по скоростям. Вид функции $F(v)$ был установлен теоретически Максвеллом. Опуская вывод (желающие могут ознакомиться с ним, например, в [1]), приведём окончательный результат:

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2$$

Здесь m_0 – масса молекулы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура газа; v – скорость молекулы. $F(v)$ показывает, какая относительная доля молекул имеет скорость в интервале от v до $v+dv$

($F(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$). Функция $F(v)$ образована произведением функций вида

e^{-av^2} и v^2 (рис. 8.5). Функция $F(v)$ нормирована на 1.

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$

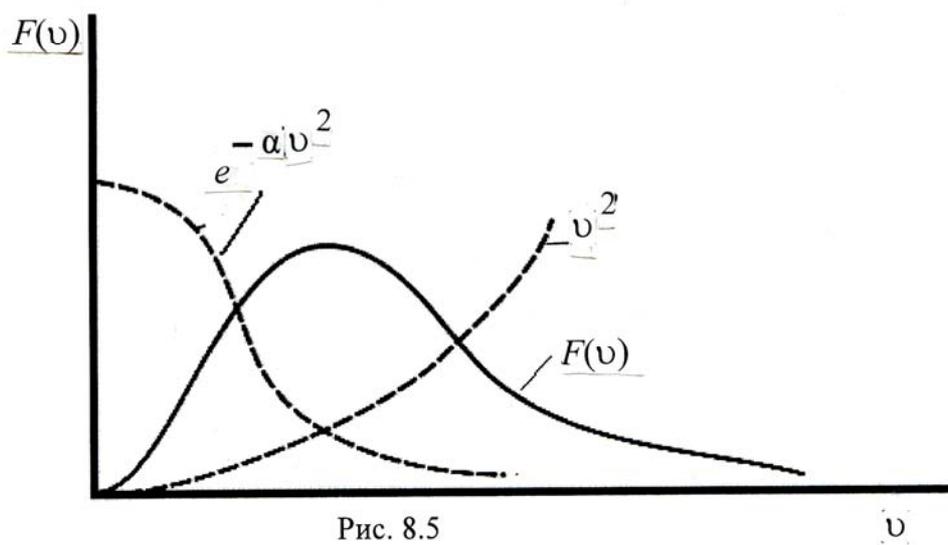


Рис. 8.5

Средние скорости молекул

Найдём наиболее вероятную скорость, соответствующую максимуму функции распределения. Эта скорость определяется из условия

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0, \text{ т.е.}$$

$$\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{mv^2}{kT}} \cdot v^2 \right) = 0.$$

Проведя дифференцирование произведения функций, получим

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Средняя скорость молекул $\langle v \rangle$ (имеется в виду средняя арифметическая скорость) по определению из формулы статического усреднения равна

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Средняя скорость входит в коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности и соответственно используется в расчётах этих процессов.

Среднеквадратичная скорость $v_{\text{КВ}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$; $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 3 \frac{kT}{m_0}$,

откуда

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

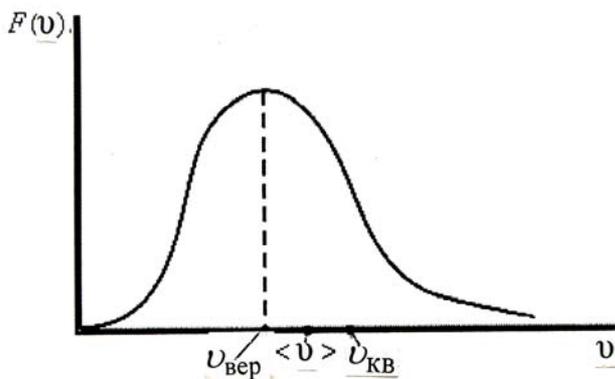


Рис. 8.6

Эта скорость входит в основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Качественно положение характерных (средних) скоростей показано на рис. 8.6.

Проанализируем, как будет меняться ход кривой $F(v)$ при изменении температуры газа.

При увеличении температуры (или для газа с меньшей массой молекул)

точка максимума кривой смещается вправо (из $v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$) и становится ниже первоначального положения (площадь под кривой $F(v)$ остаётся неизменной из условия нормировки функции $F(v)$) (рис. 8.7).

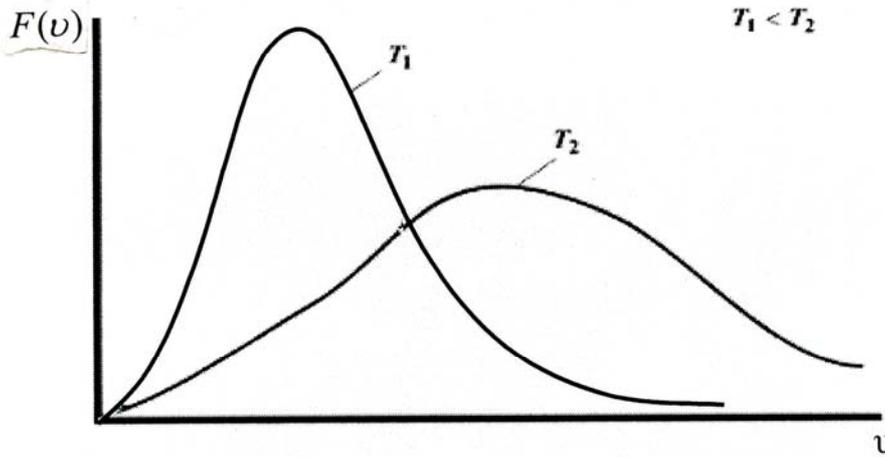


Рис. 8.7

3. Барометрическая формула

Атмосферное давление P на высоте h обусловлено весом вышележащих слоёв газа. Давление на высоте $h+dh$ будет $P+dP$ ($dh>0$, $dP<0$, так как вес и давление с высотой убывают).

Разность давлений P и $P+dP$ обусловлена весом газа, заключённого в объёме цилиндра, с площадью основания, равной ΔS , и высотой dh (рис. 8.8).

$$P - (P + dP) = \rho g dh,$$

где ρ – плотность газа на высоте h , отсюда

$$dP = -\rho g dh. \quad (3)$$

При нормальных условиях воздух можно считать идеальным газом.

Тогда ρ можно найти из уравнения состояния идеального газа

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

где M – средняя масса моля воздуха. Плотность

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}, \text{ подставим в (3), получим}$$

$$dP = -\frac{PM}{RT} g dh. \text{ Поделим обе части на } P: \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dh. \text{ Возьмём интеграл}$$

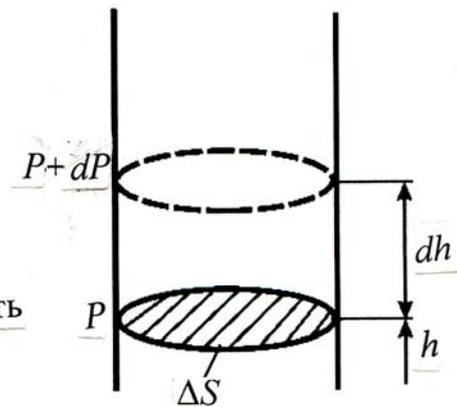


Рис. 8.8

от левой и правой частей (в качестве упрощающего предположения будем считать атмосферу изотермической):

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh.$$

Предел P_0 – давление на уровне $h = 0$. Для случая, когда температура постоянная (изотермическая атмосфера), интегрируя, получим:

$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{Mg}{RT} h$, отсюда получаем барометрическую формулу

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

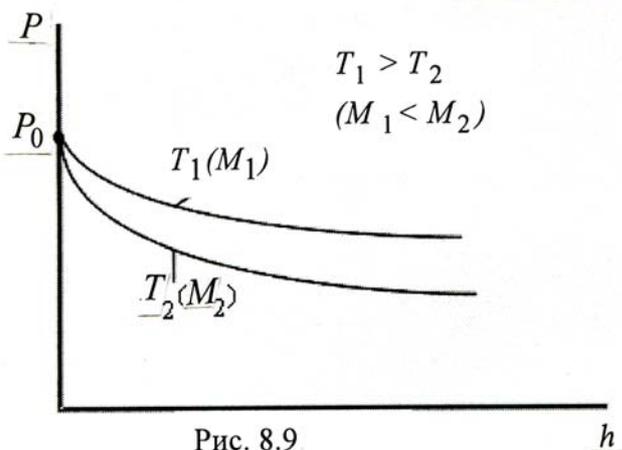


Рис. 8.9

Графическая иллюстрация этой формулы приведена на рис. 8.9. Давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ и чем ниже температура.

Распределение Больцмана

В барометрической формуле в отношении M/R разделим и числитель и знаменатель на число Авогадро N_A :

$$\frac{M/N_A}{R/N_A} = \frac{m_0}{k},$$

где m_0 – масса одной молекулы; k – постоянная Больцмана.

Вместо P и P_0 подставим соответственно $P = nkT$, $P_0 = n_0kT$ (см. лекцию № 7), где n – концентрация молекул на высоте h , n_0 – концентрация молекул на высоте $h_0 = 0$.

Из барометрической формулы в результате подстановок и сокращений получим распределение концентрации молекул по высоте в поле силы тяжести Земли

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}}$$

Из этой формулы следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает (рис. 8.10), обращаясь в 0 при $T = 0$ (при абсолютном нуле все молекулы расположились бы на поверхности Земли). При высоких температурах n слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно. Распределение молекул по высоте является результатом конкуренции между притяжением молекул к Земле и тепловым движением, стремящимся разбросать молекулы по всем высотам. На разной высоте молекула обладает различным запасом потенциальной энергии $\varepsilon_p = m_0gh$. Следовательно, распределение молекул по высоте является и распределением их по значениям потенциальной энергии.

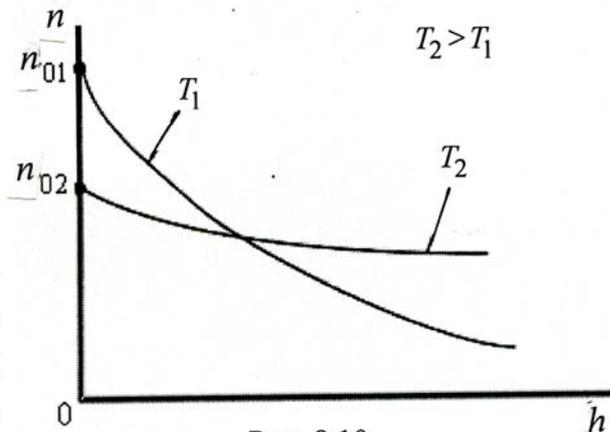


Рис. 8.10

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \quad (4)$$

где n – плотность молекул в том месте пространства, где потенциальная энергия молекулы имеет значение ε_p ; n_0 – плотность молекул в том месте, где потенциальная энергия равна 0.

Больцман доказал, что распределение (4) справедливо не только в случае потенциального поля сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для

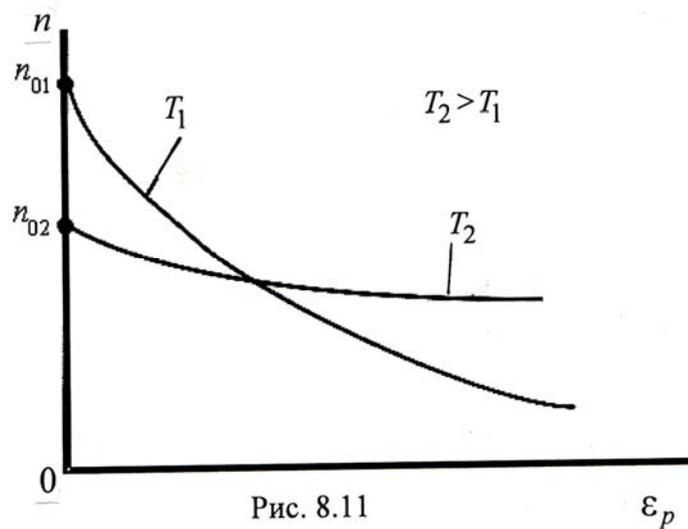


Рис. 8.11

совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

Таким образом, закон Больцмана (4) даёт распределение частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения, по значениям потенциальной энергии (рис. 8.11).

4. Распределение Больцмана для дискретных уровней энергии

Полученное Больцманом распределение относится к случаям, когда молекулы находятся во внешнем поле и их потенциальная энергия ϵ_p может изменяться непрерывно. Больцман обобщил полученный им закон на случай распределения, зависящего от внутренней энергии молекулы.

Известно, что величина внутренней энергии молекулы (или атома) E может принимать лишь дискретный ряд дозволённых значений E_1, E_2, \dots, E_i . В этом случае распределение Больцмана имеет вид

$$N_i = A e^{-E_i/kT},$$

где N_i – число частиц с энергией E_i ; A – коэффициент пропорциональности, который удовлетворяет условию

$$\sum N_i = A \sum e^{-E_i/kT} = N,$$

где N – полное число частиц в рассматриваемой системе.

Тогда $A = \frac{N}{\sum e^{-E_i/kT}}$, и в результате для случая дискретных значений энергии распределение Больцмана имеет вид

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}$$

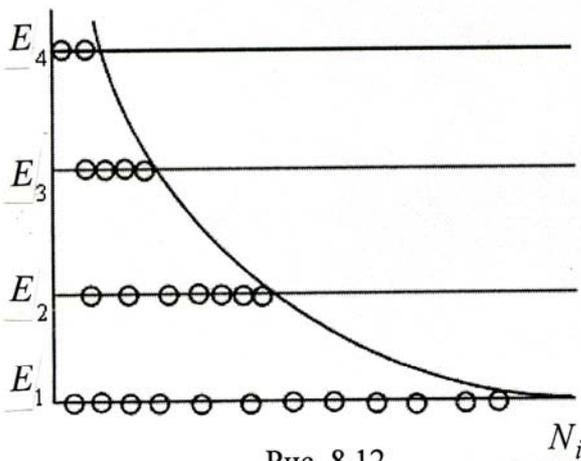


Рис. 8.12

Качественная иллюстрация этого распределения представлена на рис. 8.12. Это распределение характерно для состояния термодинамического равновесия.

Заметим, что в активных средах лазеров населённость уровней с большим значением энергии может быть выше, чем с меньшим. Это так называемая инверсная населённость

уровней. Состояние системы в этом случае термодинамически неравновесное.

5. Статистика Максвелла – Больцмана

Распределения Максвелла и Больцмана можно объединить в один закон Максвелла – Больцмана, согласно которому число молекул, компоненты скоростей которых лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, а координаты – в пределах от x, y, z до $x+dx, y+dy, z+dz$, равно

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A e^{-\frac{\epsilon_p + m_0 v^2 / 2}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

где $A = n_0 (m / 2\pi kT)^{3/2}$, n_0 – плотность молекул в том месте пространства,

где $\sum_p = 0$; $\epsilon_p = \epsilon_p(x, y, z)$; $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$; $\epsilon_p + \frac{m_0 v^2}{2}$ – полная механическая энергия частицы.

Распределение Максвелла – Больцмана устанавливает распределение молекул газа по координатам и скоростям при наличии произвольного потенциального силового поля.

