

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

Л. В. ГРУНСКАЯ

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
И ТЕРМОДИНАМИКА



Владимир 2021

УДК 536.7+539.1
ББК 22.36+22.317
Г90

Рецензенты:

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

Кандидат технических наук, доцент
доцент Высшей школы промышленно-гражданского
и дорожного строительства
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого
О. В. Маковецкая-Абрамова

Издаётся по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Грунская, Л. В.

Г90 Лекции по физике : Молекулярная физика и термодинамика / Л. В. Грунская ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 123 с.
ISBN 978-5-9984-1426-8

Содержит восемь лекций, посвящённых раскрытию физического смысла основных законов и понятий молекулярной физики и термодинамики, а также вопросы для самоконтроля и примеры лекционных демонстраций.

Предназначено для студентов направлений подготовки 12.03.05 – Лазерные технологии, 28.03.01 – Нанотехнологии и других технических специальностей всех форм обучения, а также преподавателей.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 1. Ил. 70. Библиогр.: 25 назв.

УДК 536.7+539.1
ББК 22.36+22.317

ISBN 978-5-9984-1426-8

© ВлГУ, 2021

ВВЕДЕНИЕ

В первой части издания представлено восемь лекций, отражающих основные законы механики и их физический смысл. Во второй части издания в пределах восьми лекций рассматриваются основные закономерности молекулярной физики и термодинамики.

Задача курса молекулярной физики состоит в том, чтобы на основе представлений о молекулярном движении объяснить физические свойства вещества в газообразном и жидком состояниях; явления перехода из одного состояния в другое; а также физические процессы, происходящие в веществе при внешних воздействиях.

В издании рассматриваются следующие вопросы: молекулярное строение газов и жидкостей; явления в газах и жидкостях, обусловленные молекулярным движением; процессы, возникающие в веществе при внешних воздействиях: механических, термических и т. д.; процессы перехода из одного агрегатного состояния в другое; явления на границах между веществами в различных агрегатных состояниях.

Молекулярная физика изучает явления, которые составляют результат совокупного действия огромного числа частиц. При изучении этих явлений используются статистический и термодинамический методы исследования. В основе статистического метода применительно к молекулярной физике лежат следующие утверждения: совокупность огромного множества молекул имеет свойства, отличные от свойств каждой молекулы в отдельности; существует определённая количественная связь между свойствами коллектива молекул и средними значениями физических величин, характеризующих свойства каждой молекулы; свойства коллектива молекул являются макроскопическими, свойства каждой молекулы в отдельности – микроскопическими; связь макроскопических свойств с микроскопическими осуществляется с помощью вероятностных характеристик. Молекулярная физика использует абстрактные, модельные представления. В основе термодинамики лежат первое и второе начала термодинамики – наиболее общие и неопровержимые истины, установленные в результате опытных данных. В рекомендательном библиографическом списке представлены курсы по общей физике и учебно-методические работы по физическим лекционным демонстрациям.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Лекция № 1

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

План

1. Понятие идеального газа.
2. Степени свободы молекул.
3. Закон распределения энергии по степеням свободы молекул. Средняя энергия одной молекулы.
4. Внутренняя энергия идеального газа. Теплоёмкость газов.
5. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.
6. Уравнение состояния идеального газа.
7. Температура техническая и термодинамическая.

1. Понятие идеального газа

Идеальным называется газ, состояние которого описывается уравнением Клапейрона – Менделеева. Для такого газа должны выполняться следующие условия: движение молекул хаотичное, все направления движения равновероятны; собственный объём молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда; между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия; столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие; взаимодействие между молекулами такого газа становится пренебрежимо слабым при малых плотностях газа (при большом разрежении).

В реальных газах вследствие их высокой плотности (10^{19} молекул в одном куб. см) необходимо учитывать взаимодействие молекул.

Атомы и молекулы представляют собой весьма устойчивые и труднодеформируемые системы. Образно можно сказать, что атомы «твёрже» стальных шаров.

Стальные шары могут двигаться навстречу друг другу со скоростью до 500 м/с, и тогда они разбиваются, атомы же движутся с ещё большими скоростями и, сталкиваясь, практически не претерпевают никаких изменений в своей структуре.

Молекула в целом нейтральна. Электрическое поле молекулы уже на расстоянии 2 – 3 диаметров электрических оболочек равно нулю (размер ядер $10^{-15} - 10^{-14}$ м, а электронной оболочки 10^{-10} м).

2. Степени свободы молекул

Макропараметры идеального газа описывают поведение системы в целом:

- 1) давление P (средний импульс всех ударов молекул о стенки сосуда);
- 2) температура T (среднекинетическая энергия движения всех молекул);
- 3) объём V .

Микропараметры идеального газа:

- 1) масса одной молекулы m_0 ;
- 2) скорость движения молекулы v_0 ;
- 3) координаты молекулы (x, y, z) .

Число степеней свободы (i) – это минимальное число независимых переменных, которыми определяется состояние системы. Существуют следующие степени свободы: поступательные – это координаты центра масс молекулы (x, y, z) ; вращательные – соответствуют углам, составляющим ось вращения молекулы с тремя осями координат (φ, θ, ψ) , и определяют ориентацию молекулы в пространстве; колебательные – отражают характер связи атомов в молекулах (осцилляции).

Число степеней свободы: одноатомный, двухатомный, трёхатомный газы

1. Одноатомный газ.

Число степеней свободы $i = 3$, и это поступательные степени свободы (x, y, z) (рис. 1.1).

2. Двухатомный газ.

Для двухатомного газа (гантелька) при условии жёсткой связи берём три поступательные степени свободы (x, y, z) и две вращательные степени свободы (φ, θ) . Общее число степеней свободы $i = 5$ (рис. 1.2).

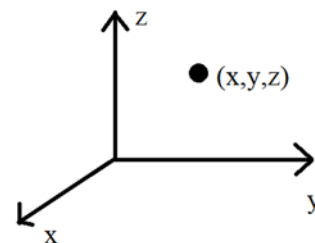


Рис. 1.1



Рис. 1.2

Если связь нежёсткая, то добавляем одну колебательную степень свободы, она связана с упругой связью между двумя атомами в молекуле. Колебательная степень свободы отражает осцилляцию двух атомов в молекуле относительно центра симметрии молекулы.

3. Трёхатомный газ.

Общее число степеней свободы $i = 6$. С жёсткой связью – три поступательные (x, y, z) и три вращательные степени свободы (φ, Θ, Ψ).

Для упругой связи добавляем три колебательные степени свободы ($i = 9$).

3. Закон распределения энергии по степеням свободы молекул. Средняя энергия одной молекулы

Согласно закону распределения на каждую степень свободы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$, где $k = \frac{R}{N_a}$ – постоянная Больцмана, R – универсальная газовая постоянная, N_a – число Авогадро.

Средняя энергия молекулы определяется так:

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

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

где i – сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы.

На каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится по $\frac{1}{2}kT$ кинетической энергии.

Колебательное движение связано с наличием у колеблющейся системы не только кинетической, но и потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекулах, т. е. $\frac{1}{2}kT$ (потенциальной энергии взаимосвязи) и $\frac{1}{2}kT$ (кинетической энергии). Таким образом, на каждую колебательную степень свободы приходится kT энергии.

Если тенденция к разъединению интенсивнее тенденции к объединению, то вещество находится в газообразном состоянии, если

наоборот – то в твёрдом состоянии. Когда интенсивности взаимодействия одинаковы – вещество находится в жидком состоянии.

Электронные степени свободы возбуждаются при весьма высоких температурах. При $T = 10^5$ К возникает движение поступательных степеней свободы, при $T \geq 10^3$ К возникают ионизация и плазма.

Колебательные степени свободы возбуждаются при $T = 10^3 - 10^2$ К. Например, для O_2 имеем $T_{\text{кол}} = 2230$ К.

В реальных газах вращательные степени свободы всегда возбуждены, и их надо учитывать.

Частицы газа помимо поступательных степеней свободы обладают и внутренними степенями свободы. Все вышеприведённые температуры характерны для возбуждения и внутренних степеней свободы.

4. Внутренняя энергия идеального газа. Теплоёмкость газов

Внутренней энергией какого-либо тела называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем силовом поле. Внутренняя энергия идеального газа состоит из суммы энергий поступательного, вращательного и колебательного движений молекул. Кинетическая энергия беспорядочного движения всех молекул идеального газа определяет его внутреннюю энергию.

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

$$U_{\mu} = N_A \langle \epsilon \rangle = N_A \frac{i}{2} kT.$$

Зная, что газовая постоянная $R = N_A k$, получим

$$U_{\mu} = \frac{i}{2} RT.$$

Внутренняя энергия идеального газа является функцией температуры и пропорциональна ей; также внутренняя энергия зависит от числа степеней свободы молекул. Таким образом, каждому состоянию, характеризуемому точкой на изотерме идеального газа, соответствует одно и то же значение внутренней энергии идеального газа.

Теплоёмкость газов

Пользуясь представлением о внутренней энергии, мы можем найти выражение для теплоёмкости газов.

Под удельной теплоёмкостью какого-либо вещества подразумевают физическую величину, численно равную количеству тепла, которое надо сообщить единице массы этого вещества, чтобы поднять его температуру на 1°C . Наряду с удельной теплоёмкостью вводится понятие молярной теплоёмкости – физической величины, численно равной количеству тепла, которое надо сообщить одному молю этого вещества, чтобы поднять его температуру на 1°C .

Молярная теплоёмкость при постоянном объёме $V = \text{const}$ равна

$$C_v = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} = \frac{i}{2} R T.$$

Теплоёмкость при постоянном давлении

$$C_p = C_v + R,$$

$$C_p = \frac{i}{2} R T + R = \frac{i+2}{2} R.$$

Отношение теплоёмкостей при постоянном давлении и при постоянном объёме называется показателем адиабаты; он зависит только от числа степеней свободы молекул, из которых состоит газ

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

5. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

При выводе формулы давления идеального газа принимаем следующие допущения.

1. Сосуд имеет форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами a , b , c .

2. Удары подчиняются зеркальному закону и происходят без изменения модуля скорости.

3. Все направления движения равновероятны.

В сосуде находится N молекул (рис. 1.3). Вдоль каждого направления движется $N / 3$ молекул, причём половина из них – в одну сторону, другая половина – в противоположную сторону.

Все молекулы движутся со скоростью $\langle v \rangle$.

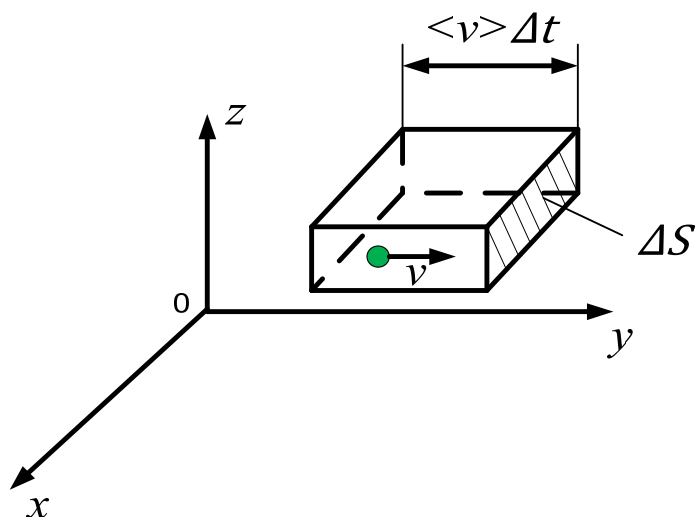


Рис. 1.3

Тогда количество молекул, проходящих через площадь ΔS за время Δt , будет равно (n – число молекул в единице объёма)

$$\Delta N = \frac{1}{6} n (\langle v \rangle \Delta t \Delta S) = \frac{1}{6} N,$$

$$N = nV,$$

$$V = \langle v \rangle \Delta t \Delta S.$$

Молекула ударяется о стенку сосуда по закону зеркального удара (рис. 1.4).

Изменение импульса одной молекулы при зеркальном ударе равно

$$\Delta p = mv - (-mv) = 2m \langle v \rangle.$$

По II закону Ньютона

$$\frac{dP}{dt} = \sum F,$$

$$dP = \sum F dt.$$

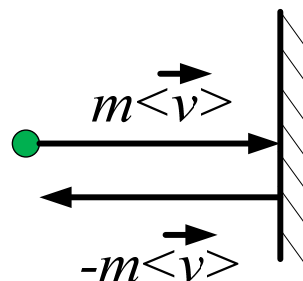


Рис. 1.4

Таким образом, для одной молекулы $\Delta P_1 = f \Delta t$ – импульс силы удара одной молекулы о стенку сосуда ΔS .

Для общего числа молекул

$$\sum_{i=1}^{\Delta N} f_i \Delta t = F_{\text{ср}} \Delta t,$$

где $F_{\text{ср}}$ – средняя сила удара молекул о стенку сосуда ΔS .

Средний импульс сил от всех молекул, ударяющихся об одну стенку сосуда ΔS за Δt , равен

$$F_{\text{ср}} \Delta t = \Delta N \Delta(m \langle v \rangle),$$

$$\left\{ \frac{1}{6} n \langle v \rangle \Delta t \Delta S \right\} 2 m \langle v \rangle = F_{\text{ср}} \Delta t.$$

Давление – это сила, действующая на единицу площади

$$p = \frac{F_{\text{ср}}}{\Delta S} = \frac{2}{6} n m \langle v \rangle^2 = \frac{2}{3} n \left(\frac{m \langle v \rangle^2}{2} \right).$$

Основное уравнение МКТ идеального газа

$$p = \frac{2}{3} n (E_{\text{к}}).$$

Уравнение связывает макропараметры P , T с микропараметрами m – массой молекулы данного газа и v – скоростью отдельных молекул газа. Физический смысл уравнения: давление, оказываемое газом на стенки сосуда, прямо пропорционально числу молекул в единице объёма и средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы.

6. Уравнение состояния идеального газа

Наиболее близко свойствам идеального газа соответствуют достаточно разреженные газы. Это достаточно идеализированные представления, позволяющие получить формулы состояния и поведения газов и перейти от них к рассмотрению свойств реальных газов.

Опыт показывает, что при небольших плотностях газы подчиняются уравнению Клапейрона

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

Так как по закону Авогадро моли всех газов занимают при одинаковых условиях одинаковый объём, const будет одинакова для всех газов при количестве газа, равном одному молю. Если обозначить $\text{const} = R$, получим уравнение состояния идеального газа для одного моля, где R – газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, V_μ – объём одного моля газа:

$$PV_\mu = RT.$$

Если у нас имеется ν молей,

$$PV = \nu RT.$$

Количество вещества ν равно $\frac{m}{\mu}$, где μ – молярная масса вещества; m – масса вещества.

Тогда уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева) для массы газа m будет иметь вид

$$PV = \frac{m}{\mu} RT.$$

Умножим и разделим правую часть на число Авогадро (N_a – число молекул в моле любого вещества)

$$PV = \frac{m}{\mu} N_a \frac{R}{N_a} T,$$

где $\frac{m}{\mu} N_a$ – общее число молекул газа в массе m газа, $k = \frac{R}{N_a}$ – постоянная Больцмана.

Тогда уравнение приобретает вид

$$PV = NkT,$$

$$P = \frac{N}{V}kT,$$

$$P = nkT.$$

Итак, имеем две формы записи уравнения состояния идеального газа, связывающие три макропараметра состояния газа: P , V , T .

Тогда внутренняя энергия определённой массы газа будет равна

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

7. Температура техническая и термодинамическая

В технике используется температура, отсчитанная по шкале Цельсия. Единица измерения – градус Цельсия.

В физике пользуются термодинамической температурой, которая определяется как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну молекулу газа. Единица термодинамической температуры – кельвин (К).

Связь технической t и термодинамической T температур описывается уравнением

$$T = t + 273.$$

0 °С соответствует –273 К.

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Молекулярно-кинетическая теория»

Броуновское движение

Оборудование: механическая модель броуновского движения, проекционный фонарь, экран.

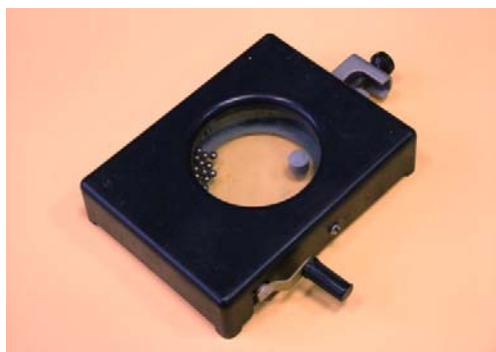


Рис. 1.5

Порядок проведения опыта.

Внутри рамки (рис. 1.5) помещают кусок пробки диаметром 1,0 – 1,5 см и высотой 1 см. Случайные удары магнитных частиц о пробку со всех сторон заставляют её двигаться хаотично. Прибор устанавливают на проекционном аппарате, подготовленном для горизонтального проецирования. Над прибором закреп-

ляют объектив с плоским зеркалом. Прибор проецируют, добиваясь резкости изображения стальных шариков или резиновой пробки.

Затем вращают ручку ударного механизма. На экране видно, как под влиянием быстрого хаотического движения шариков, имитирующих движение молекул, совершается беспорядочное движение пробки.

Модель трёхмерного фазового пространства

Оборудование: модель PVT -пространства.

Порядок проведения опыта. Уравнение Клапейрона – Менделеева можно наглядно представить поверхностями в трёхмерном фазовом пространстве PVT (рис. 1.6).

Состояние газа характеризуется тремя координатами изображающей точки, находящейся на этой поверхности. Любое изменение состояния газа однозначно описывается переходом изображающей точки из одного положения на поверхности в другое. Кинетика изменения состояния характеризуется траекторией этой точки на фазовой поверхности, сечения которой плоскостями, параллельными плоскости POV , образуют семейство изохорических прямых; сечения плоскостями, параллельными плоскости VOT , – семейство изобарических прямых и сечения плоскостями, параллельными плоскости POV , – семейство изотермических гипербол.