Примечание: распределения Максвелла и Больцмана являются составными частями единого распределения, называемого распределением Гиббса (этот вопрос подробно рассматривается в спецкурсах по статической физике, и мы ограничимся только упоминанием об этом факте).

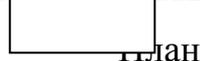
Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение вероятности.
2. Каков смысл функции распределения?
3. Каков смысл условия нормировки?
4. Запишите формулу для определения среднего значения результатов измерения величины x с помощью функции распределения.
5. Что представляет собой распределение Максвелла?
6. Что такое функция распределения Максвелла? Каков ее физический смысл?
7. Постройте график функции распределения Максвелла $F(v)$ и укажите ее характерные особенности.

8. Укажите на графике $F(v)$ наиболее вероятную скорость v_B . Получите выражение для v_B . Как изменяется график $F(v)$ при повышении температуры?
9. Получите барометрическую формулу. Что она определяет?
10. Получите зависимость концентрации молекул газа в поле силы тяжести от высоты.
11. Запишите закон распределения Больцмана: а) для молекул идеального газа в поле силы тяжести; б) для частиц массой m , находящихся в роторе центрифуги, вращающейся с угловой скоростью ω .
12. Объясните физический смысл распределения Максвелла – Больцмана.

Лекция № 9

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ



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

1. Силы межмолекулярного взаимодействия в газах

Многие реальные газы подчиняются законам идеальных газов при нормальных условиях. Воздух можно считать идеальным до давлений порядка 10 атм. При дальнейшем повышении давления отклонения от идеальности (отклонение от состояния, описываемого уравнением Менделеева – Клайперона) возрастают и при $P = 1000$ атм достигают более 100 %.

Дело в том, что между молекулами действуют значительные по величине силы, называемые молекулярными силами. При удалении молекул друг от друга молекулярное взаимодействие проявляется в виде сил притяжения, при сближении – в виде сил отталкивания. Молекулярные силы имеют электромагнитное и квантовое происхождение. На рис. 9.1, а) представлена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами, где $F_{\text{отт}}$ и $F_{\text{пр}}$ – силы отталкивания и притяжения

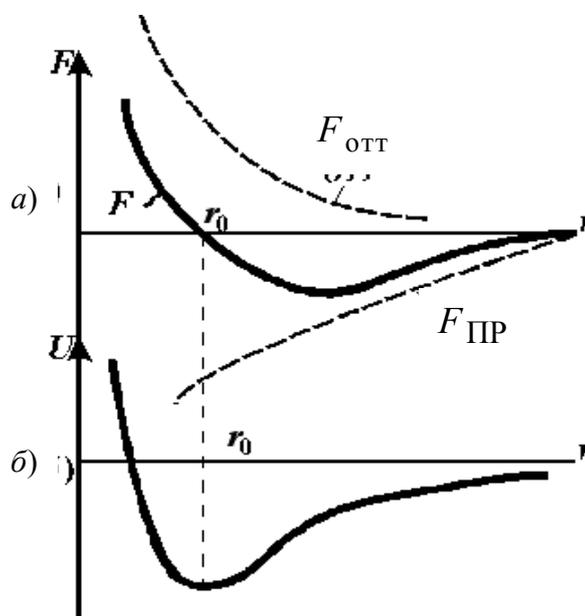


Рис. 9.1.

соответственно, а F – их результирующая. Силы отталкивания считаются положительными, а силы взаимного притяжения – отрица-

тельными. Соответствующая качественная кривая зависимости энергии взаимодействия молекул от расстояния r между центрами молекул приведена на рис. 9.1, б). На малых расстояниях ($r < r_0$) молекулы отталкиваются, на больших ($r > r_0$) притягиваются. Быстро возрастающие на малых расстояниях силы отталкивания означают, грубо говоря, что молекулы как бы занимают некоторый определённый объём, дальше которого газ не может быть сжат.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

(голландский физик (1837 – 1923))

Ван-дер-Ваальс ввёл поправки в уравнение состояния идеального газа, учитывающие силы взаимодействия между молекулами и их собственный объём. Из уравнения Клапейрона – Менделеева для 1 моля $PV_M = RT$, следует, что при $P \rightarrow \infty V \rightarrow 0$. Учтём в уравнении ограниченную сжимаемость газа. Заменяем V_M на $V_M - b$, где b – некоторая константа, учитывающая размеры молекул. Теперь при $P \rightarrow \infty V_M \rightarrow b$, т.е. смысл поправки b – это объём, к которому стремится моль газа при наиболее «плотной упаковке» молекул, а уравнение состояния с этой поправкой $P(V_M - b) = RT$.

Учтём взаимодействие молекул. Сила взаимодействия между двумя элементарными объёмами пропорциональна плотности молекул, заключённых в одном и другом объёмах $f \sim n^2$. Плотность – величина, обратная объёму, занимаемому молекулами: $n^2 \sim 1/V^2$. Отсюда поправка на взаимодействие молекул a/V^2 , где a – некоторая константа, характеризующая силы молекулярного притяжения. В результате уравнение состояния одного моля реального газа приняло вид

$$\boxed{(P + a/V_M^2)(V_M - b) = RT}$$

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса. Здесь a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, для разных газов их значения содержатся в справочниках.

Заметим, что поправка a/V^2 имеет размерность давления, и её часто называют внутренним давлением. На стенку сосуда такой газ оказывает давление P , однако если бы силы притяжения между молекулами мгновенно исчезли, то давление на стенку стало бы $P + a/V_M^2$, т.е. при переходе от идеального газа к реальному давление на стенку уменьшается из-за сил притяжения между молекулами. Поправка b связана с собственным объёмом молекул, измеряется в кубических метрах на моль ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Изотермы реальных газов

Для исследования поведения реального газа рассмотрим изотермы Ван-дер-Ваальса – кривые зависимости P от V_M при заданных температурах T , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса для 1 моля газа (рис. 9.2). Эти кривые приведены для четырёх различных температур. При высоких температурах $T_3 > T_k$ изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением её формы, оставаясь монотонно спадающей кривой. При некоторой температуре T_k на изотерме имеется точка перегиба K . Эта изотерма называется критической, соответствующая ей температура T_k – критической температурой, а точка K – критической точкой. Состояние с критическими параметрами P_k, V_k, T_k называется критическим состоянием (о нем несколько позже).

При температурах $T < T_k$ изотермы имеют волнообразный участок. У реальных изотерм такого завитка нет, вместо него у них имеются прямолинейные горизонтальные участки (на рис. 9.2 обозначены пунктиром). Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая, ограничивающая область

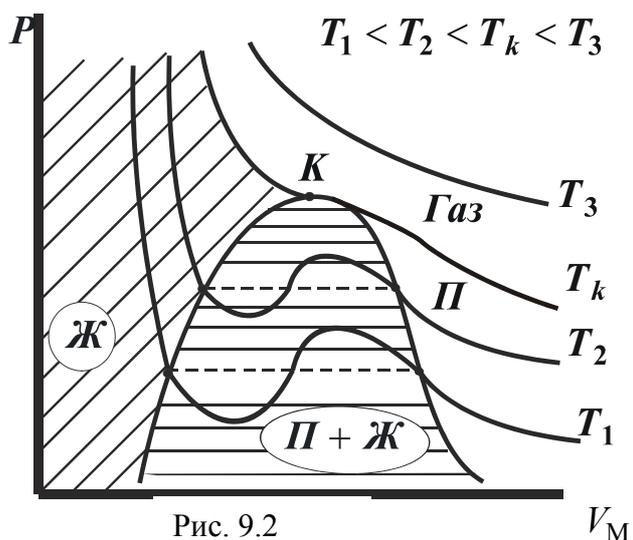


Рис. 9.2

двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму P, V под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (насыщенный пар и жидкость: $\text{П}+\text{Ж}$), слева от неё находится область жидкого состояния Ж , а справа – область пара П . Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ же при температуре выше критической не может быть превращён в жидкость ни при каком давлении.

2. Метастабильные состояния (Греч. *meta* – после, за, в данном случае за стабильным состоянием, неустойчивые состояния)

Рассмотрим часть изотермы T_1 (рис. 9.3). Состояния на участке 2 – 3 не реализуются, так как на нём $dP/dV > 0$, т.е. увеличение объёма газа сопровождалось бы не уменьшением,

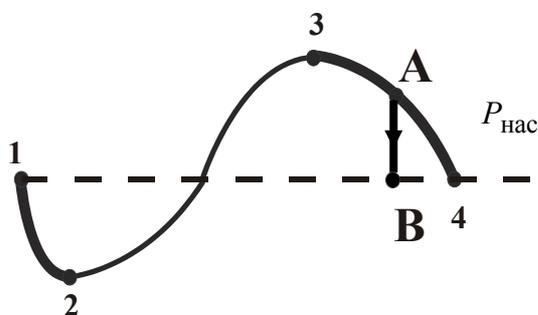


Рис. 9.3

а ростом давления – совершенно противоестественное свойство. На участках 1 – 2 и 3 – 4 $dP/dV < 0$, это нормально, но оказывается, что эти состояния не вполне устойчивы. Достаточно в состоянии А (пересыщенный пар) попадания в пар пылинки, чтобы вещество распалось на две фазы и перешло в состояние В (равновесное состояние насыщенного пара).

(Напомним, что фазой называется однородная, одинаковая по свойствам часть системы, например, в закрытом сосуде вода и смесь воздуха и паров воды). Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным. Давление, при котором наблюдается равновесие, называется давлением насыщенного пара $P_{\text{нас}}$). Состояния, подобные состоянию А (неустойчивые), называются метастабильными. Состояние 1 – 2, где давление меньше $P_{\text{нас}}$ при данной температуре, называется перегретой жидкостью, а 3 – 4 ($P > P_{\text{нас}}$) – пересыщенным паром. Рассмотрим состояние пересыщенного пара. Для образования капелек жидкости необходимо сближение молекул на расстояние, равное расстоянию между молекулами в жидкости. Для этого необходимо наличие центров конденсации (пылинки, заряженные частицы, капельки жидкости). В камере Вильсона (английский учёный, лауреат Нобелевской премии 1927 г.) воздух, насыщенный парами воды, резко расширяется и соответственно охлаждается. Пары оказываются в состоянии пересыщения. Если заряженная частица попадёт в камеру, то пар конденсируется на ней в мелкие капельки, образуя видимый след («трек») при её движении.

Рассмотрим перегретую жидкость. Если жидкость тщательно очистить от твёрдых включений, то путём нагревания или понижения давления до $P < P_{\text{нас}}$ её можно перевести в состояние перегрева. Прохождение

заряженной частицы приводит к образованию вдоль следа частицы зародышевых центров кипения. Пузырьки фотографируют (камера Глейзера).

Обе камеры используют для исследования движения заряженных частиц.

Критическое состояние

Рассмотрим состояние в точке K (см. рис. 9.2). В этой точке различие в плотностях жидкости и насыщенного пара полностью исчезает. Одновременно исчезает всякое различие между жидкостью и паром. Границы раздела между жидкостью и паром также нет. Первая и вторая производные давления по объёму равны нулю. $(dP/dV)_{T_K} = 0$; $(d^2P/dV^2)_{T_K} = 0$. На основе вычисления этих производных получена связь между параметрами критического состояния P_K , V_K и постоянными Ван-дер-Ваальса:

$$V_K = 3b, \quad P_K = \frac{a}{3V_K^2}.$$

3. Внутренняя энергия реального газа

Эта энергия кроме кинетической энергии включает потенциальную энергию взаимодействия молекул газа. Работа, совершаемая при расширении газа против сил взаимного притяжения молекул друг к другу, равна приращению энергии взаимодействия. Ван-дер-Ваальса поправка к давлению a/V_M^2 . Тогда работа $dA = PdV = a/V_M^2 dV_M$, отсюда потенциальная энергия взаимодействия молекул

$$E_p = \int a/V_M^2 dV = -a/V_M + \text{const}.$$

При $V_M \rightarrow \infty$ реальный газ стремится к идеальному, и тогда $E_p = 0$:

$$\text{const} = 0.$$

Ранее для внутренней энергии моля идеального газа было получено:

$$U_M = C_V^M T.$$

Внутренняя энергия реального газа, учитывающая и кинетическую, и потенциальную энергии молекул:

$$U = E_{\text{кин}} + E_p = C_V^M T - a/V_M$$

4. Эффект Джоуля - Томсона

Эффект Джоуля – Томсона заключается в изменении температуры газа в результате адиабатического дросселирования – медленного протека-

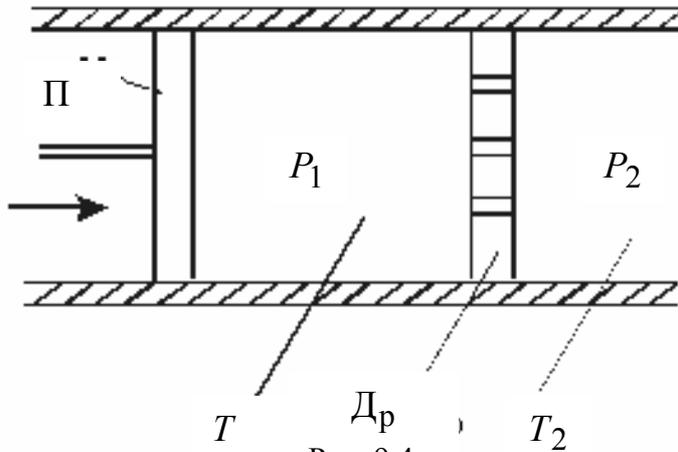


Рис. 9.4

ния газа под действием постоянного перепада давления через дроссельное препятствие (например пористую перегородку Др – дроссель на рис. 9.4). Определение «адиабатическое» означает, что дросселирование происходит без теплообмена с окружающей средой. Адиабата

тичность может быть осуществлена, например, с помощью теплоизолирующей оболочки вокруг канала. При перемещении поршня П образуется постоянный перепад давлений $P_1 - P_2$ ($P_1 > P_2$). Различают: а) положительный эффект для T , когда температура реального газа понижается $T_2 < T_1$, и б) отрицательный эффект, когда $T_2 > T_1$ (для идеального газа $T = \text{const}$). Практический интерес представляет положительный эффект. Положительный эффект наблюдается в области давлений, где преобладают силы притяжения между молекулами.

При расширении газа молекулы совершают работу против сил притяжения, и температура уменьшается. При этом кинетическая энергия теплового движения молекул газа расходуется на работу против сил молекулярного притяжения.

Изменение температуры может быть значительным. Например, воздух, расширяясь при комнатной температуре от давления 200 атм до давления 1 атм, охлаждается примерно на 40 °С.

Процесс используется в технике для сжижения газов. На эффекте Джоуля – Томсона основана работа машины Линде.

Сжижение газов и получение низких температур

Газ может быть превращён в жидкое состояние, если его температура ниже критической и ниже температуры кипения при данном давлении.

Машина Линде (немецкий учёный) (рис. 9.5). Атмосферный воздух сжимается компрессором К до давления 220 атм. Сжатый воздух проходит по трубопроводу и охлаждается проточной водой до температуры 10 – 15 °С. Далее воздух поступает во внутренний канал змеевика, откуда через дроссель Д в резервуар Р, где давление 20 атм. При этом воздух охлаждается на 50 °С. (Расширение происходит в области положительного эффекта Джоуля – Томсона). Охлаждённый воздух по наружному каналу змеевика отводится к компрессору, охлаждая следующие порции воздуха, идущие по внутреннему каналу, и т.д. При температуре 180 °С и давлении 20 атм начинается конденсация воздуха. Жидкий воздух стекает в резервуар.

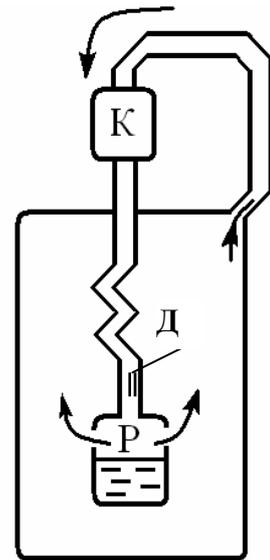


Рис. 9.5.

Турбодетандер Капицы (русский учёный, лауреат Нобелевской премии, 1894 – 1984) (рис. 9.6). Газ, сжатый компрессором К до давления 6 – 7 атм, поступает в турбину Т, расширяется до давления 1,3 атм, совершает работу. Так как работа совершается за счет внутренней энергии, газ охлаждается, далее снова циркулирует и, наконец, конденсируется. Таким методом можно получить жидкие азот, кислород, водород, гелий. (Отметим, что температура кипения жидкого кислорода 90, азота 78, водорода 20, гелия 4,2 К).

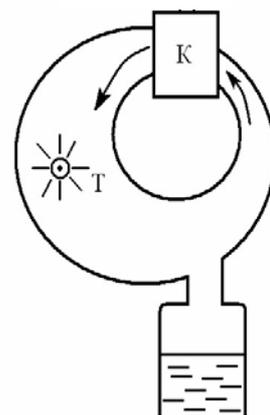


Рис. 9.6

Применяются жидкие газы в металлургии, медицине, авиации.

Вопросы для самоконтроля

1. При каких термодинамических условиях газ не подчиняется уравнению состояния идеального газа? Что такое реальный газ?
2. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса. Какой смысл имеют константы Ван-дер-Ваальса, входящие в это уравнение?
3. Какое состояние называется метастабильным? Критическим? Какая температура называется критической?
4. Что такое пересыщенный пар? Перегретая жидкость? Как используются эти состояния?
5. Запишите выражение для внутренней энергии Ван-дер-Ваальсовского газа.
6. Объясните положительный эффект Джоуля – Томсона.
7. Какими методами можно получить жидкие газы? Где они применяются?

Лекция № 10
СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

План

1. Характеристика жидкого состояния. Ближний порядок.
2. Поверхностное натяжение. Силы, возникающие на кривой поверхности. Формула Лапласа. Смачивание и капиллярные явления.

1. Характеристика жидкого состояния

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и кристаллами, сочетая в себе некоторые черты обоих этих состояний. Для кристаллического состояния характерно упорядоченное расположение частиц (атомов или молекул), в газах в этом смысле полный хаос. Согласно рентгенографическим исследованиям, по характеру расположения частиц жидкости занимают промежуточное положение.

В расположении частиц жидкости наблюдается так называемый ближний порядок. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших к ней соседей является упорядоченным. Однако по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится всё менее упорядоченным и довольно быстро порядок в расположении частиц полностью исчезает.

В кристаллах имеет место дальний порядок – упорядоченное расположения частиц по отношению к любой частице наблюдается в пределах значительного объёма.

Оценить структуру вещества позволяет радиальная функция распределения (в некоторых учебниках она называется парной функцией распределения). Выберем некоторую молекулу в качестве тела отсчёта. Среднее число молекул в сферическом слое объёмом $4\pi r^2 dr$, находящихся на расстоянии r от выбранной молекулы (рис. 10.1), обозначим $dN(r)$. Вероятность обнаружить молекулы в этом сферическом слое равна

$$dP_r = \frac{dN(r)}{N} = \frac{4\pi r^2 dr}{V} g(r), \text{ где } N -$$

общее число Жидкость в некотором рассматриваемом объеме V ; $g(r)$ – радиальная функция распределения.

В случае идеального газа никакие элементы объема не имеют преимуществы. Идеальный газ вероятность нахождения частицы в данном объеме пропорциональна объему и $g(r)=1$.

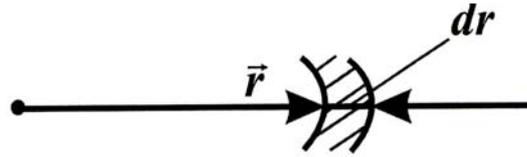


Рис. 10.1

В идеальном кристалле структура жёсткая и все взаимные расстояния являются δ (рис. 10.4) (периодическими) (рис. 10.2).

Говорят, что в идеальном газе вообще нет порядка, а в кристалле – дальний порядок: на любом расстоянии от данного атома находится строго определённое количество других атомов, располагающихся относительно друг друга строго определённо. Радиальные функции распределения для кристаллов и идеального газа представлены на рис. 10.3.

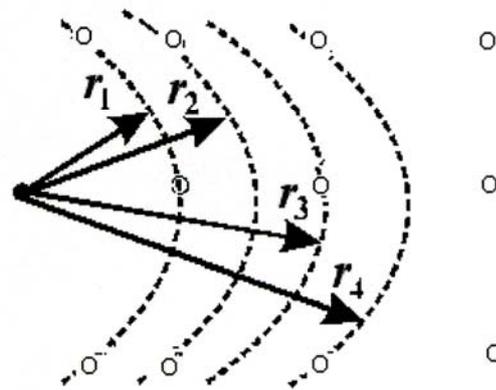


Рис. 10.2

Пики соответствуют узлам решётки, а конечная ширина линии $g(r)$ является следствием колебаний атомов относительно узла в реальном кристалле.

Заметим, что для кристалла $g(r)$ зависит не только от модуля вектора \vec{r} , но и от его направления. В некотором другом направлении пики могут находиться на других расстояниях. Для жидкостей функция $g(r)$ представлена на рис. 10.4. На малых расстояниях поведение жидкости подобно поведению кристаллов (пики чередуются, но более сглажены, чем у кристалла). На дальних расстояниях кривая $g(r)$ стремится к 1 как для идеального газа.

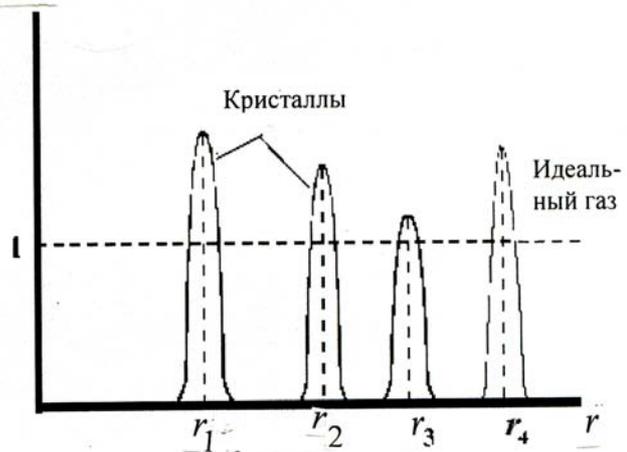
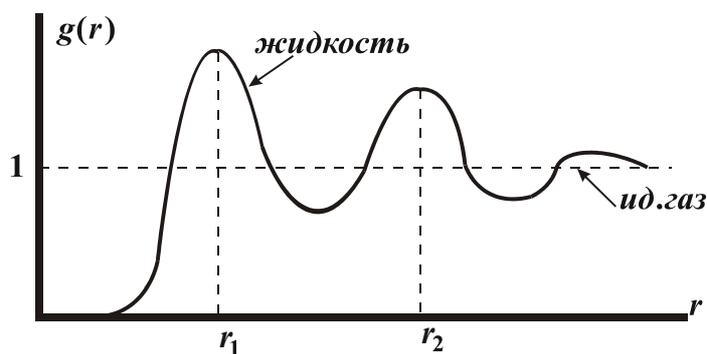


Рис. 10.3

В жидкостях с удлинёнными молекулами наблюдается взаимная ориентация молекул в пределах значительного объёма, чем обуславливается анизотропия оптических и некоторых других свойств. Такие жидкости получили название жидких кристаллов. У них упорядочена только ориентация молекул, взаимное же расположение, как и в обычных жидкостях, дальнего порядка не обнаруживает.



зотропия оптических и некоторых других свойств. Такие жидкости получили название жидких кристаллов. У них упорядочена только ориентация молекул, взаимное же расположение, как и в обычных жидкостях, дальнего по-

рядка не обнаруживает.

2. Поверхностное натяжение

Молекулы жидкости располагаются настолько близко друг к другу, что силы притяжения между ними имеют значительную величину. Взаимодействие быстро убывает с расстоянием, начиная с некоторого расстояния r (радиус молекулярного действия). На каждую молекулу, находящуюся в поверхностном слое толщиной r , будет действовать сила, направленная внутрь жидкости (рис. 10.5).

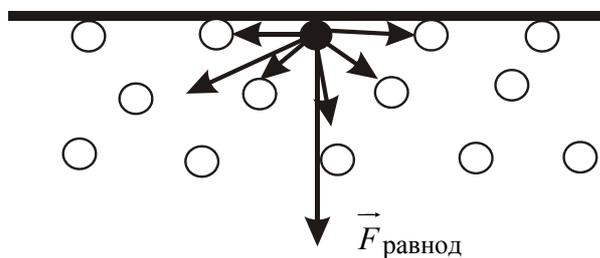


Рис. 10.5

Переход молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой связан с необходимостью совершения работы против действующих в поверхностном слое сил. Эта работа (за счёт кинетической энергии молекул) идёт на увеличение потен-

циальной энергии молекулы, т.е. в поверхностном слое молекулы обладают дополнительной потенциальной энергией – поверхностной $U_{\text{пов}}$.

Из-за наличия действующих на молекулы в поверхностном слое сил, направленных внутрь жидкости, жидкость стремится к сокращению своей поверхности, как если бы она была заключена в упруго растянутую плёнку, стремящуюся сжаться (никакой плёнки на самом деле нет).

Представим плёнку жидкости (например мыльную), натянутую на проволочную рамку, одна из сторон которой (перемычка) может перемещаться (рис. 10.6). Благодаря стремлению поверхности уменьшиться, на

перемычку будет действовать сила. Она направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура ℓ (длина перемычки), на который она действует ($\vec{F}_{п.н.}$).

Сила поверхностного натяжения, приходящаяся на единицу длины участка контура ℓ , называется коэффициентом поверхностного натяжения (измеряется в ньютонах на метр).

Вследствие стремления поверхностного слоя к сокращению со стороны плёнки будет действовать на перемычку сила, равная $2\alpha\ell$. Чтобы перемычка находилась в равновесии, к ней нужно приложить внешнюю силу F , равную силе натяжения плёнки, т.е. $2\alpha\ell$. Коэффициент 2 появляется из-за того, что плёнка имеет два поверхностных слоя.

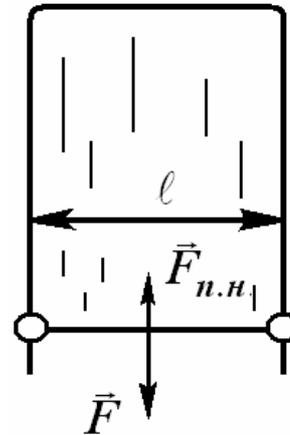


Рис. 10.6

Жидкость вне поля внешних сил будет принимать форму с минимальной поверхностью, т.е. форму шара.

Давление под искривлённой поверхностью. В случае искривлённой поверхности силы поверхностного натяжения стремятся сократить эту поверхность (рис. 10.7).

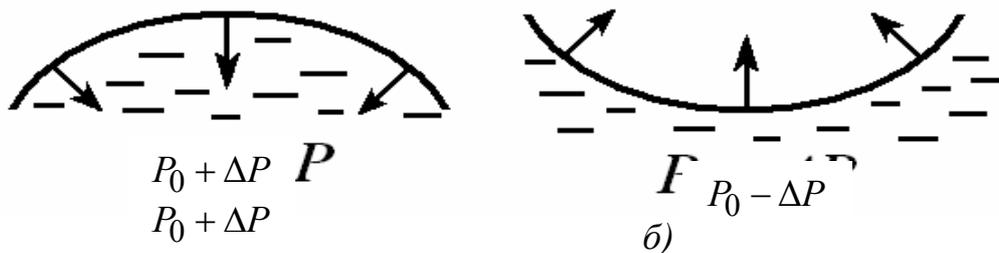


Рис. 10.7

Благодаря этим силам возникает дополнительное давление ΔP , т.е. давление в жидкости $P = P_0 + \Delta P$, где P_0 – давление в случае неискривлённой поверхности, причём $\Delta P > 0$ в случае выпуклой поверхности (см. рис. 10.7, а), и $\Delta P < 0$, если поверхность вогнутая (см. рис. 10.7, б) (в этом случае поверхностный слой, стремится сократиться, растягивает жидкость и давление уменьшается).

Вычислим дополнительное давление для сферической поверхности жидкости. Рассечём мысленно сферическую каплю жидкости диаметральной плоскостью на два полушария.

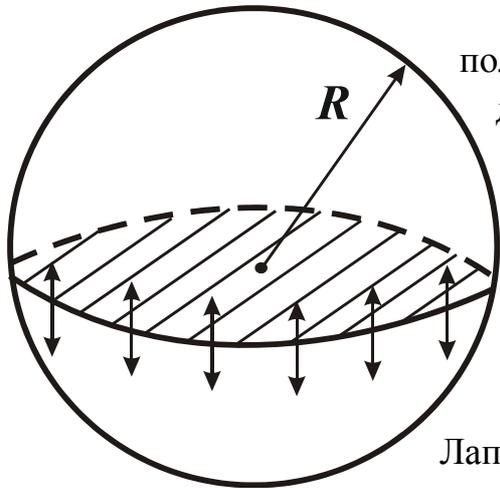


Рис. 10.8

Из-за поверхностного натяжения оба полушария (рис. 10.8) притягиваются друг к другу с силой

$$F = \alpha \ell = \alpha 2\pi R.$$

Эта сила прижимает друг к другу оба полушария по поверхности $S = \pi R^2$ и обуславливает дополнительное давление

$$\Delta P = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}$$

Лаплас обобщил эту формулу для поверхности

любой формы.

Формула Лапласа выглядит так:

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

Здесь R_1 и R_2 – радиусы кривизны в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, пересечение которых совпадает с нормалью к поверхности жидкости в интересующей нас точке

(рис. 10.9). Например, для поверхности цилиндрической формы один из радиусов кривизны стремится к бесконечности и $\Delta P = \alpha/R$.