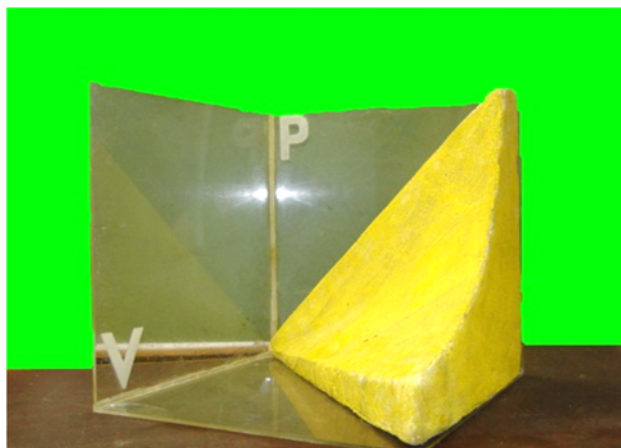


Рис. 1.6

Модель можно изготовить из пенопласта. С этой целью берут куб из пенопласта соответствующих размеров. Раскалённой натянутой проволокой, проходящей через начало координат и касающейся шаблона, вырезают модель. Координатные плоскости следует сделать из органического стекла. Если куб изготовлен из листов пено-

пласта, то его можно не склеивать, что позволит демонстрировать плоские сечения фазовой поверхности. Модель даёт возможность наглядно ввести понятие трёхмерного фазового пространства и, безусловно, оправдывает не очень большие затраты времени и средств на её изготовление.

Модели молекул идеального газа

Оборудование: модели молекул.

Порядок проведения опыта. Модели молекул изготавливают из шаров для электроскопов, соединённых металлическими стержнями, изображающими межатомные связи (рис. 1.7). Размер стержней около 0,5 м. Демонстрируется число степеней свободы. Иллюстрируются: один шар – три поступательные степени свободы; пространственная модель – три поступательные и три вращательные

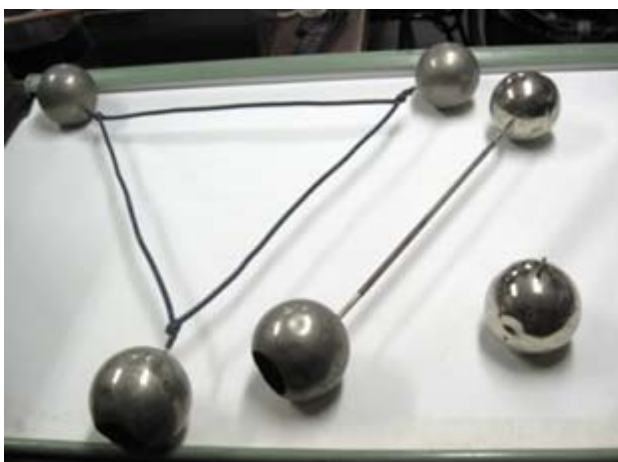


Рис. 1.7

степени свободы. Если предложить студентам мысленно заменить жёсткий стержень на пружину, то можно говорить ещё и о колебательных степенях свободы. Следует рассказать о конфигурациях реальных молекул, например кислорода.

Лекционные демонстрации по разделу «Молекулярно-кинетическая теория», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунско́й, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Какой газ называется идеальным?
2. Что называется числом степеней свободы механической системы и какие бывают степени свободы молекул?
3. Чему равно число i для одноатомной и многоатомной молекул?
4. Что утверждает закон распределения кинетической энергии по степеням свободы молекул?
5. Напишите формулу средней энергии одной молекулы и поясните её составляющие.
6. Что такое температура и давление идеального газа с точки зрения МКТ?
7. Напишите основное уравнение МКТ. Назовите микро- и макропараметры системы.
8. Запишите уравнение состояния идеального газа.
9. Поясните соотношение технической и термодинамической температур.

Лекция № 2
ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

План

1. Статистический метод исследования системы.
2. Среднестатистические характеристики.
3. Закон распределения Максвелла.
4. Распределение Больцмана. Барометрическая формула.
5. Статистика Максвелла – Больцмана.
6. Наиболее важные законы распределения, используемые для анализа характера распределения физических величин.

1. Статистический метод исследования системы

В статистической физике изучают свойства макроскопических систем, состоящих из молекул, атомов, исходя из свойств этих частиц и взаимодействий между ними. Статистическая физика позволяет оценить макросостояние системы по микропараметрам ($v_i; x_i y_i x_i; m_i$).

Поведение большого количества частиц можно описывать чисто механически (через координаты частиц), зная законы их взаимодействия. Решая уравнения механики, можно и найти координаты скорости в любой момент времени, и определить состояние системы.

Но для микросистемы такой путь невозможен из-за гигантского количества уравнений, описывающих состояние каждой частицы. Например, в 1 см^3 газа при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$ содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Поэтому пользуются статистическими закономерностями. Для теории, описывающей статистические закономерности, характерно вычисление не точных значений физических величин, а их средних значений по времени.

Рассмотрим, например, молекулы, находящиеся в некотором объёме газа.

Всего имеется N одинаковых молекул, пусть x – кинетическая энергия молекул, которая может изменяться: x_1, x_2, \dots, x_i , причём вероятность P_1 того, что кинетической энергией x_1 обладают N_1 молекул, может быть записана следующим образом:

$$x_1 \rightarrow P_1 = \frac{N_1}{N} \text{ и т. д.,}$$

$$x_2 \rightarrow P_2 = \frac{N_2}{N}.$$

Тогда вероятность того, что x имеет значение x_i равна

$$P_i = \frac{N_i}{N}.$$

Сумма вероятностей всех возможных значений x

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

Среднее значение величины кинетической энергии молекул можно выразить через вероятности отдельных значений x_i

$$\langle x \rangle = \sum \frac{N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i,$$

$$\langle x \rangle = \sum P_i x_i = P_1 x_1 + P_2 x_2 + \dots + P_i x_i.$$

Эти формулы соответствуют дискретному изменению x . Для непрерывного изменения x берем dP_x – вероятность того, что величина x имеет значения, заключенные в пределах dx , тогда

$$dP_x = f(x)dx,$$

где $f(x)$ – функция плотности вероятности, или функция распределения вероятности.

Смысл функции распределения: функция распределения характеризует плотность вероятности распределения частиц по их параметрам.

Для дискретного изменения x

$$\Delta P_x = f(x)\Delta x.$$

Построим график зависимости функции распределения вероятности

$$f(x) = \frac{\Delta P_x}{\Delta x}$$

от изменения величины x . Для этого разобьём всю область измерения x на отдельные интервалы и будем считать число попаданий случайной величины в тот или иной интервал. При этом мы получим график, называемый гистограммой (рис. 2.1).

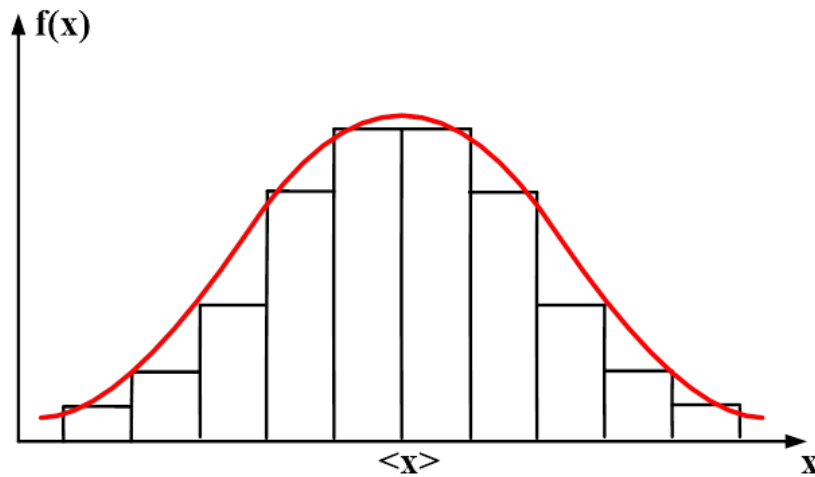


Рис. 2.1

$\frac{\Delta P_x}{\Delta x}$ – функция распределения вероятности того, что x находится в интервале Δx .

При увеличении числа интервалов будем приближаться к непрерывному ряду x (рис. 2.2)

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

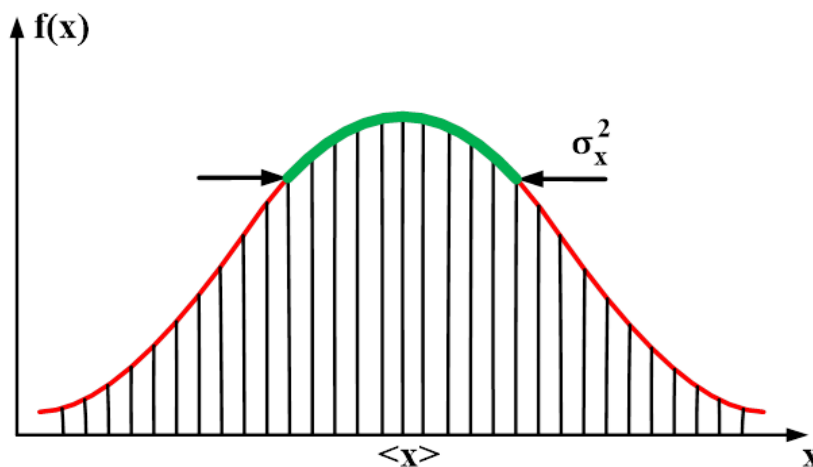


Рис. 2.2

Правило нормировки

$$\int_0^{\infty} f(x)dx = 1 \quad (\sum P_i = 1),$$

$$\int_0^{\infty} dP_x = 1.$$

2. Среднестатистические характеристики

$$dP_x = f(x)dx,$$

$$d \frac{N_x}{N} = f(x)dx \quad | \cdot x,$$

$$\frac{1}{N} x dN_x = x f(x)dx,$$

$$\frac{1}{N} \int x dN_x = \int x f(x)dx.$$

Среднее значение

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

Например, среднее значение скорости молекул

$$\langle v \rangle = \int v f(v)dv.$$

Среднеквадратичное значение

$$\langle x \rangle^2 = \int x^2 f(x)dx.$$

Зачастую удобно рассматривать физический процесс в виде суммы статической, т. е. независимой от времени, составляющей и динамической, или флуктуационной, составляющей.