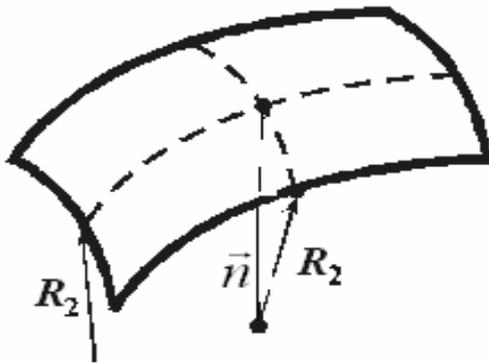


Рис. 10.9

Смачивание и капиллярные явления

Смачивание – явление, возникающее при соприкосновении жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой жидкости. Выражается, в частности, в растекании жидкости по твёрдой поверхности. Смачивание вызывает образование мениска в капиллярной трубке, определяет форму кап-

ли на твёрдой поверхности и др. (Заметим, что обычно смачивание рассматривают как результат межмолекулярного взаимодействия, однако смачивание может быть результатом химической реакции, диффузионных процессов).

Мерой смачивания обычно служит краевой угол между касательными к поверхности жидкости (рис. 10.10). Если $\theta < \pi/2$, то говорят, что жидкость смачивает поверхность твёрдого тела. При $\theta \rightarrow 0$ имеет место полное смачивание. Если $\theta > \pi/2$, то жидкость не смачивает поверхность. При $\theta \rightarrow \pi$ мы имеем полное несмачивание. Условие равновесия элемента контура длиной Δl (расположен перпендикулярно плоскости рис. 10.10 в точке А):

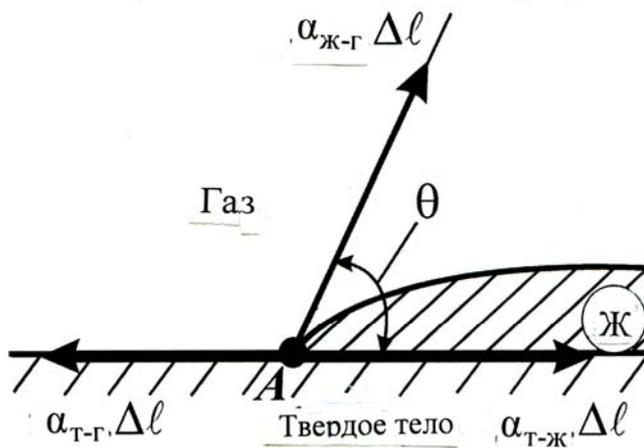


Рис. 10.10

$$\alpha_{Т-Г} \Delta l = \alpha_{Т-Ж} \Delta l + \alpha_{Ж-Г} \Delta l \cos \theta,$$

где $\alpha_{Т-Г}$, $\alpha_{Т-Ж}$, $\alpha_{Ж-Г}$ – коэффициенты поверхностного натяжения жидкости на границах: твёрдое тело – газ, твёрдое тело – жидкость, жидкость – газ соответственно. Сокращая на Δl , получим для краевого угла соотношение

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{Т-Г} - \alpha_{Т-Ж}}{\alpha_{Ж-Г}}$$

(Например, полное смачивание будет при $\alpha_{Т-Г} - \alpha_{Т-Ж} = \alpha_{Ж-Г}$).

Смачивание имеет важное значение в промышленности. Хорошее смачивание необходимо при крашении, стирке, обработке фотоматериалов, пайке. Примеси сильно сказываются на величине поверхностного натяжения. Например, растворение в воде мыла уменьшает её коэффициент поверхностного натяжения почти в 1,5 раза (что, в частности, и обуславливает использование мыла в качестве моющего средства). Несмачивание может приводить к тому, что из решета, нити которого покрыты парафином

(при небольшом уровне воды), вода не выливается, опровергая изв. поговорку.

Капиллярные явления

Существование смачивания и краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогнутую (рис. 10.11, а), если не смачивает – выпуклую (рис. 10.11, б). Такие изогнутые поверхности жидкости называются мениском.

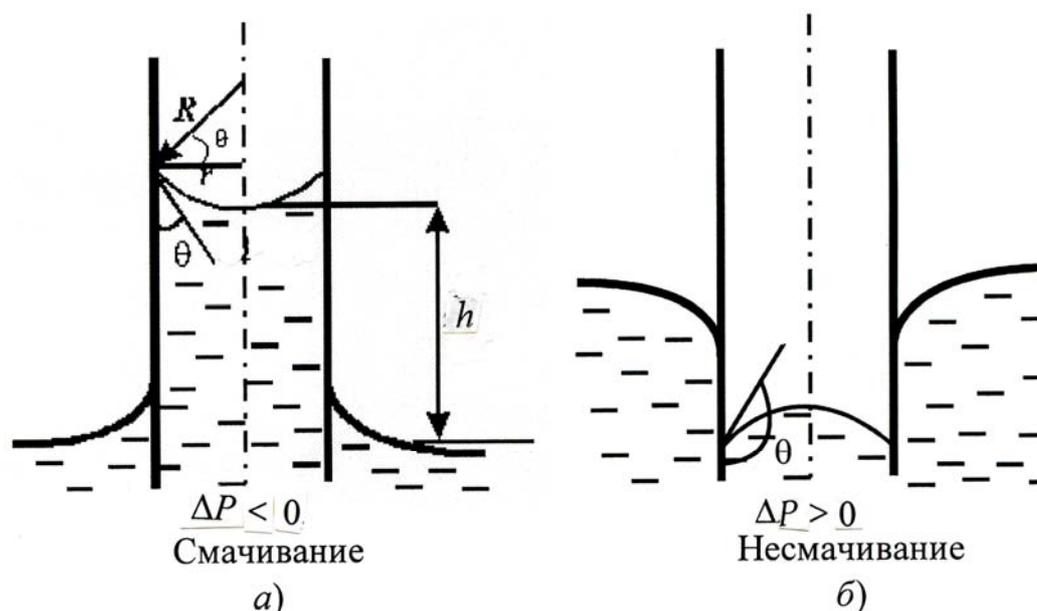


Рис. 10.11

Под искривлённой поверхностью в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью на величину ΔP . жидкостью в капилляре и в широком сосуде устанавливается та же высота уровней h , чтобы гидростатическое давление ρgh уравновесило капиллярное давление ΔP . В случае сферической формы мениска $\rho gh = \frac{2\alpha}{R}$. Радиус кривизны мениска выразим через контактный угол θ и радиус капилляра r :

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \text{ тогда } \rho gh = \frac{2\alpha \cos \theta}{r},$$

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

В случае смачивания $\cos\theta > 0$ и высота поднятия жидкости в капилляре h тем больше, чем меньше радиус капилляра r .

Капиллярное явление занимает в жизни человека исключительную роль. Снабжение влагой растений, деревьев происходит именно с помощью капилляров, которые есть в каждом растении. Капиллярные явления могут играть и отрицательную роль, например в строительстве. Необходимость гидроизоляции фундаментов зданий вызвана капиллярными явлениями.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте жидкости в сравнении с кристаллами и газами.
2. Что такое дальний и ближний порядок?
3. Что позволяет сделать радиальная функция распределения? Нарисуйте ее графики для кристаллов, жидкостей и газов.
4. Что такое коэффициент поверхностного натяжения?
5. Как рассчитать дополнительное давление под искривленной поверхностью?
6. Что такое смачивание? Что является мерой смачивания? Приведите примеры процессов, для которых необходимо хорошее смачивание.
7. От чего зависит высота поднятия жидкости в капилляре?

Лекция № 11

СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

План

1. Аморфные и кристаллические тела. Строение и типы кристаллов. Дефекты в кристаллах.
2. Механические свойства кристаллов. Механизм пластической деформации. Деформация упругого растяжения. Закон Гука.

1. Аморфные и кристаллические тела

В аморфных телах существует ближний порядок расположения атомов. Кристаллы обладают дальним порядком расположения атомов. Аморфные тела изотропны, кристаллические – анизотропны.

При охлаждении и нагревании кривые зависимости температуры плавления от времени различны для аморфных и кристаллических тел. Для аморфных тел температура перехода из жидкого состояния в твёрдое может колебаться в пределах десятков градусов. Для кристаллов температура плавления постоянна. Возможны случаи, когда одно и то же вещество в зависимости от условий охлаждения может быть получено как в кристаллическом, так и в аморфном твёрдом состоянии. Например, стекло при очень медленном охлаждении расплава может кристаллизоваться. При этом на границах мелких образующихся кристаллов будут происходить отражение и рассеяние света, и закристаллизованное стекло теряет прозрачность.

Кристаллическая решётка. Основным свойством кристаллов является регулярность расположения в них атомов. О совокупности точек, в которых расположены атомы (точнее, атомные ядра), говорят как о кристаллической решётке, а сами точки называют узлами решётки.

Основная характеристика кристаллической решётки – пространственная периодичность её структуры: кристалл как бы состоит из повторяющихся частей (ячеек).

Мы можем разбить кристаллическую решётку на совершенно одинаковые параллелепипеды, содержащие одинаковое количество одинаково расположенных атомов. Кристалл представляет собой совокупность па-

раллелепипедов, параллельно сдвинутых по отношению друг к другу. Если сместить кристаллическую решётку параллельно самой себе на расстояние длины ребра, то она совместится сама с собой. Эти смещения называются трансляциями, а о симметрии решётки по отношению к этим смещениям говорят как о трансляционной симметрии (параллельный перенос, поворот относительно оси, зеркальное отражение и т.п.).

Если в вершине какой-либо элементарной ячейки находится атом, то такие же атомы должны, очевидно, находиться и во всех остальных вершинах этой и других ячеек. Совокупность одинаковых и одинаково расположенных атомов называется решёткой Браве данного кристалла. Она представляет как бы скелет кристаллической решётки, олицетворяющий собой всю её трансляционную симметрию, т.е. всю её периодичность.

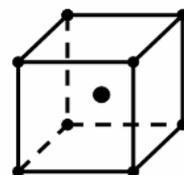
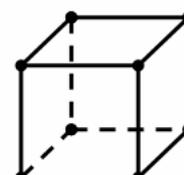
Классификация различных типов симметрии кристаллов основывается, прежде всего, на классификации различных типов решёток Браве.

Наиболее симметричной решёткой Браве является решётка, имеющая симметрию куба (кубическая система). Существует три различные решётки Браве, относящихся к кубической системе:

– простая;

– объемно-центрированная (в центре куба – атом);

– гранецентрированная (кроме атомов в вершинах – ещё по атому в центрах всех их граней) (не представлена графически).



Кроме кубической, есть тетрагональная, ромбическая, моноклинная и другие (рассматривать не будем).

Решётка Браве, вообще говоря, не включает в себя все атомы в кристалле. Реальная кристаллическая решётка может быть представлена как совокупность нескольких решёток Браве, вдвинутых одна в другую.

Физические типы кристаллов

По роду частиц, из которых построена кристаллическая решётка, по характеру сил взаимодействия между ними различают ионные, атомные, металлические и молекулярные кристаллы.

1. Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются попеременно положительные и отрицательные ионы. Эти ионы притягиваются друг к другу электростатическими (кулоновскими) силами. Пример: решётка каменной соли NaCl (рис. 11.1).

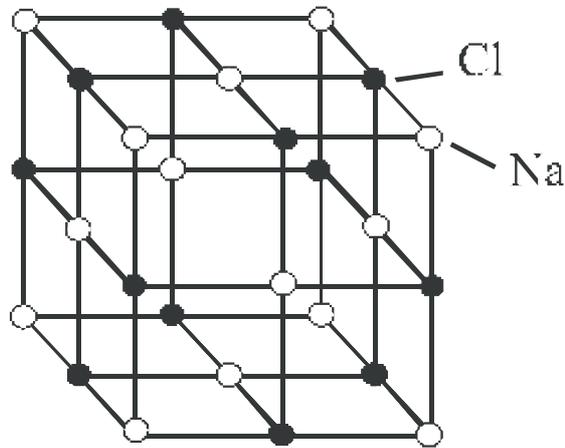


Рис. 11.1

2. Атомные кристаллы. Типичными представителями являются графит и алмаз. Связь между атомами – ковалентная. В этом случае каждый из валентных электронов входит в электронную пару, связывающую данный атом с одним из соседей.

3. Металлические кристаллы. Решётки состоят из положительно заряженных ионов, между которыми находятся “свободные” электроны. Эти электроны “коллективизированы” и могут рассматриваться как своего рода “электронный газ”. Электроны играют роль “цемента”, удерживая положительные ионы, иначе решётка распалась бы. Ионы же удерживают электроны в пределах решётки.

4. Молекулярные кристаллы. Примером является лёд. В узлах – молекулы, которые связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса, т.е. силами взаимодействия молекулярных электрических диполей.

Могут быть одновременно несколько видов связей (например, в графите – ковалентная, металлическая и Ван-дер-Ваальсовская).

Дефекты в кристаллах

В реальных кристаллических решётках существуют отклонения от идеального расположения атомов в решётках, которые мы до сих пор

смаивали. Все такие отклонения называются дефектами кристаллической решётки.

Точечные дефекты – такие, при которых нарушается ближний порядок:

1 – отсутствие атома в каком-либо узле (вакансия) (рис. 11.2);

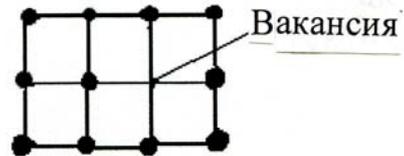


Рис. 11.2

2 – замена своего атома “чужими” (рис. 11.3);

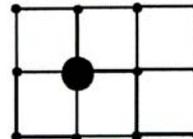


Рис. 11.3

3 – внедрение своего или чужого атома в межузельное пространство (рис. 11.4)

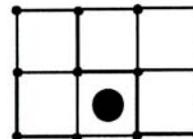


Рис. 11.4

Другой вид дефектов – дислокации – линейные дефекты кристаллической решётки, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Они нарушают дальний порядок, искажая всю его структуру. Дислокации играют важную роль в механических свойствах твёрдых тел. Простейшие типы дислокаций – краевая и винтовая. В случае краевой дислокации лишняя кристаллическая плоскость вдвинута между соседними слоями атомов (рис. 11.5), эта атомная плоскость обрывается внутри кристалла.

В случае винтовой дислокации одна часть кристаллической решётки сдвинута относительно другой (рис. 11.6), атомные плоскости лишь приблизительно параллельны. Фактически кристалл состоит из одной атомной плоскости, изогнутой по винтовой поверхности.

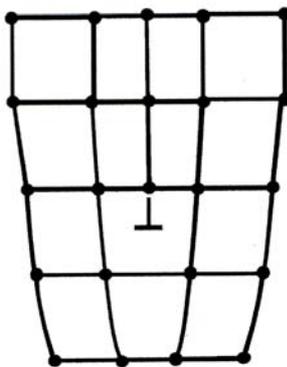


Рис. 11.5

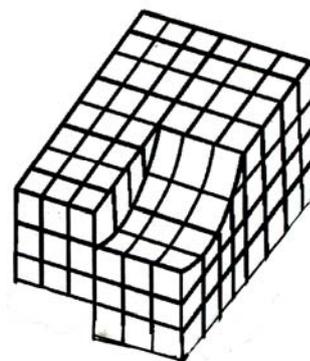


Рис. 11.6

2. Механические свойства кристаллов

Механизм пластической деформации. В основе пластического деформирования металлов лежит перемещение дислокаций. Сущностью пластического деформирования является сдвиг, в результате которого одна часть кристалла смещается по отношению к другой за счёт скольжения дислокаций. На рис. 11.7 изображено движение краевой дислокации с образованием ступеньки единичного сдвига.