Среднее значение статической составляющей

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

Динамическая составляющая – дисперсия.

Формула для дисперсии

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x)dx,$$

где $\sqrt{\sigma_x^2}$ – среднеквадратичное значение, равное σ_x .

Дисперсия – это мера ширины, или рассеяния плотности вероятности анализируемой величины вокруг среднего (степень).

Так как стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x , его можно взять в качестве ошибки Δx . На рис. 2.2 показано, как можно представить дисперсию на графике закона распределения.

3. Закон распределения Максвелла

Газ находится в равновесном состоянии – таком состоянии системы, в которое она самопроизвольно переходит через достаточно большой промежуток времени и которое заключается в её условной изоляции от окружающей среды. Давление во всём объёме выравняется, температура тоже.

Распределение Максвелла – это распределение по скоростям молекул макроскопической физической системы, находящейся в статистическом равновесии, при условии, что движение молекул подчиняется законам классической механики (идеальный газ).

Пространство скоростей, фазовое пространство

Фазовое пространство в молекулярной физике можно представить в виде трёхмерной декартовой системы координат, вдоль осей которой мы откладываем макропараметры P , T , V (рис. 2.3, б). Тогда каждая точка такого пространства будет отражать определённое состояние вещества с конкретными величинами P , T , V , а они определяют фазу вещества – его конкретное состояние. Пространство скоростей будет частным случаем фазового пространства (рис. 2.3, а). Каждой молекуле будет соответствовать в пространстве скоростей определённая точка.

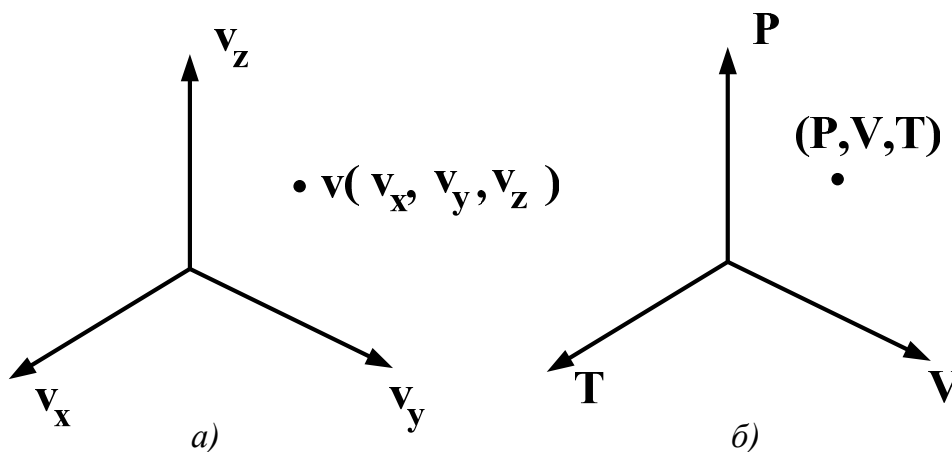


Рис. 2.3

Газ находится в равновесии, все направления движения равноправны (равновероятны), поэтому расположение молекул относительно начала координат будет сферически-симметрично. Плотность расположения молекул является функцией расстояния от начала координат, т. е. функцией модуля скорости (в пространстве скоростей).

Функция распределения Максвелла – это распределение молекул по скоростям; она характеризует относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале dv .

Число молекул, абсолютные значения скоростей которых лежат в интервале от v до $v + dv$, можно представить следующей зависимостью:

$$dN = 4\pi N v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv,$$

где m – масса молекул; v – скорость молекул; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Функция распределения молекул по скоростям имеет вид

$$F(v) = dN/N = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

На рис. 2.4 представлен график закона распределения молекул по скоростям. На графике показаны положения наиболее вероятной скорости ($v_{н.в.}$); средней скорости ($v_{ср.}$); среднеквадратичной скорости молекул ($v_{ср.кв.}$).

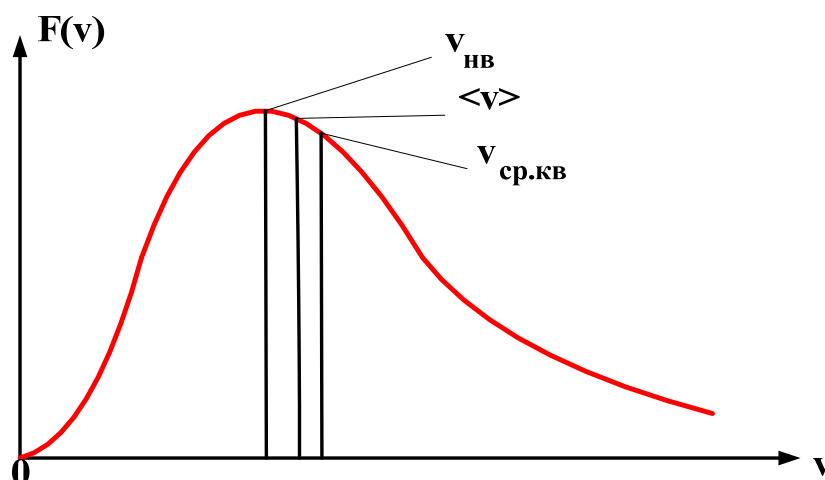


Рис. 2.4

Максимум функции распределения соответствует наиболее вероятной скорости. Её значение можно найти, приравняв $\frac{dF(v)}{dv}$ к нулю

$$v_{\text{н.в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Средняя скорость молекул равна

$$\langle v \rangle = \int vF(v)dv,$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Средняя скорость молекул на 13 % больше наиболее вероятной скорости. Среднеквадратичная скорость молекул на 22 % больше наиболее вероятной скорости

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

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 F(v)dv,$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

График функции $F(x)$ равен нулю при $v = 0$, достигает максимума при $v = v_{\text{н.в}}$ и очень быстро стремится к нулю с дальнейшим возрастанием скорости (см. рис. 2.4).

Распределение Максвелла справедливо для теплового движения молекул и атомов в любых телах. Оно основано на классической механике. Его справедливость ограничена квантовыми явлениями, т. е. явлениями, связанными с глубокой структурой атомов и молекул (а не просто для материальной точки).

Экспериментально доказано, что средняя и среднеквадратичная скорости превышают наиболее вероятную скорость на 13 и 22 % соответственно (см. рис. 2.4).

На рис. 2.5 представлены две функции распределения вероятности: одна (T_1) соответствует определённому значению абсолютной температуры или определённой массе молекул; вторая (T_2) соответствует другому значению абсолютной температуры или массе молекул. Графики даны для сравнения и показывают, как видоизменяется форма зависимости от данных параметров. Какие бы изменения в этих параметрах ни происходили, площадь, охватываемая графиком, остаётся постоянной и равной единице.

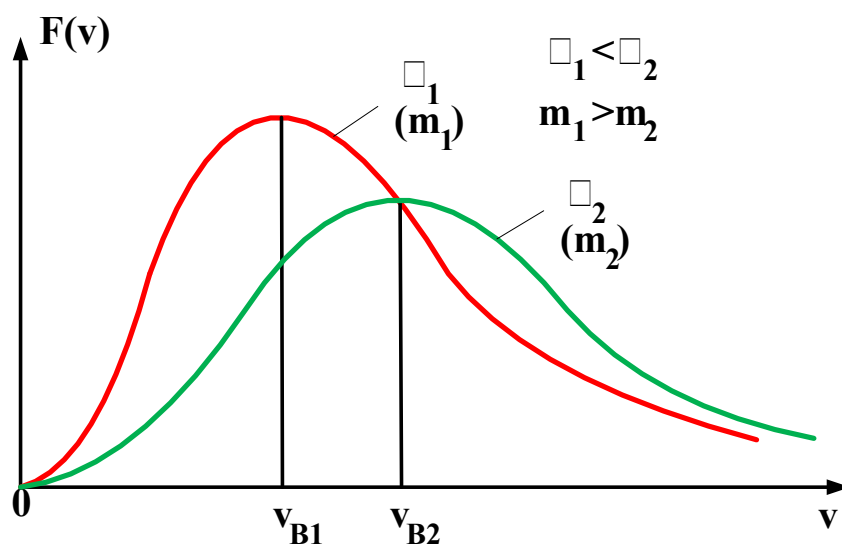


Рис. 2.5

Графики можно трактовать либо как соответствующие различным значениям температуры, либо как соответствующие различным значениям массы молекул.