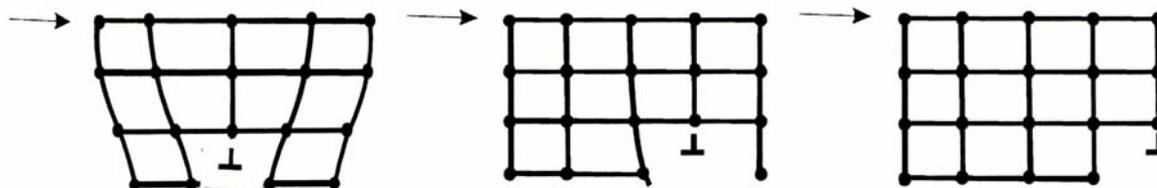


Рис. 11.7

Заметим, что в действительности атомы перескакивают в новые положения небольшими группами поочерёдно. Такое поочерёдное перемещение атомов может быть представлено как перемещение дислокации. Дислокации служат причиной того, что пластическая деформация реальных кристаллов происходит под воздействием напряжений на несколько порядков меньших, чем вычисленные для идеальных кристаллов. Но если плотность дислокаций, а также концентрация примесей велики, то это приводит к сильному торможению дислокаций и прекращению их движения. В результате, как ни парадоксально, прочность материала растёт.

Деформация упругого растяжения. Закон Гука

Характер изменения сил, связывающих атомы в твёрдом теле, от расстояния между ними качественно такой же, как в газах и жидкостях (рис. 11.8). Если к стержню длиной ℓ и сечением S приложить силу F (рис. 11.9), то под действием этой силы стержень удлинится на некоторую величину $\Delta\ell$. При этом расстояния между соседними атомами вдоль оси стержня возрастут на некоторую величину Δr (см. рис. 11.8). Удлинение всей цепочки атомов $\Delta\ell$ связано с Δr очевидным соотношением

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{\Delta r}{r_0}, \quad (1)$$

где r_0 – расстояние между соседними атомами при $F = 0$. При смещении атомов из своих положений равновесия между ними возникают силы притяжения Δf , причём Δf возрастает с увеличением Δr :

$$|\Delta f| = k\Delta r.$$

Мысленно расчленим стержень на ряд параллельных цепочек атомов. Количество цепочек на единицу площади сечения обозначим n .

Тогда во всём стержне будет действовать суммарная сила

$$\sum \Delta f = k\Delta r n S,$$

причём Δr будет возрастать, пока $\sum \Delta f$ не уравновесит F .

$$F = \sum \Delta f,$$

с учётом соотношения (1)

$$F = k\Delta r n S = k \frac{\Delta \ell \cdot r_0}{\ell} n S. \quad (2)$$

Разделим обе части на S , тогда

$$\frac{F}{S} = k r_0 n \frac{\Delta \ell}{\ell}.$$

Отношение F/S – механическое напряжение деформации растяжения – обозначим σ . Произведение постоянных для данного материала ве-

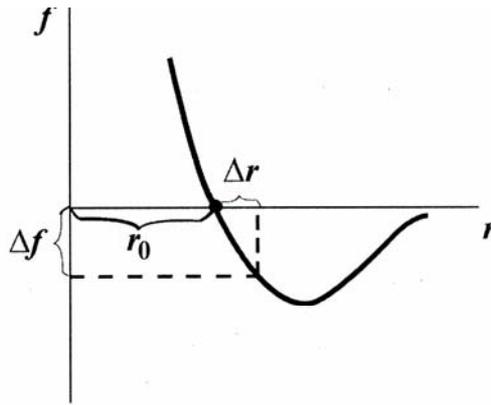


Рис. 11.8

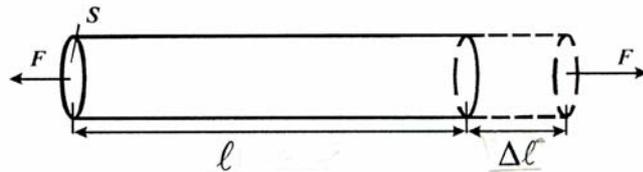


Рис. 11.9

личин kr_0n обозначим E (модуль Юнга). Отношение $\Delta l/l$ обозначим ε (относительное удлинение). С учётом этих обозначений уравнение (2) приобретёт вид (одна из форм закона Гука) $\sigma = E \cdot \varepsilon$

$$\varepsilon = \sigma / E$$

Закон Гука: относительное удлинение прямо пропорционально приложенному напряжению.

Аналогично можно рассмотреть деформации сдвига и кручения.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте сравнительную характеристику аморфных и кристаллических тел.
2. Приведите примеры типов кристаллических решеток и физических типов кристаллов. По каким принципам они различаются?
3. Что называется дислокацией в кристаллах? Что такое точечный дефект?
4. Каков механизм пластической деформации? Как влияет плотность дислокаций на прочность материала?
5. Выведите закон Гука, рассмотрев упругую деформацию растяжения.

Лекция № 12

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

План

1. Фазы вещества. Равновесие фаз. Тройная точка. Фазовая диаграмма (диаграмма состояния).
2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

1. Фазы вещества

Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделённая от остальных частей системы поверхностью раздела. Фазовое равновесие – одновременное существование фаз в многофазной системе (без изменения одной фазы за счет другой).

Разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии, соприкасаясь друг с другом. Такое равновесие наблюдается лишь в ограниченном интервале температур, причём каждому значению температуры T соответствует своё значение давления P , при котором возможно равновесие. Совокупность состояний равновесия двух фаз изображается на диаграмме $P - T$ линией $P = f(T)$. Три фазы одного и того же вещества (твёрдая, жидкая и газообразная или жидкая и две твёрдых, или три твёрдых) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме $P - T$ соответствует точка, называемая тройной.

В термодинамике доказывается, что равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно (и это подтверждено экспериментально).

Диаграмма состояния представлена на рисунке. 1 – 2 – 3 переход кристалл → жидкость → газ; 4 – 5 переход кристалл → газ; 6 – 7 переход из жидкости в газ без расслоения на фазы.



Определение. Сублимация (возгонка) – непосредственный (без плавления) переход из кристаллического состояния в газообразное.

Из диаграммы (см. рисунок) следует, что жидкая фаза может находиться в равновесии при давлениях не меньше, чем давление P_{Tr} в тройной точке. Например, в случае углекислоты (CO_2) $P_{Tr} = 5,11$ атм, поэтому при атмосферном давлении (1 атм) углекислота может существовать только в твёрдом и газообразном состояниях. Твёрдая углекислота (называемая сухим льдом) на воздухе сублимирует, а не тает (переход 4 – 5). Для большинства же обычных веществ P_{Tr} значительно меньше атмосферного давления (например для H_2O $P_{Tr} = 4,58$ мм рт. ст.), поэтому переход из кристаллического состояния в газообразное осуществляется через жидкую фазу.

Кривая испарения заканчивается в критической точке K . Поэтому возможен процесс в обход критической точки K . В этом случае переход из жидкого состояния в газообразное совершается непрерывно (процесс 6–7) без расслаивания на две фазы. При температурах выше критической вещество не может быть сжижено никаким сжатием.

Фазовые переходы с поглощением или выделением скрытой теплоты перехода называются фазовыми переходами первого рода, например процессы плавления или кристаллизации. Фазовые переходы, не связанные со скрытой теплотой перехода, называются фазовыми переходами второго рода. Например, переход парамагнетик – ферромагнетик.

2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (без вывода)

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(\nu_2 - \nu_1)}} \quad *$$

где q_{12} – теплота фазового перехода; T – температура; ν_1 и ν_2 – объёмы обеих фаз (q_{12} и ν_1, ν_2 относятся к одному и тому же количеству вещества, например к 1 молю или 1 кг, т.е. являются удельными).

$\frac{dP}{dT}$ определяет наклон фазовой кривой фазового равновесия $P(T)$.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса даёт изменение температуры фазового перехода при изменении давления.

Пример. Для воды (льда) теплота плавления $q = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг. Разница удельных объёмов льда и воды при 0°C $\nu_2 - \nu_1 \approx 9,1 \cdot 10^{-5}$ м³/кг (легко найти из соответствующих плотностей). Подставляем в уравнение (*)

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{3,35 \cdot 10^5}{273 \cdot 9,1 \cdot 10^{-5}} = -134 \cdot 10^5 \text{ Па/град} = -134 \text{ атм/град}, \text{ т.е. с увеличени-}$$

ем давления на одну атмосферу точка плавления льда понижается примерно на 0,0075 град.

Опыт. Если на брусок льда, лежащий своими концами на неподвижных опорах, накинуть проволочную петлю и к ней подвесить тяжёлый груз, то лёд под проволокой плавится. Вода выдавливается из-под проволоки и замерзает над ней. Проволока постепенно проходит через брусок, однако брусок остаётся неразрезанным.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется фазой?
2. Нарисуйте фазовую диаграмму состояния в P-T-координатах. Укажите на ней тройную точку. Каков ее смысл?
3. Приведите примеры фазовых переходов и укажите их на диаграмме состояния.
4. Запишите уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Какие величины оно связывает? Приведите пример использования этого уравнения.

Лекция № 13

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

План

1. Элементы теории столкновений (прицельное расстояние, эффективное сечение рассеяния, средняя длина свободного пробега).
2. Неравновесные системы. Явления переноса. Время релаксации. Связь между явлениями переноса.
3. Теплопроводность. Коэффициент теплопроводности.
4. Вязкость (внутреннее трение). Коэффициент вязкости.
5. Диффузия. Коэффициент диффузии.

1. Элементы теории столкновений

Прицельное расстояние – расстояние ρ между рассеивающим силовым центром m_2 и линией первоначального движения рассеиваемой частицы m_1 (рис. 13.1).

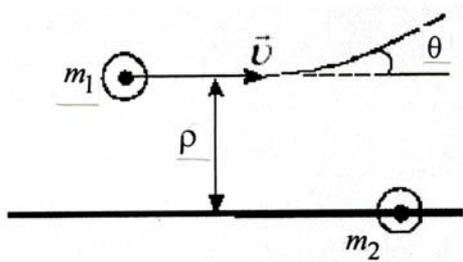


Рис. 13.1

Угол между начальным и конечным импульсами рассеиваемой частицы называется углом рассеивания (θ на рис. 13.1). Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы $d_{\text{эф}}$ (рис. 13.2).

Он зависит от скорости сталкивающихся молекул, т.е. от температуры (уменьшается с ростом температуры). Если $d_{\text{эф}}$ – минимальный прицельный параметр, при котором частица не рассеивается, то эффективное сечение рассеивания:

$$\sigma = \pi d_{\text{эф}}^2.$$

(Если частицы слабо взаимодействуют между собой, то их можно рассматривать как своего рода бильярдные шарики, и тогда $d_{эф} = d$, где d – диаметр частицы. Если же частицы заряженные, то $d_{эф}$ может быть много больше d). Так как за одну секунду молекула проходит в среднем путь, равный

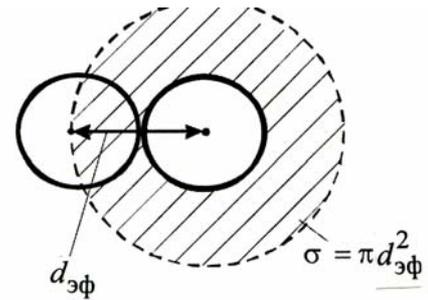


Рис. 13.2

средней арифметической скорости $\langle v \rangle$, и если $\langle z \rangle$ – среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой за 1 с, то средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ (путь между двумя последовательными столкновениями) равна

$$\langle l \rangle = \langle v \rangle / \langle z \rangle.$$

Молекула сталкивается только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, равных или меньших $d_{эф}$ (рис. 13.3).

При этом другие молекулы считаем как бы неподвижными. Среднее число столкновений за 1 с равно числу молекул в объёме “ломаного цилиндра” V (рис. 13.3):

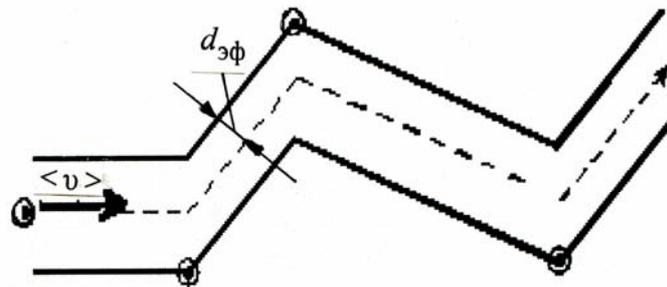


Рис. 13.3

$$\langle z \rangle = nV,$$

где n – концентрация молекул, а объём V равен

$$V = \pi d_{эф}^2 \langle v \rangle.$$

Среднее число столкновений за 1 с:

$$\langle z \rangle = n \pi d_{эф}^2 \langle v \rangle.$$

Более строгое решение задачи при учёте движения других молекул даёт среднее число столкновений за 1 с.

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

Тогда средняя длина свободного пробега.

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

Из формулы, в частности, следует, что поскольку давление газа $P = nkT$, т.е. при данной температуре пропорционально n , то так как $\langle l \rangle \sim 1/n$, то $\langle l \rangle \sim 1/P$, т.е. средняя длина свободного пробега молекул при увеличении давления уменьшается.

2. Неравновесные системы. Явления переноса

Физическая кинетика изучает процессы с конечными скоростями (в отличие от термодинамики, которая изучает состояния равновесия или медленные процессы).

Если газ пребывает в равновесном состоянии, то все его физические параметры (плотность, температура и т.д.) одинаковы во всех частях системы. Если же имеется пространственная неоднородность температуры, плотности, скорости упорядоченного движения слоя газа, то вследствие теплового беспорядочного движения молекул произойдёт выравнивание этих неоднородностей.

Такое выравнивание неоднородностей будет сопровождаться особыми физическими процессами – явлениями переноса: диффузией, вязкостью, теплопроводностью.

Если система находится в неравновесном состоянии, то предоставленная сама себе, она будет постепенно переходить к равновесному состоянию.

Время, в течение которого система достигает равновесного состояния, называется временем релаксации.

Явления переноса имеют сходное математическое описание. Это не случайно. Все эти явления возникают в газе в результате нарушений хаотичности движения молекул и возникновения направленного переноса массы, импульса, энергии.

3. Теплопроводность

Теплопроводность наблюдается, если в различных частях газа температура неодинакова, следовательно, различна средняя кинетическая энергия молекул. Молекулы, попавшие из нагретых слоёв в более холодные, отдадут избыток энергии окружающим частицам. При этом осуществляется направленный перенос энергии от нагретых частей к более холодным.