Экспериментальное подтверждение наблюдения закона распределения молекул по скоростям

Экспериментальное подтверждение наблюдения закона распределения молекул по скоростям мы можем получить с помощью методов Ламмерта и Штерна, также путём наблюдения молекулярного пучка в поле силы тяжести.

Атомы цезия, нагреваемые в точке 1 (рис. 2.6) и вылетающие из отверстия, попадают в камеру с откаченным воздухом. Узкий пу-

чок, выделяемый диафрагмами 2 и 3, отклоняется, причём чем больше скорость атомов, тем на меньший угол они отклоняются, и чем меньше скорость, тем инертнее атомы и тем на больший угол будет происходить отклонение. Пучок улавливается детектором – горизонтальной горячей вольфрамовой проволокой 4. Отклонение h атома зависит от его скорости v .

Изменяя интенсивность пучка на различных расстояниях h , мы узнаем распределение атомов в пучке по скоростям, как это видно на детекторе 4.

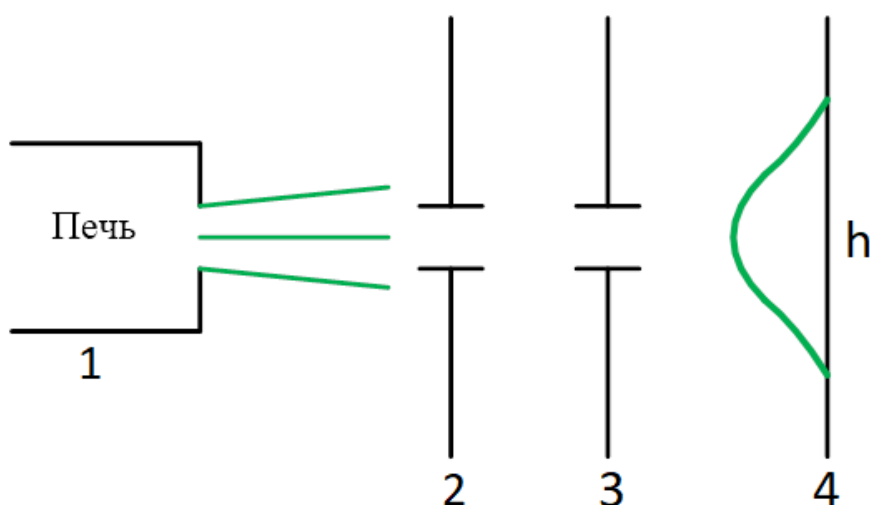


Рис. 2.6

4. Распределение Больцмана. Барометрическая формула

Говоря о распределении молекул по скоростям, мы имеем в виду кинетическую энергию молекул. Существует закон распределения молекул в потенциальном поле сил тяготения. Этот закон описывает распределение молекул по высоте относительно поверхности земли, считая температуру по высоте постоянной.

Известно, что атмосферное давление убывает с высотой. Выделим в атмосфере вертикальный воздушный столб (рис. 2.7) с поперечным сечением $S_{\text{попер.сеч}} = 1$. Убыль давления при переходе от h к $h + dh$ равна весу воздуха в столбе высотой dh .

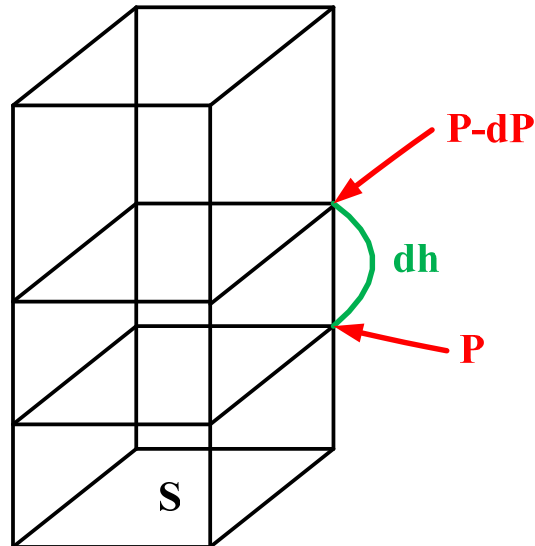


Рис. 2.7

Выразим изменение давления dP при изменении высоты на dh через плотность ρ газа:

$$dP = \rho g dh.$$

Считая газ идеальным, применим уравнение состояния

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

$$\frac{m}{V} = \rho = \frac{\mu P}{RT}.$$

При подстановке в уравнение состояния идеального газа получим

$$dP = -\frac{\mu P}{RT} g dh.$$

Знак «минус» говорит о том, что с возрастанием высоты происходит убыль атмосферного давления.

Разделим переменные

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} g dh.$$

Проинтегрируем левую и правую части уравнения и получим барометрическую формулу, показывающую, по какому закону меняется атмосферное давление с высотой

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right),$$

где P_0 – давление у поверхности земли, и будем считать атмосферу изотермической $T = \text{const}$.

На рис. 2.8 представлены два графика, построенные по данной формуле для двух значений абсолютной температуры.

С ростом T наблюдается тенденция к выравниванию P .

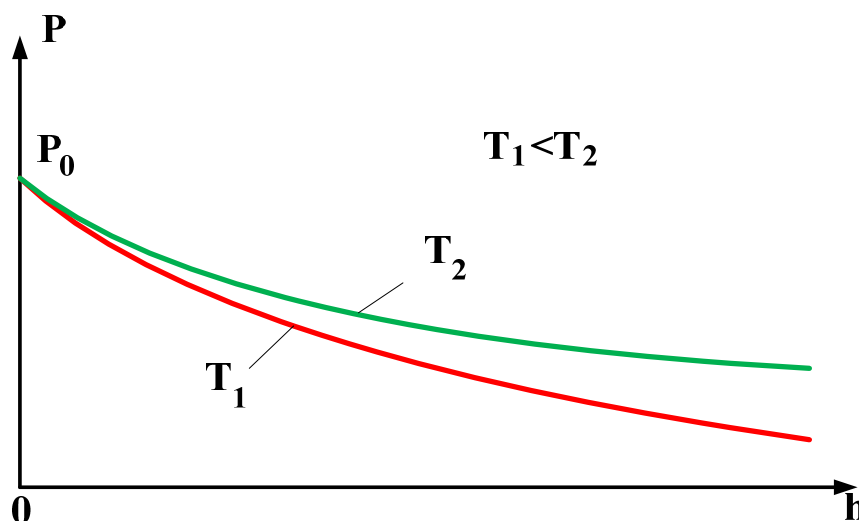


Рис. 2.8

Получим закон распределения Больцмана, который показывает распределение молекул газа относительно поверхности земли по высоте. Из уравнения состояния идеального газа видим связь давления с числом молекул в единице объёма

$$P = nkT.$$

В барометрической формуле заменим P через nkT . Также учтём соотношение

$$\frac{\mu}{R} = \frac{m}{k}.$$

Тогда получим закон распределения Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{RT}\right),$$

где n – плотность молекул на высоте h , n_0 – плотность молекул на высоте h_0 .

На рис. 2.9 приведено два графика закона распределения молекул по высоте для двух температур T_1 и T_2 .

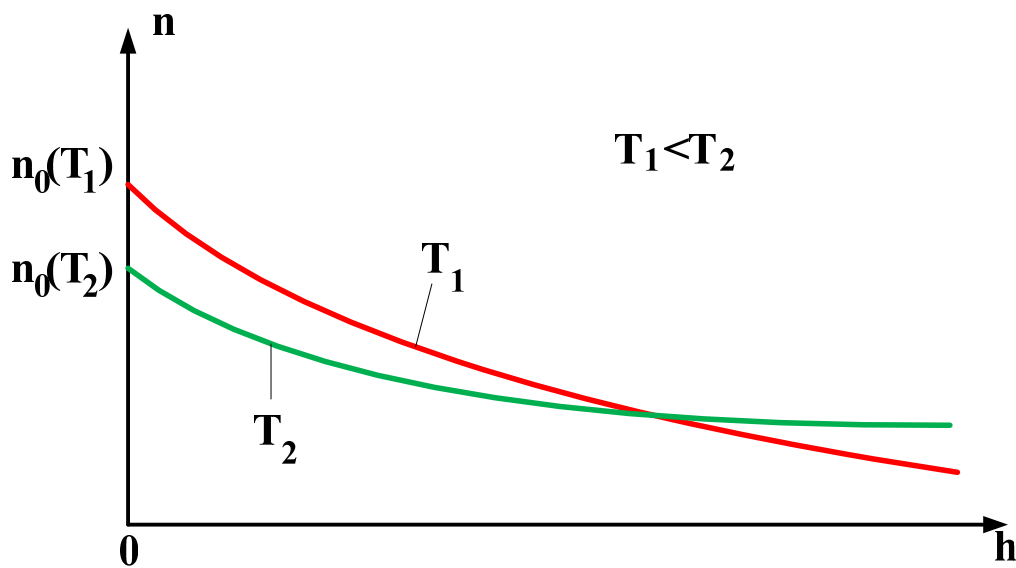


Рис. 2.9

Из графиков видно, что повышение T сглаживает закон распределения числа молекул по высоте.

График отражает противоборство двух тенденций: притяжения молекул к Земле и теплового движения, стремящегося разбросать все молекулы равномерно по высоте.

Больцман доказал, что этот закон справедлив в любом потенциальном поле для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

Плотность атмосферы убывает с высотой, и выше 50 км атмосферы практически не существует.

Масса столба воздуха с поперечным сечением 1 м^2 и высотой вплоть до границы атмосферы будет примерно равна 10^4 кг . Тогда вес этого столба газа будет равен 10^5 Н и давление на 1 м^2 у поверхности земли будет равно 10^5 Н/м^2 (атмосферное давление).

5. Статистика Максвелла – Больцмана

Поведение одной микрочастицы рассматривается в шестимерном фазовом пространстве координат (x, y, z) и проекции вектора импульса (p_x, p_y, p_z) . Состояние микрочастицы определяется точкой в этом пространстве. Если микрочастица движется хаотически, то её нахождение в элементе объёма $dT = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ является случайным событием, вероятность которого

$$d\omega = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dt.$$

Распределение Максвелла – Больцмана молекул в шестимерном пространстве

$$d\omega(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = e^{-\left[\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z)\right]/kT} dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

где $U(x, y, z)$ – потенциальная энергия одной молекулы.

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

6. Наиболее важные законы распределения, используемые для анализа характера распределения физических величин

1. Нормальный закон распределения, или Гауссов закон распределения, изображён на рис. 2.10. Среднее значение величины x произвольное

$$f(x) = \frac{1}{\delta_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\delta_x^2}}.$$

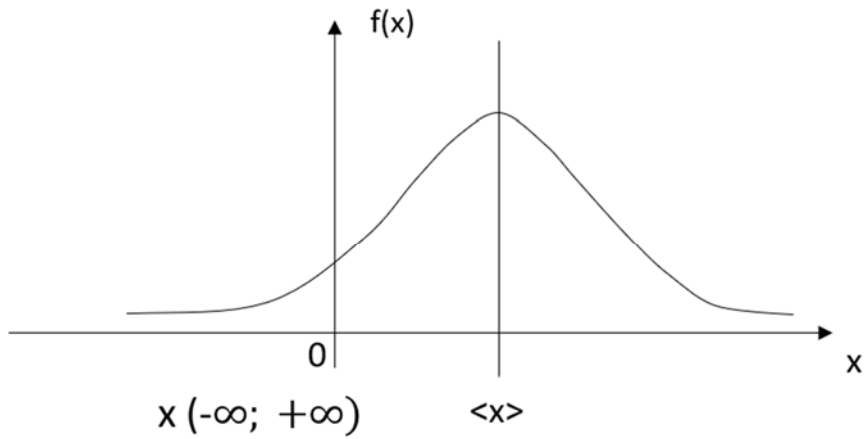


Рис. 2.10

Среднее значение величины x совпадает с началом координат (рис. 2.11)

$$f(x) = \frac{1}{\delta_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\delta_x^2}}$$

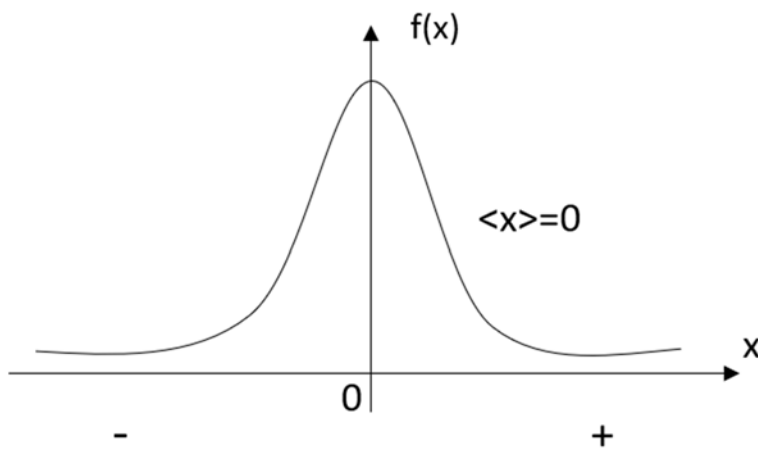


Рис. 2.11

2. Логарифмически нормальное распределение (рис. 2.12)

$$f(x) = \frac{1}{x\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln[x - \langle x \rangle])^2}{2\delta^2}}$$

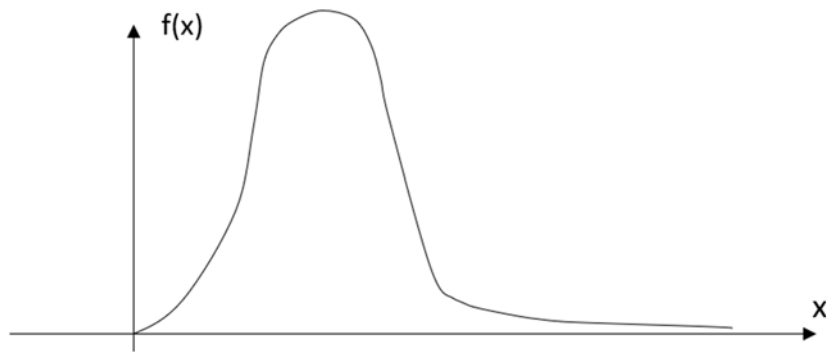


Рис. 2.12

3. Показательное (экспоненциальное) распределение (рис. 2.13)

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x},$$

$$x \geq 0, \lambda > 0,$$

$$x < 0, f(x) = 0.$$

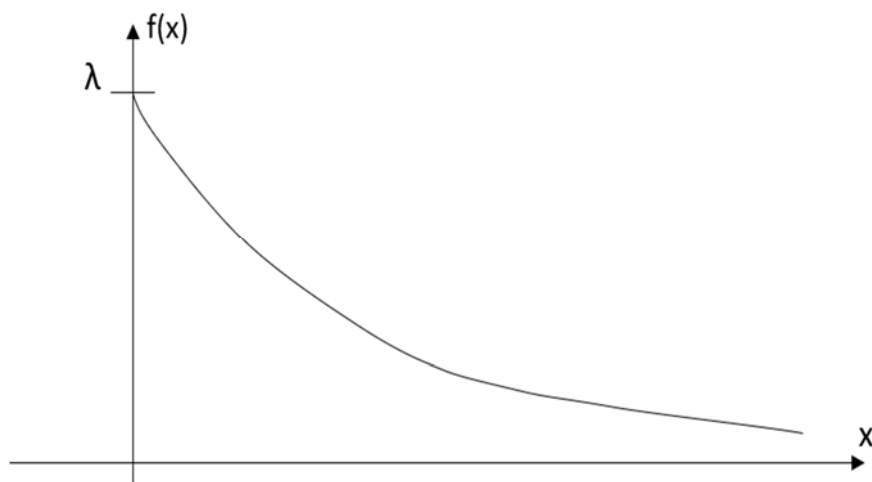


Рис. 2.13

4. Распределение Пуассона (рис. 2.14)

$$f(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda},$$

$$(k = 0, 1, 2, \dots) \quad (\lambda > 0).$$

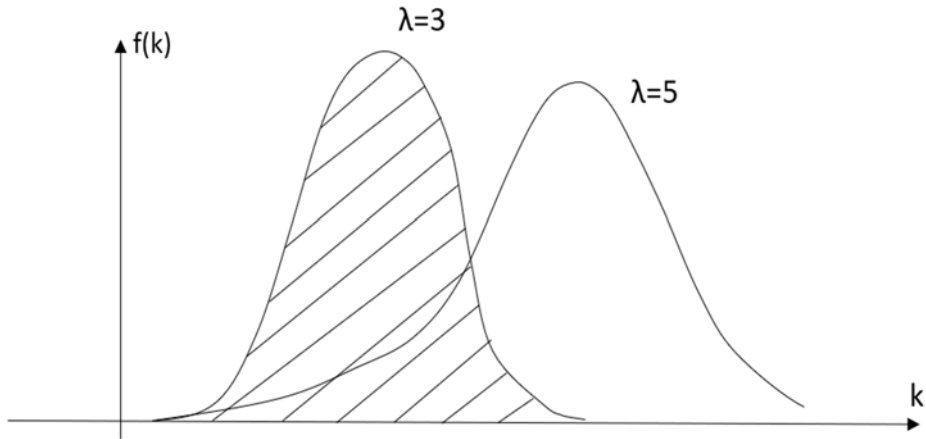


Рис. 2.14

5. Распределение Коши (рис. 2.15)