Уравнение, которое описывает процесс теплопроводности, называется законом Фурье. Согласно этому закону количество теплоты q , пере-

симое в единицу времени через площадку S , пропорционально градиенту температуры $\frac{dT}{dx}$ в направлении x , перпендикулярном этой площадке. Таким образом,

$$q = - \vartheta \frac{dT}{dx} S$$

где ϑ – коэффициент теплопроводности. Знак “–” в законе Фурье указывает на то, что теплота переносится в направлении убывания температуры (рис. 13.4).

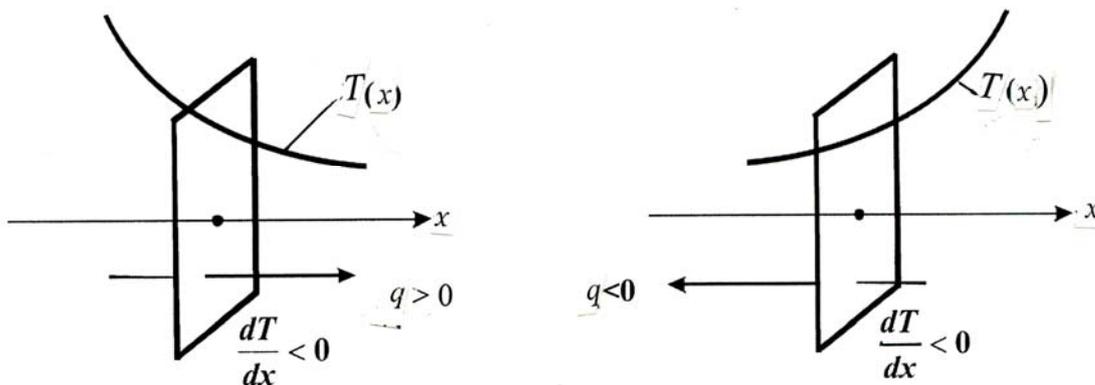


Рис. 13.4

Коэффициент теплопроводности определяет скорость передачи тепла от более нагретых к менее нагретым участкам. Найдём выражение для коэффициента теплопроводности.

Предположим, что температура газа вдоль оси x меняется по линейному закону. Рассмотрим в этом газе площадку S с температурой T и подсчитаем количество тепла, которое за время Δt переносится через эту площадку (рис. 13.5).

Благодаря хаотичности движения молекул в направлении оси x в единицу времени слева направо и справа налево будет проходить $1/6$ молекул N , находящихся в единице объёма (вдоль одной оси, например x , в обе стороны проходит примерно $1/3$ всех молекул).

$$N = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S,$$

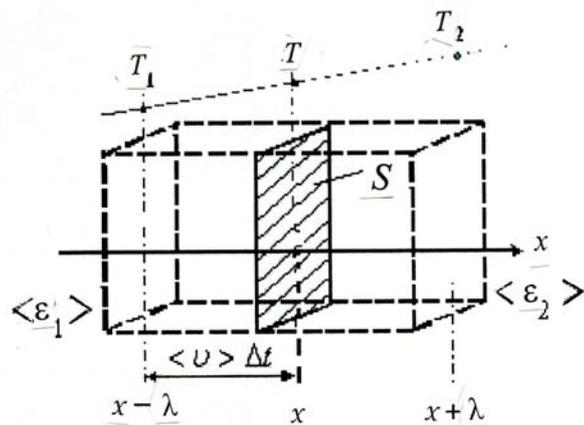


Рис. 13.5

где n – концентрация молекул и $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость молекул, которые будем считать по обе стороны площадки S приблизительно одинаковыми.

Количество энергии, переносимое молекулами за секунду через площадку S в направлении x , учитывая, что энергия одной молекулы $\varepsilon = \frac{i}{2}kT$ (i – число степеней свободы молекулы), будет равно:

$$q = \frac{1}{6}n \langle v \rangle S (\langle \varepsilon_1 \rangle - \langle \varepsilon_2 \rangle) = \frac{1}{6}n \langle v \rangle S \left(\frac{i}{2}kT_1 - \frac{i}{2}kT_2 \right). \quad (1)$$

Молекулы будут переходить через площадку с той энергией, которую они получили в результате последнего соударения. Можно приближённо считать, что последнее соударение произошло на расстоянии средней длины свободного пробега (то же показывает расчёт [4]).

Изменение температуры на длине свободного пробега $\frac{dT}{dx}\lambda$, тогда

$$T_1 = T - \frac{dT}{dx}\lambda,$$

$$T_2 = T + \frac{dT}{dx}\lambda.$$

Подставим в T_1 и T_2 (1), получим

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{6}n \langle v \rangle S \frac{i}{2}k(T_1 - T_2) = \frac{1}{6}n \langle v \rangle S \frac{i}{2}k \left(T - \frac{dT}{dx}\lambda - T - \frac{dT}{dx}\lambda \right) = \\ &= -\frac{1}{6}n \langle v \rangle S \frac{i}{2}k 2 \frac{dT}{dx}\lambda. \end{aligned}$$

Умножая q на $\frac{m_0 N_A}{m_0 N_A}$, где m_0 – масса молекулы; N_A – число Авогадро, получим:

$$q = -\frac{1}{3}nm_0 \langle v \rangle S \frac{ikN_A}{2m_0 N_A} \frac{dT}{dx}\lambda.$$

Учитывая, что $nm_0 = \rho$ – плотность газа, $kN_A = R$ – газовая постоянная, $m_0 N_A = M$ – молярная масса,

$$q = -\frac{1}{3}\rho \langle v \rangle \lambda \frac{iR}{2M} \frac{dT}{dx} S.$$

Так как $\frac{iR}{2}$ – молярная теплоёмкость при постоянном объёме C_V^M , а

$\frac{iR}{2M} = \frac{C_V^M}{M} = C_{V\text{уд}}$ – удельная теплоёмкость при постоянном объёме, то

$$q = -\frac{1}{3}\rho \langle v \rangle \lambda C_{V\text{уд}} \frac{dT}{dx} S. \quad (2)$$

Сравнивая выражение (2) с законом Фурье

$$q = -\partial \mathcal{Q} \frac{dT}{dx} S,$$

получаем выражение для коэффициента теплопроводности:

$$\partial \mathcal{Q} = \frac{1}{3}\rho \langle v \rangle \lambda C_{V\text{уд}}.$$

Проанализируем зависимость $\partial \mathcal{Q}$ от некоторых параметров. Поскольку плотность ρ пропорциональна давлению P , а длина свободного пробега обратно пропорциональна $\lambda \sim \frac{1}{P}$, то приходим к выводу, что $\partial \mathcal{Q}$ не зависит от давления. Представим $\partial \mathcal{Q}$ как

$$\partial \mathcal{Q} \sim \underbrace{nm_0}_{\rho} \underbrace{\sqrt{\frac{T}{m_0}}}_{v} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}}_{\lambda} \cdot \underbrace{\frac{iR}{2m_0 N_A}}_{C_V},$$

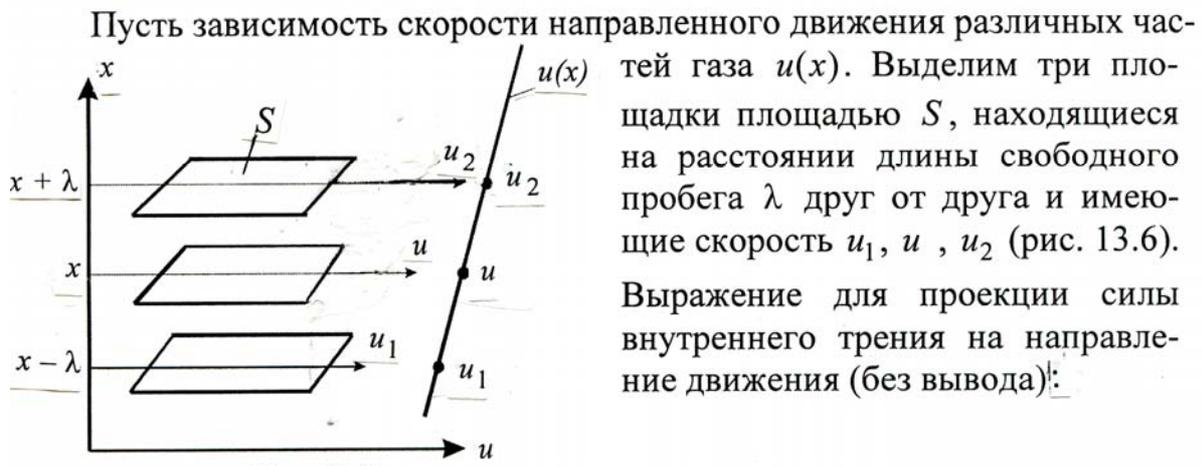
получим, что $\partial \mathcal{Q}$ пропорционален \sqrt{T} , $\partial \mathcal{Q}$ обратно пропорционален m_0 , т.е. $\partial \mathcal{Q} \sim \frac{1}{m_0}$.

Последний факт служит основой того, что для обдува электрических генераторов (для охлаждения) используются лёгкие газы: водород и гелий.

4. Вязкость

Вязкость (внутреннее трение) – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной части относительно другой. В равновесном состоянии различные части газа покоятся относительно друг друга. При их относительном движении возникают факторы, стремящиеся уменьшить относительную скорость, т.е. возникает сила торможения, или вязкость.

Механизм этих сил в газах сводится к обмену импульсом упорядоченного движения между различными слоями газа, т.е. к переносу импульса упорядоченного движения.



$$F_u = \eta \left| \frac{du}{dx} \right| S$$

(закон внутреннего трения),

где $\frac{du}{dx}$ – градиент скорости слоёв газа в направлении x ; S – площадь трущихся слоёв; η – коэффициент динамической вязкости, который равен (без вывода)

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

5. Диффузия

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций вещества, вследствие которого осуществляется направленный перенос массы.

В состоянии равновесия плотность каждой из компонент (в общем случае газ может состоять из нескольких компонент) во всех точках 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 (массы) компонент и называется диффузией. Закон Фика (без вывода):

$$m_i = -D_i \frac{d\rho_i}{dx} S$$

Его смысл: масса вещества m_i , переносимого через площадку S за единицу времени, пропорциональна градиенту плотности вещества $\frac{d\rho_i}{dx}$ (i – той компоненты) в направлении x , перпендикулярном площадке S .

Коэффициент диффузии (без вывода):

$$D_i = \frac{1}{3} \langle v_i \rangle \lambda_i.$$

Закон Фика можно привести (разделив обе части на массу одной молекулы) к виду:

$$N_i = -D_i \frac{dn_i}{dx} S$$

где N_i – число молекул i -й компоненты, перенесённых через площадку S в единицу времени; $\frac{dn_i}{dx}$ – градиент концентрации i -й компоненты вдоль x (рис. 13.7).

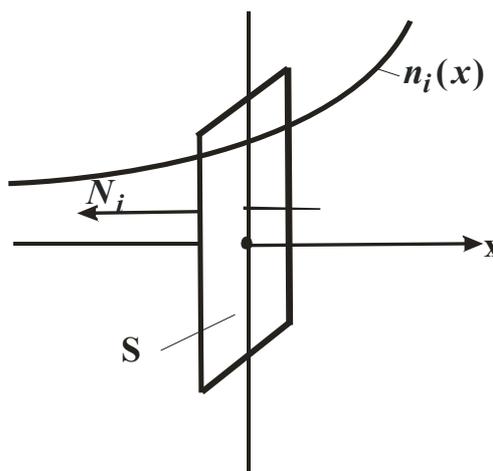


Рис. 13.7

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое прицельное расстояние, эффективный диаметр?
2. Что называется средней длиной свободного пробега молекулы? от чего зависит длина свободного пробега молекулы?
3. Какие процессы называются явлениями переноса?
4. Что такое время релаксации?
5. Запишите закон Фурье. Что переносится в процессе теплопроводности?
6. Получите выражение для коэффициента теплопроводности. От каких величин он зависит?
7. Запишите закон внутреннего трения. Что переносится в процессе внутреннего трения?
8. Чему равен коэффициент динамической вязкости?
9. Сформулируйте закон Фика. Что переносится в процессе диффузии?
10. Что является конечным результатом явлений переноса в изолированных системах? Когда эти явления прекращаются?
11. Укажите общие признаки процессов переноса.

ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция № 14

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

План

1. Основные термодинамические понятия: внутренняя энергия, работа, теплота. Уравнение первого начала термодинамики.
2. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа. Зависимость теплоёмкости идеального газа от вида процесса. Формула Майера.
3. Работа, совершаемая газом при изопроцессах.
4. Адиабатический процесс. Политропические процессы.

1. Основные термодинамические понятия

Термодинамика в отличие от молекулярно-кинетической теории не рассматривает микроскопическую картину явлений (оперирует с макропараметрами). Термодинамика рассматривает явления, опираясь на основные законы (начала), которые являются обобщением огромного количества опытных данных.

Внутренняя энергия – энергия физической системы, зависящая от её внутреннего состояния (см. лек. № 7). Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплого) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т.д.) и энергию взаимодействия этих частиц. Кинетическая энергия движения системы как целого и её потенциальная энергия во внешних силовых полях во внутреннюю энергию не входят. В термодинамике и её приложениях представляет интерес не само значение

внутренней энергии, а её изменение при изменении состояния системы. Внутренняя энергия – функция состояния системы.

Работа термодинамической системы над внешними телами заключается в изменении состояния этих тел и определяется количеством энергии, передаваемой системой внешним телам при изменении объема.

Работа в термодинамике не является полным дифференциалом [2] (не является функцией состояния, а зависит от пути) и обозначается $d'A$.

Для того чтобы изменить объём, занимаемый газом, надо совершить работу. Представим себе газ, заключённый в цилиндрический объём с поршнем, движением которого изменяется объём газа (рис. 14.1).

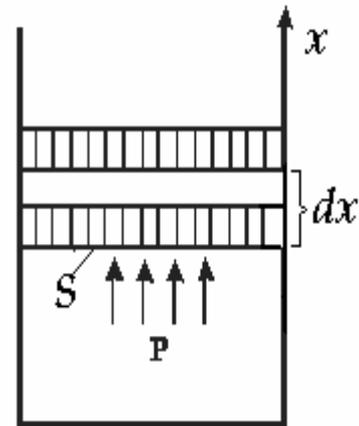


Рис. 14.1

Сила, создаваемая давлением газа P на поршень площади S равна PS . Работа, совершаемая при перемещении поршня dx , равна $PSdx = PdV$, где dV – изменение объёма газа (рис. 14.1), т.е.

$$d'A = PdV$$

Теплота (количество теплоты) – количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Элементарное количество теплоты ($d'Q$) не является в общем случае полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния. Передаваемое системе количество теплоты, как и работа, зависит от того, каким способом система переходит из начального состояния в конечное. (В отличие от внутренней энергии,

для которой $U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$, $A \neq \int_{A_1}^{A_2} dA$, т.е. нельзя сказать, сколько

работы содержит тело, “это функция” процесса – динамическая характеристика).

Первый закон (начало) термодинамики: количество теплоты, сообщённое системе, идёт на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

где Q – количество сообщённой телу теплоты; U_2 и U_1 – начальное и конечное значения внутренней энергии соответственно; A – работа, совершённая системой над внешними телами.

В дифференциальной форме первое начало:

$$d'Q = dU + d'A$$

где $d'Q$ – сообщённое телу элементарное количество теплоты; dU – изменение внутренней энергии; $d'A$ – совершённая телом работа (например работа, совершённая при расширении газа).

2. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

(Изопроцессы от *isos* (греч.) – равный). Процессы, происходящие при каком-либо постоянном параметре ($T = \text{const}$ – изотермический; $P = \text{const}$ – изобарический; $V = \text{const}$ – изохорический).

Теплоёмкостью C тела называется величина, равная отношению сообщённого телу количества теплоты $d'Q$ к соответствующему приращению температуры dT .

$$C = \frac{d'Q}{dT}$$

Размерность теплоёмкости тела $[C] = \frac{[d'Q]}{[dT]} = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Аналогичные определения вводятся для 1 моля (молярная теплоёмкость $[C_M] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$), и для единицы массы вещества $[C_{\text{уд}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$.

Получим выражение для теплоемкости в различных изопроцессах.

1. Рассмотрим нагревание газа при постоянном объёме. По первому закону термодинамики:

$$d'Q = dU + d'A = dU + pdV. \text{ Так как } V = \text{const}, \text{ то } dV = 0.$$

$$d'Q = CdT \text{ по определению, а для процесса с } V = \text{const} :$$

$$d'Q = C_V dT,$$

где C_V – теплоёмкость газа при постоянном объёме.

Тогда $C_V dT = dU$ и

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

2. Теплоёмкость газа при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}.$$

Для 1 моля идеального газа (из уравнения Менделеева – Клапейрона)

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

Продифференцируем это выражения по температуре T , получим:

$$\frac{dV_M}{dT} = \frac{R}{P}, \text{ получим для 1 моля}$$

$$C_P^M = C_V^M + p \frac{R}{p} = C_V^M + R$$

Это выражение называется уравнением Майера. Оно показывает, что C_P^M всегда больше C_V^M (на величину молярной газовой постоянной). Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении по сравнению с процессом при постоянном объёме требуется ещё дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объёма газа.

3. При адиабатическом процессе (процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой) $d'Q=0$, $C_{ад} = \frac{d'Q}{dT} = 0$, т.е. теплоёмкость в адиабатическом процессе равна нулю.

4. При изотермическом процессе $T = \text{const}$, $dT = 0$, и, следовательно, теплоёмкость $C_T = \frac{d'Q}{dT} \rightarrow \infty$.

Существуют процессы, при которых газ, расширяясь, совершает работу большую, чем полученная теплота, тогда его температура понижается несмотря на приток теплоты. Теплоёмкость в этом случае отрицательна. В общем случае $-\infty < C < +\infty$.

3. Работа, совершаемая газом при изопроцессах

Изобарный процесс $P = \text{const}$.

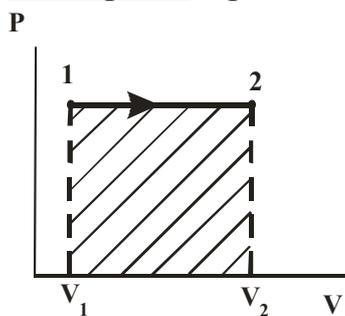


Рис. 14.2

Диаграмма этого процесса (изобары) в координатах P, V изображается прямой, параллельной оси V (рис. 14.2). При изобарном процессе работа газа при расширении объёма от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1)$$

и определяется площадью заштрихованного прямоугольника на рис. 14.2.

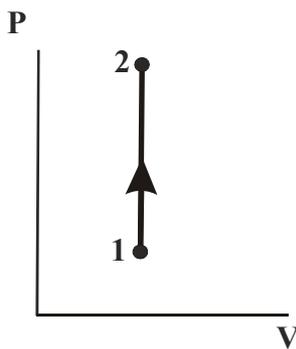


Рис. 14.3

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). Диаграмма этого процесса (изохора) в координатах P, V изображается прямой, параллельной оси ординат (рис. 14.3). Поскольку $dV = 0$, то $A_V = 0$.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона, для работы в изотермическом процессе получаем:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = RT \frac{m}{M} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Диаграмма изотермического процесса изображена на рис. 14.4.

Изотермический процесс является идеальным процессом, так как расширение газа при постоянной температуре может происходить только бесконечно медленно. При конечной скорости расширения возникнут градиенты температуры.

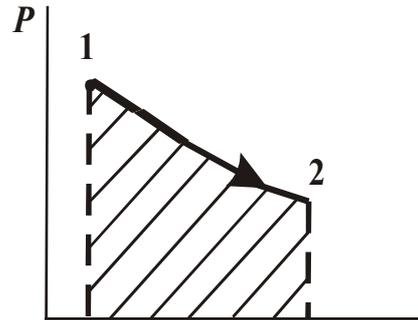


Рис. 14.4

4. Адиабатический (адиабатный) процесс

Это процесс, происходящий без теплообмена с окружающими телами. Рассмотрим, при каких условиях можно реально осуществить адиабатический процесс или приблизиться к нему:

1. Необходима адиабатическая оболочка, теплопроводность которой равна нулю. Приближением к такой оболочке может служить сосуд Дьюара.

2. Очень быстрое протекание процессов. Теплота не успевает распространиться за время процесса, и в течение некоторого времени можно полагать $d'Q = 0$.

3. Протекание процессов в очень больших объёмах газа, например в атмосфере (области циклонов, антициклонов). Для выравнивания температуры передача теплоты должна происходить из соседних, более нагретых слоёв воздуха, на это часто требуется значительное время.

Для адиабатического процесса первый закон термодинамики:

$$d'Q = dU + d'A = 0,$$

или

$$\frac{m}{M} C_V^M dT + PdV = 0.$$

В случае расширения газа $d'A > 0$, $dU < 0$ (температура понизится). Если произошло сжатие газа, $d'A < 0$, то $dU > 0$ (температура повышается). Выведем уравнение, связывающее параметры газа при адиабатическом процессе. Учтём, что для идеального газа $P = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$, тогда

$$\frac{m}{M} C_V^M dT + \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = 0.$$

Разделим обе части уравнения на C_V^M :

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V^M} \frac{dV}{V} = 0.$$

Из уравнения Майера $R = C_P^M - C_V^M$, тогда

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

Обозначим $\frac{C_P^M}{C_V^M} = \gamma$, (γ – показатель адиабаты).

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

Проинтегрируем это уравнение:

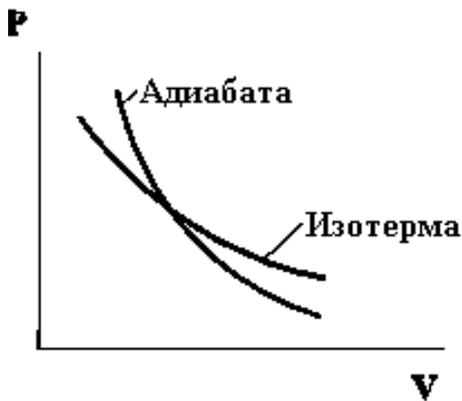
$$\ln T + \ln(V^{\gamma-1}) = \text{const}$$

Отсюда

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

Получили уравнение Пуассона (для адиабаты) (1-я форма). Заменяем $T = \frac{M}{Rm} PV$:

$$\frac{M}{Rm} PV \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right),$$



так как для данной массы газа $\frac{M}{m}$ величина постоянная, то $PV^\gamma = \text{const}$.

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

2-я форма уравнения Пуассона.

На рис. 14.5 представлены сравнительные графики изотермы и адиабаты.

Рис. 14.5

Так как $\gamma > 1$, то график адиабаты более крутой по сравнению с изотермой. Вычислим работу при адиабатическом процессе:

$$A_{\text{ад}} = \int PdV = -\frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_V^M dT = -\frac{m}{M} C_V^M (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V^M (T_1 - T_2),$$

$$\text{т.е. } \boxed{A_{\text{ад}} = \frac{m}{M} C_V^M (T_1 - T_2)}$$

Политропические процессы

Так называют процессы, уравнение которых в переменных P, V имеет вид

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

где n – произвольное число, как положительное, так и отрицательное, а также равное нулю. Соответствующую кривую называют политропой. Политропическими являются, в частности, адиабатический, изотермический, изобарический процессы.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем термодинамический метод исследования свойств систем отличается от молекулярно-кинетического?
2. Какую часть энергии системы называют внутренней?
3. Как определяется работа в термодинамике?
4. Что называется количеством теплоты?
5. Какая из величин A, Q, U является функцией состояния термодинамической системы? Почему?
6. Сформулируйте первое начало термодинамики.
7. Запишите первое начало термодинамики для всех известных вам изопроцессов идеального газа.
8. Что такое теплоемкость тела? Чем отличаются удельная и молярная теплоемкости?
9. Чему равна теплоемкость для каждого изопроцесса? Почему теплоемкость $C_p > C_v$?
10. Получите выражение для работы в каждом процессе. При каком изопроцессе не совершается работа?
11. Какой процесс называется адиабатным? Как можно осуществить процесс, близкий к адиабатному?
12. Выведите уравнение Пуассона для адиабатного процесса.

Лекция № 15

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

План

1. Обратимые и необратимые процессы. Равновесные состояния и процессы. Круговой процесс (цикл).
2. Цикл Карно и его КПД для идеального газа. Максимальный КПД теплового двигателя.
3. Принцип действия теплового двигателя и холодильной машины.
4. Энтропия. Закон возрастания энтропии.
5. Статистический вес (термодинамическая вероятность). Второе начало термодинамики и его статистическое толкование.

1. Обратимые и необратимые процессы

Пусть в результате некоторого процесса в изолированной системе тело переходит из состояния A в состояние B и затем возвращается в начальное состояние A . Процесс называется обратимым, если возможно осуществить обратный переход из B в A через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, чтобы не осталось никаких изменений и в самом теле и в окружающих телах. Если же обратный процесс невозможен или по окончании процесса в окружающих телах и в самом теле остались какие-либо изменения, то процесс является необратимым.

Примеры необратимых процессов. Любой процесс, сопровождаемый трением, является необратимым (теплота, выделяющаяся при трении не может без затраты работы другого тела собраться и вновь превратиться в работу). Все процессы, сопровождаемые теплопередачей от нагретого тела к менее нагретому, являются необратимыми (например теплопроводность). К необратимым процессам также относятся диффузия, вязкое течение. Все необратимые процессы являются неравновесными.

Равновесные – это такие процессы, которые представляют из собой последовательность равновесных состояний. Равновесное состояние – это такое состояние, в котором без внешних воздействий тело может находиться сколь угодно долго. (Строго говоря, равновесный процесс может быть только бесконечно медленным. Любые реальные процессы в природе протекают с конечной скоростью и сопровождаются рассеянием энергии. Обратимые процессы – идеализация, когда необратимыми процессами можно пренебречь).

Круговой процесс (цикл). Если тело из состояния A в состояние B переходит через одни промежуточные состояния, а возвращается в начальное состояние A через другие промежуточные состояния, то совершается круговой процесс, или цикл.

Круговой процесс является обратимым, если все его части обратимы. Если какая-либо часть цикла необратима, то и весь процесс необратим.

Различают прямой цикл, или цикл тепловой машины, и обратный цикл, или цикл холодильной машины (о нём в п. № 3).

Совершенная за цикл работа равна разности между количеством теплоты, полученным телом при расширении, и количеством теплоты, отданным при сжатии. Работа в PV -координатах равна площади цикла (рис. 15.1):

$$A = Q_1 - Q_2.$$

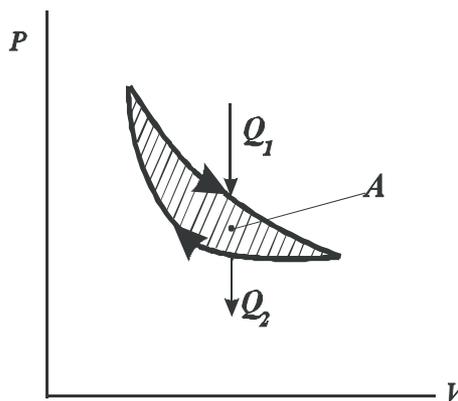


Рис. 15.1

2. Цикл Карно и его КПД для идеального газа

(Сади Карно (1796 – 1832) – французский физик).

Рабочий цикл состоит из двух равновесных изотерм и двух равновесных адиабат (рис. 15.2). В машине, как допускают, отсутствуют потери на трение, теплопроводность и т.д. С машиной связаны два резервуара теплоты. Один, имеющий температуру T_1 , называется нагревателем, другой, имеющий более низкую температуру T_2 , – холодильником (или тепло-

ёмником). Резервуары настолько велики, что отдача или получение теплоты не изменяют их температуру.

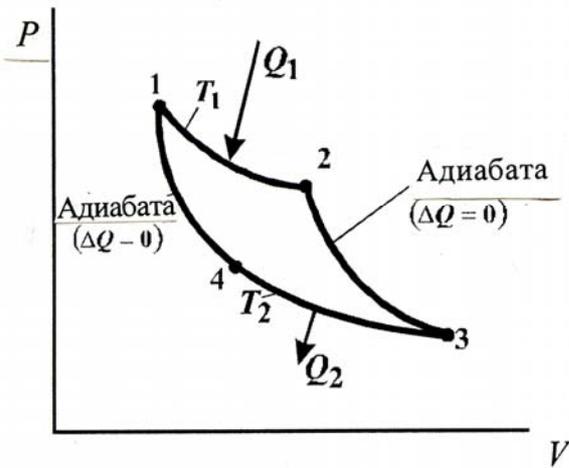


Рис. 15.2

Цикл Карно заключается в следующем. Сначала система, имея температуру T_1 , приводится в тепловой контакт с нагревателем. Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление, её заставляют расширяться по изотерме 1–2. При этом она получает тепло Q_1 от нагревателя и производит работу A_{1-2} против внешнего давления.

После этого систему адиабатически изолируют и заставляют расширяться по адиабате 2 – 3, пока её температура не достигает температуры холодильника T_2 . При адиабатическом расширении система также совершает некоторую работу против внешнего давления. В состоянии 3 систему приводят в тепловой контакт с холодильником и непрерывным увеличением давления изотермически сжимают её до некоторого состояния 4. При этом над системой производится работа, т.е. сама система совершает отрицательную работу A_{3-4} , и она отдаёт холодильнику некоторое количество тепла Q_2 . Состояние 4 выбирается так, чтобы можно было сжатием по адиабате 4 – 1 вернуть систему в исходное состояние. Для этого над системой надо совершить работу A_{4-1} (система должна произвести отрицательную работу A_{4-1}). В результате кругового процесса Карно внутренняя энергия системы не изменяется, поэтому произведённая работа $A = Q$:

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

$$A = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-4} + A_{4-1}.$$

Рассчитаем коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно. Эта величина равна отношению количества теплоты, превращённого в работу, к количеству теплоты, полученному от нагревателя:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Полезная работа за цикл равна сумме всех работ отдельных частей цикла:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-4} + A_{4-1}.$$

Работа изотермического расширения:

$$A_{1-2} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

адиабатического расширения:

$$A_{2-3} = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2),$$

изотермического сжатия:

$$A_{3-4} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3},$$

адиабатического сжатия:

$$A_{4-1} = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2).$$

Адиабатические участки цикла не влияют на общий результат, так как работы на них равны и противоположны по знаку, следовательно, $A = A_{1-2} + A_{3-4}$. Теплота, полученная от нагревателя, равна: $Q_1 = A_{1-2}$, так как $\Delta U_{1-2} = 0$ (процесс 1 – 2 – изотермический).