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (x - \lambda)^2},$$

$$\lambda > 0.$$

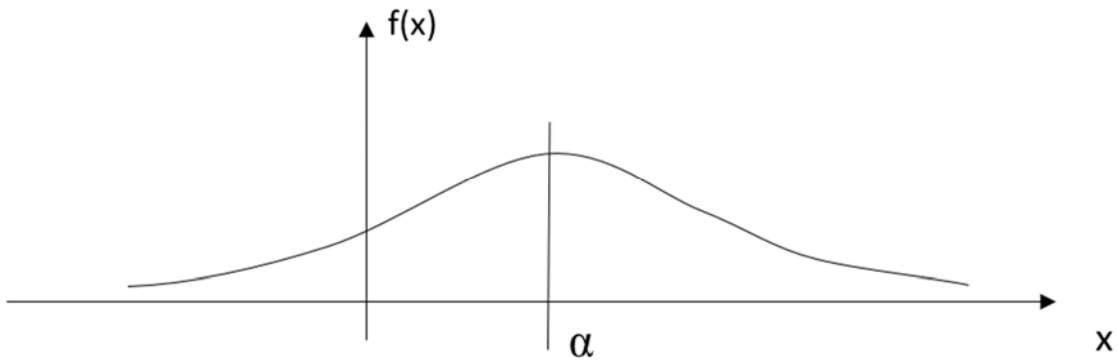


Рис. 2.15

6. Распределение Лапласа (двойное экспоненциальное распределение) (рис. 2.16)

$$f(x) = \frac{\lambda}{2} e^{-\lambda|x - \alpha|},$$

$$x(-\infty; +\infty), \lambda > 0.$$

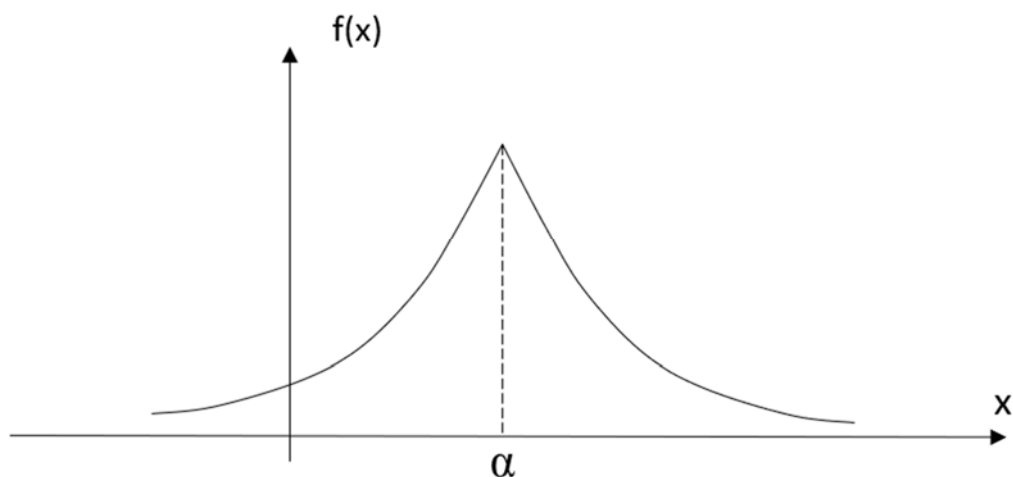


Рис. 2.16

Лекционные демонстрации по разделу «Элементы классической статистики», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите формулу функции плотности вероятности, или функции распределения вероятности.
2. Напишите формулу правила нормировки.
3. Напишите формулы среднего значения, среднеквадратичного значения, дисперсии.
4. Нарисуйте графики закона распределения молекул по скоростям с разными массами молекул.
5. Нарисуйте графики закона распределения молекул по скоростям с разными температурами.
6. Напишите закон распределения Больцмана.
7. Напишите барометрическую формулу.
8. Объясните физический смысл распределения Максвелла – Больцмана.

Лекция № 3 РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

План

1. Силы межмолекулярного взаимодействия в реальных газах.
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.
3. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая температура.
4. Метастабильные состояния вещества.
5. Тройная точка.

1. Силы межмолекулярного взаимодействия в реальных газах

Рассмотренная нами в предыдущих лекциях модель идеального газа представляет собой газ, состоящий из беспорядочно движущихся молекул, уподобляемых упругим шарам. Силы между молекулами действуют лишь в моменты ударов, причём это упругие силы отталкивания. Размеры молекул настолько малы по сравнению с расстояниями между ними, что ими можно пренебречь. Такой газ подчиняется законам Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Реальные газы подчиняются этим законам лишь приближённо.

Считая молекулы шарами, мы принимаем их радиусы примерно в 10^{-8} см. Отсюда объём одной молекулы приблизительно равен

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

В 1 см^3 газа при нормальных условиях будет находиться $3 \cdot 10^{19}$ молекул. Нормальными называются условия, соответствующие давлению в 1 атм и температуре 0°C .

Атомы и молекулы представляют собой весьма устойчивые и труднодеформируемые системы. Образно можно сказать, что атомы «твёрже» стальных шаров.

Стальные шары могут двигаться навстречу друг другу со скоростью до 500 м/с, и тогда они разобьются, атомы же движутся с ещё большими скоростями и, сталкиваясь, практически не претерпевают никаких изменений в своей структуре (рис. 3.1).

Молекула в целом нейтральна. Электрическое поле молекулы уже на расстоянии 2 – 3 диаметров электрических оболочек равно нулю (размер ядер $10^{-15} - 10^{-14}$ м, а электронной оболочки 10^{-10} м).

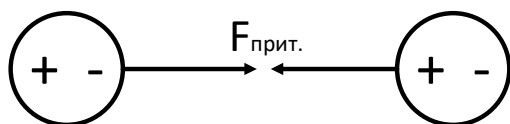


Рис. 3.1

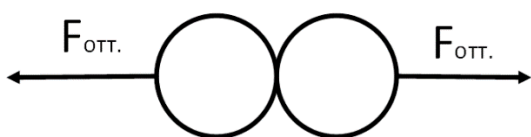


Рис. 3.2

На больших расстояниях силы электрического взаимодействия отсутствуют.

Когда молекулы соприкасаются электронными оболочками, их дальнейшее сближение невозможно (рис. 3.2).

Согласно МКТ любое тело (твёрдое, жидкое, газообразное) состоит из мельчайших обособленных частиц, называемых молекулами. Эти частицы находятся в непрерывном хаотическом

движении. Интенсивность движения зависит от температуры тела. Молекулы состоят из атомов. Атомы и молекулы находятся в движении и, следовательно, обладают определённой кинетической энергией.

На рис. 3.3, а представлен график изменения молекулярных сил взаимодействия с расстоянием. Изучение взаимодействия атомов с молекулами показало, что на сравнительно больших расстояниях (много бóльших расстояния между ними) действуют силы притяжения, а на малых – силы отталкивания. Эти силы электромагнитного происхождения. Силы отталкивания на малых расстояниях проявляются следующим образом: атомы и молекулы занимают определённое положение в пространстве и мешают другим атомам и молекулам занять их место.

На рис. 3.3, б представлен дан график изменения потенциальной энергии взаимодействия молекул с расстоянием между ними. Наименьшее значение потенциальной энергии взаимодействия в условии равновесия – это наиболее устойчивое состояние, когда система обладает $\min U_{\text{пот}}$ (твёрдое состояние вещества). На бесконечности $U_{\text{пот}} = 0$.

Каждая молекула обладает своей потенциальной энергией. При сближении (одно тело нападает на другое) потенциальная энергия молекул будет уменьшаться (уменьшается потенциальная энергия

взаимодействия). После соприкосновения молекул электронными оболочками атомов дальнейшее их сближение приведёт к росту как сил отталкивания, так и потенциальной энергии взаимодействия.

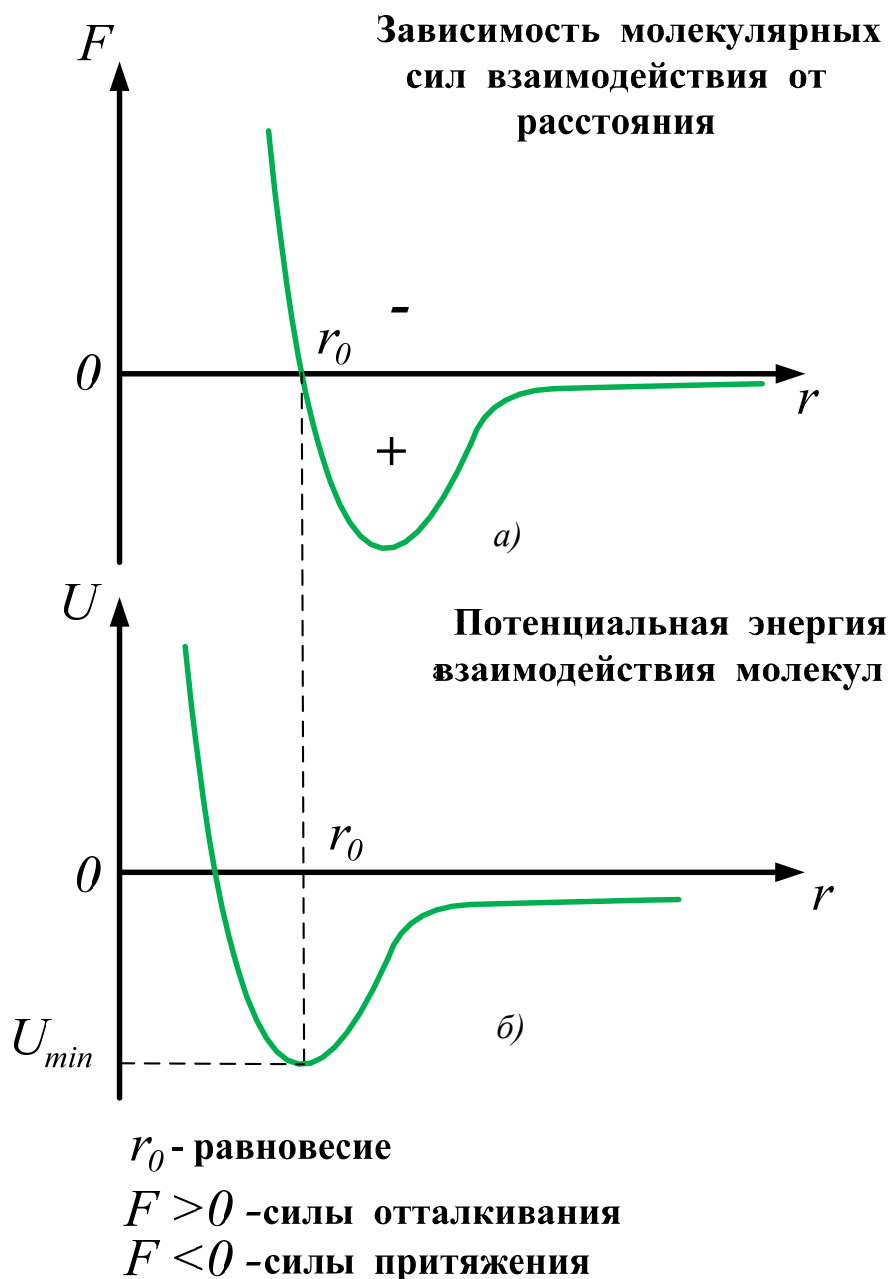


Рис. 3.3

При небольшом изменении взаимного расстояния между молекулами от r до $r + \Delta r$ силы взаимодействия совершают работу