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A_{1-2} + A_{3-4}}{Q_1} = \frac{(m/M)RT_1 \ln(V_2/V_1) + (m/M)RT_2 \ln(V_4/V_3)}{(m/M)RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \\ &= \frac{T_1 \ln(V_2/V_1) - T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}. \end{aligned} \quad (*)$$

Так как состояния газа, описываемые точками 2 и 3, лежат на одной адиабате, то параметры газа связаны уравнением Пуассона:

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

Аналогично для точек 4 и 1:

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

Разделив почленно эти уравнения, получим:

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}, \text{ а затем}$$

Тогда из выражения (*) получается:

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

т.е. КПД цикла Карно определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Теорема Карно (без доказательства): КПД всех обратимых машин, работающих при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника, одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Замечание. КПД реальной тепловой машины всегда ниже, чем КПД идеальной тепловой машины (в реальной машине существуют потери тепла, которые не учитываются при рассмотрении идеальной машины).

3. Принцип действия теплового двигателя и холодильной машины

Любой тепловой двигатель состоит из трех основных частей: рабочего тела, нагревателя и холодильника.

Рабочее тело получает некоторое количество теплоты Q_1 от нагревателя. При сжатии газ передаёт некоторое количество теплоты Q_2 холодильнику. Полученная работа, совершаемая двигателем за цикл.

$$A_{\text{пол}} \leq Q_1 - Q_2.$$

Неравенство справедливо для реальных машин, равенство – для идеальных.

(Замечание. Реальные тепловые двигатели обычно работают по так называемому разомкнутому циклу, когда газ после расширения выбрасывается, и сжимается новая порция. Однако это существенно не влияет на термодинамику процесса. В замкнутом цикле расширяется и сжимается одна и та же порция.).

Холодильная машина. Цикл Карно обратим, следовательно, его можно провести в обратном направлении. (4 – 3 – 2 – 1 – 4 (рис.15.3)). От холодильной камеры поглощается тепло Q_2 .

Нагревателю рабочее тело передаёт некоторое количество теплоты Q_1 . Внешние силы совершают работу $A_{\text{внеш}}$, тогда

$$Q_1 = Q_2 + A_{\text{внеш}}$$

В результате цикла некоторое количество теплоты переходит от холодного тела к телу с более высокой температурой.

Реально рабочим телом в холодильной установке обычно служат пары легкокипящих жидкостей – аммиак, фреон и т.п. К машине подводится энергия от электрической сети. За счёт этой энергии и совершается процесс “передачи теплоты” от холодильной камеры к более нагретым телам (к окружающей среде).

Эффективность холодильной установки оценивается по холодильному коэффициенту

$$k_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{A_{\text{внеш}}}$$

Тепловой насос. Это непрерывно действующая машина, которая за счёт затрат работы A (электроэнергии) отбирает тепло Q_2 от источника с низкой температурой T_2 (чаще всего близкой к температуре окружающей среды) и передаёт источнику тепла с более высокой температурой T_1 количество теплоты Q_1 , равное сумме тепла, отобранного от низкотемпературного источника и затраченной работы: $Q_1 = Q_2 + A$.

“Отопительный” коэффициент

$$X = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_2 + A}{A} = 1 + \frac{Q_2}{A}$$

всегда больше единицы (максимально возможный $X_{\text{max}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$).

Для сравнения: если отапливать помещение с помощью обычных электронагревателей, то количество теплоты, выделенное в нагревательных элементах, в точности равно расходу электроэнергии.

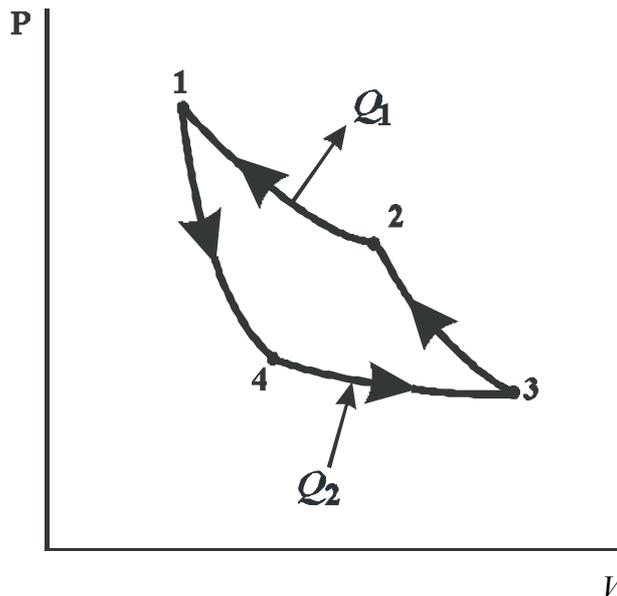


Рис. 15.3

V

4. Энтропия. Закон возрастания энтропии

В термодинамике понятие “энтропия” было введено немецким физиком Р. Клаузиусом (1865 г.).

Из статистической физики: отношение количества теплоты $d'Q$, сообщаемого системе, к температуре T (системы) есть приращение некоторой функции состояния S (энтропии).

$$\frac{d'Q}{T} = dS$$

dS – полный дифференциал функции состояния S , названной энтропией (греч. *entropia* – поворот, превращение).

Каждое состояние тела характеризуется определённым значением энтропии S . Если обозначить энтропию в состояниях 1 и 2 как S_1 и S_2 , то по определению для обратимых процессов

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} = S_2 - S_1$$

Значение произвольной постоянной, с которой определена энтропия, не играет роли. Физический смысл имеет не сама энтропия, а разность энтропий.

Закон возрастания энтропии. Допустим, что изолированная система

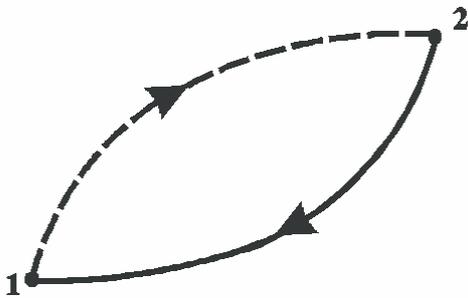


Рис. 15.4

переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2, но процесс перехода 1 – 2 является необратимым – на рис. 15.4 обозначен пунктиром. Обратный переход обратимый. Воспользуемся неравенством Клаузиуса (без вывода).

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

(Для обратимого процесса знак “=”, для необратимого “<”).

Для нашего перехода 1 – 2 – 1 :

$$\oint_{1-2-1} \frac{d'Q}{T} = \int_{1-2} \frac{d'Q}{T} + \int_{2-1} \frac{d'Q}{T} \leq 0. \quad (**)$$

Так как процесс 2 – 1 обратимый, то будет равенство

$$\int_{2-1} \frac{d'Q}{T} = S_1 - S_2,$$

Перенося этот интеграл в правую часть выражения (2), получим:

$$\int_{1-2} \frac{d'Q}{T} \leq - \int_{2-1} \frac{d'Q}{T} = -(S_1 - S_2) = S_2 - S_1.$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1-2} \frac{d'Q}{T}$$

Под температурой T понимается температура системы, при которой она отдаёт или принимает тепло $d'Q$.

Если система адиабатически изолирована, то $d'Q = 0$ и

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

Таким образом, энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать, она либо возрастает, либо остаётся постоянной. (Закон возрастания энтропии).

5. Статистический вес (термодинамическая вероятность)

Под термодинамической вероятностью понимается число микросостояний (микрораспределений, например распределений молекул по пространству или энергии), которыми может осуществляться рассматриваемое макрораспределение.

Пример. Имеется сосуд, состоящий из двух частей, в котором могут находиться 4 молекулы. Сколькими способами можно распределить эти молекулы, чтобы в левой части была одна молекула, а в правой – три? Могут быть следующие варианты: в левой части 1-я молекула, а 2-я, 3-я и 4-я – в правой и т.д. (рис. 15.5).

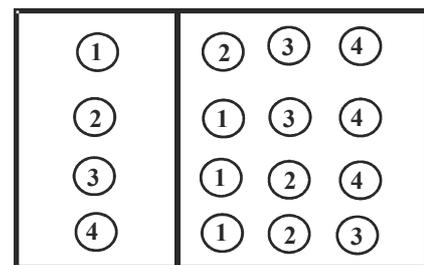


Рис. 15.5

Число распределений можно подсчитать следующим образом:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

где N – общее число молекул; N_1 – число молекул в 1-й части сосуда; N_2 – число молекул во второй части сосуда. Термодинамическая вероятность в рассматриваемом примере

$$W_{1-3} = \frac{4!}{1! \cdot 3!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 4.$$

Аналогично для распределения 2 – 2:

$$W_{2-2} = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 6.$$

$$\text{Для } W_{0-4} = \frac{4!}{0! \cdot 4!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 1.$$

Заметим, что наибольшая термодинамическая вероятность у равномерного распределения, оно может осуществляться наибольшим числом способов.

Связь энтропии с вероятностью была установлена Больцманом. Энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния системы:

$$S = k \ln W + \text{const},$$

(энтропия определяется с точностью до константы), где k – константа Больцмана; W – термодинамическая вероятность.

Второе начало термодинамики и его статистическое толкование

1. Формулировка Больцмана:

Все процессы в природе протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния.

2. Формулировка Клаузиуса:

Невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

(*Замечание.* Мы приводим только две формулировки второго начала термодинамики, но читатель должен знать, что имеются и другие).

С точки зрения формулировки Больцмана переход от холодного тела к нагретому принципиально возможен, но маловероятен.

Пример. Пользуясь формулой Больцмана, вычислим по изменению энтропии двух тел, находящихся при температурах 301 К и 300 К соответственно, отношение вероятности пребывания тел в этих состояниях, если от

одного тела к другому передаётся количество теплоты в 10^{-7} Дж. Обозначим вероятность пребывания при температуре 300 К $\rightarrow W_2$, 301 К $\rightarrow W_1$.

$$S_1 = k \ln W_1 \rightarrow W_1 = e^{S_1/k},$$

$$S_2 = k \ln W_2 \rightarrow W_2 = e^{S_2/k},$$

отсюда

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{S_2 - S_1}{k}}.$$

Ввиду малости передаваемой энергии разность ΔS можно оценить используя соотношение $dS = \frac{d'Q}{T}$.

$$\Delta S = S_2 - S_1 \approx \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301}, \text{ тогда } \frac{W_2}{W_1} = e^{\Delta S/k} \approx 1000 \cdot 10^{10}.$$

Это означает, что на каждый $1000 \cdot 10^{10}$ случаев переходов 10^{-7} Дж от тела с температурой 301 К к телу с температурой 300 К может произойти один случай перехода того же количества теплоты от тела с температурой 300 К к телу с температурой 301 К. (Заметим, что для совсем малого количества теплоты (примерно $10 \cdot 10^{-14}$ Дж) вероятности становятся сравнимыми и для таких случаев второе начало применить уже нельзя.).

Если в системе имеется многовариантность путей, процессов, то, рассчитав энтропию конечных состояний, можно теоретически определить вероятность того или иного пути, процесса, не производя их реально, и в этом важное практическое применение формулы, связывающей термодинамическую вероятность с энтропией.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличается обратимый процесс от необратимого? От обратного?
2. Охарактеризуйте равновесное состояние. Можно ли реализовать равновесный процесс?
3. Что такое цикл?
4. При каких условиях может работать идеальная машина Карно?
5. Из каких процессов состоит цикл Карно?
6. Почему в выражении для работы за цикл идеальной машины Карно не входит работа, совершенная при адиабатных процессах?

7. Чему равен КПД идеальной машины Карно? Что характеризуют температуры T_1 и T_2 в формуле для идеальной машины Карно?
8. Как работают холодильная машина и тепловой насос?
9. Что такое энтропия?
10. Чему равно приращение энтропии ΔS при протекании обратимого процесса?
11. Как изменяется энтропия при протекании необратимого процесса в адиабатически изолированной системе?
12. Что такое термодинамическая вероятность?
13. Как связана энтропия с термодинамической вероятностью?
14. Сформулируйте второе начало термодинамики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Иродов, И. Е.* Физика макросистем / И. Е. Иродов. – М. – СПб. : Физматлит, 2001. – 197 с. – ISBN 5-932208-088-4.
2. *Савельев, И. В.* Курс общей физики : в 3 т. / И. В. Савельев. – М. Наука, 1977. Т.1. – 432 с.
3. *Матвеев, А. Н.* Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М. : Высш. шк., 1987. – 360 с.
4. *Сивухин, Д. В.* Общий курс физики : в 5 т. / Д. В. Сивухин. – М. : Наука, 1975. Т. 2. – 552 с.
5. *Телеснин, Р. В.* Молекулярная физика / Р. В. Телеснин. – М. : Высш. шк., 1973. – 360 с.
6. *Зисман, Г. А.* Курс общей физики: в 3 т. / Г. А. Зисман, О. М. Тодес. – М.: Наук, 1969. Т 1. – 340 с.
7. *Трофимова, Т. И.* Курс физики. / Т. И. Трофимова. – М. : Высш. шк., 1990. – 478 с.
8. *Кунин, В. Н.* Конспект лекций по трудным разделам физики / В. Н. Кунин; Владим. политехн. ин-т. – Владимир, 1982. – 52 с.
9. Физика. Программа, методические указания и задачи для студентов-заочников (с примерами решения) / сост. : А. Ф. Галкин, А. А. Кулиш, В. Н. Кунин [и др.] ; под ред. А. А. Кулиша ; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 2002. – 128 с.
10. Методические указания для самостоятельной работы по физике / сост. : Е. В. Орлик, Э. Д. Корж, В. Г. Прокошев ; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1988. – 48 с.

Оглавление

Введение.....	3
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА.....	4
Лекция № 7. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ (МКТ) ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	4
Лекция № 8. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ (СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ).....	12
Лекция № 9. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.....	25
Лекция № 10. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ.....	32
Лекция № 11. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	40
Лекция № 12. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.....	47
Лекция № 13. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	50
ТЕРМОДИНАМИКА.....	58
Лекция № 14. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	58
Лекция № 15. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	66
Библиографический список.....	76

Учебное издание

ГАЛКИН Аркадий Федорович

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

Часть 2

Молекулярная физика и термодинамика

Редактор Р.С. Кузина

Корректор Е.В. Афанасьева

Компьютерная верстка С.В. Павлухина

ЛР № 020275. Подписано в печать 24.03.05.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.

Печать на ризографе. Усл. печ. л. 4,42. Уч.-изд. л.4,67. Тираж 300 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.