$$\Delta A = F \Delta r.$$

Потенциальная энергия взаимодействия будет меняться на ΔU

$$\Delta U = -\Delta A.$$

Совершаемая работа равна убыли потенциальной энергии и на бесконечности

$$U(\infty) = 0 \text{ (см. рис. 3.3, б).}$$

$$F_{\text{притяжения}} < 0,$$

$$F_{\text{отталкивания}} > 0.$$

При переходе в положение равновесия (r_0) и при дальнейшем сближении возникнут силы отталкивания. Потенциальная энергия возрастёт – мы совершаем работу против отталкивания, система запасает потенциальную энергию.

При $r = r_0$ наблюдается устойчивое состояние, называемое потенциальной ямой, $F = 0$, $U = U_{\min} < 0$.

Система считается устойчивой, если она обладает минимальной потенциальной энергией.

Глубина потенциальной ямы $|U_{\min}|$ определяет величину работы, которую нужно совершить против сил притяжения, чтобы оторвать молекулы друг от друга.

Поскольку средняя кинетическая энергия хаотического теплового движения молекул имеет порядок (kT), то структура совокупности молекул и агрегатное состояние вещества будут существенно зависеть от соотношения $|U_{\min}|$ для данных молекул и конкретного значения kT .

Вещество находится в твёрдом состоянии в случае низких температур), и это состояние соответствует

$$kT \ll |U_{\min}|.$$

Вещество находится в газообразном состоянии в случае очень больших температур

$$kT \gg |U_{\min}|.$$

Вещество находится в жидком состоянии. Все молекулы близки к устойчивому состоянию равновесия

$$kT \approx |U_{\min}|.$$

Любое вещество в зависимости от температуры может находиться в жидком, твёрдом и газообразном состоянии. Давление влияет на этот переход. Например, высоко в горах вода закипает при температуре меньше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как давление там ниже атмосферного давления у поверхности земли.

2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Причины отступления свойств газов от свойств идеального газа: во-первых, у молекул газов есть собственные размеры; во-вторых, характер сил взаимодействия между молекулами значительно сложнее, чем для упругих шаров. Обе эти причины были учтены Ван-дер-Ваальсом. Первая причина – собственные размеры молекул – проявляется в том, что молекулы движутся в сосуде менее свободно, чем если бы они были точечными. Объём, предоставленный для свободного движения молекул, меньше геометрического размера сосуда V на величину b . Эту величину b , связанную с собственным объёмом молекул, можно считать постоянной для данного количества газа, поэтому объём V в уравнении состояния идеального газа должен быть заменен на $V - b$.

Если учитывать взаимодействие между молекулами, то уравнение Менделеева – Клапейрона изменится. Для одного моля газа V_0

$$PV_0 = RT.$$

1. Поправка на недоступный объём.

Молекула идеального газа может находиться в любой точке сосуда. Молекула реального газа не может находиться вблизи остальных молекул. Поэтому если обозначить объём всех молекул b , то для реального газа

$$P(V_0 - b) = RT.$$

Молекуле доступен объём $(V_0 - b)$;

b – недоступный объём,

$$b = 3N \frac{1}{6} \pi d^3.$$

2. Поправка на влияние межмолекулярных сил притяжения (внутреннее давление).

Для идеального газа давление пропорционально концентрации молекул n в слое, непосредственно прилегающем к стенкам сосуда. В реальном газе существуют силы взаимодействия между молекулами (друг с другом) и $P \sim n^2$, а значит, $P \sim \frac{1}{V^2}$.

$$n = \frac{N}{V},$$

тогда дополнительное давление будет пропорционально

$$P_{\text{доп}} \rightarrow \frac{a}{V^2},$$

где a – постоянная, зависящая от сорта молекул.

В идеальном газе давление пропорционально концентрации

$$P \rightarrow n \rightarrow \frac{N}{V} \text{ — концентрация молекул в слое у стенки.}$$

Вследствие притяжения это давление уменьшается на P' .

Эта сила притяжения пропорциональна концентрации молекул в обоих слоях (слой у стенки и ближайший слой)

$$P' \sim \frac{N}{V} \frac{N}{V}.$$

Вводя коэффициент пропорциональности, запишем

$$P' = \alpha \frac{N^2}{V^2} = \frac{a}{V^2},$$

$$\alpha N^2 = a.$$

Тогда

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - P',$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}.$$

Получим уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

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

где V – объём одного моля газа.

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближённо.

Реальные газы с уменьшением плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу, уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Менделеева – Клапейрона.

Если раскрыть скобки в уравнении Ван-дер-Ваальса и привести его к общему знаменателю, то получится кубическое уравнение относительно V .

Это уравнение имеет три решения, причём в зависимости от P и T либо все три решения являются вещественными, либо одно решение – вещественным, а два – комплексными.

Объём можно определить только вещественным числом.

3. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая температура

Изотермы, полученные из уравнения Ван-дер-Ваальса, представлены на рис. 3.4.

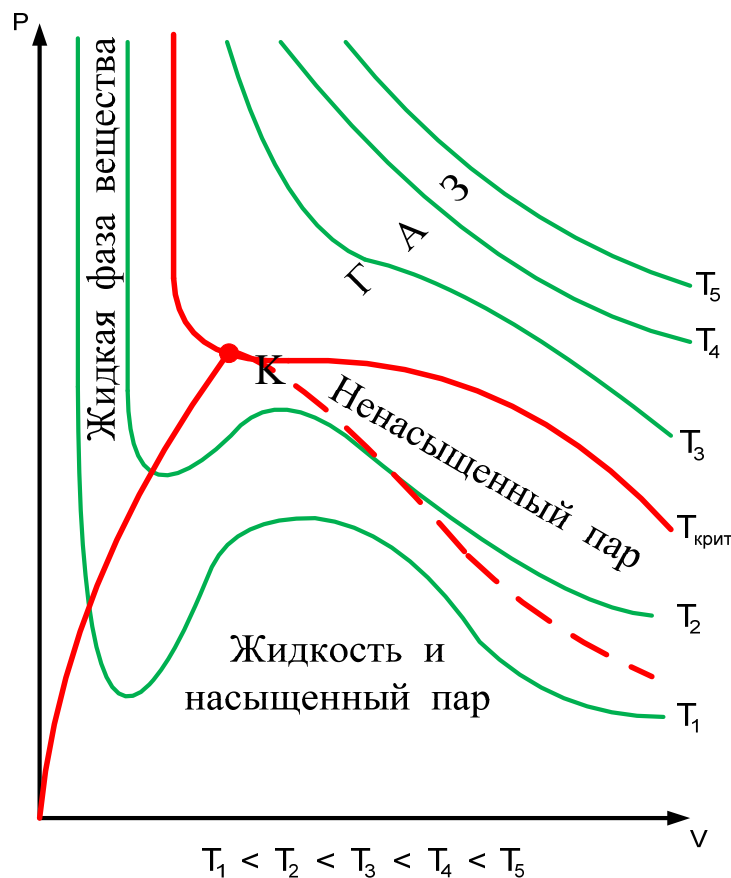


Рис. 3.4

Для получения высокой точности расчётов необходимо a и b брать не постоянными для каждого газа, а зависящими от температуры и плотности.

Приведя все члены к общему знаменателю, мы получим уравнение относительно трёх объёмов (значит, три корня): $V_1; V_2; V_3$ (рис. 3.5).

При температуре T_1 все три решения вещественны: $V_1; V_2; V_3$. С повышением T различие между тремя вещественными решениями уменьшается. При некоторой критической температуре T_k при любом P вещественно будет только одно решение. Это критическая температура, и K – точка перегиба в критической изотерме. В ней $P_k; V_k; T_k$ – критические величины.

При критической температуре исчезают различия в физических свойствах жидкости и газа (для каждого газа своя K).

Понятие критической температуры впервые было введено Д. И. Менделеевым. Он назвал её температурой абсолютного кипения жидкости – такой температурой, при которой исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар независимо от P и V .

При таких температурах охлаждение не может быть осуществлено никаким сжатием. Выше критической изотермы вещество может находиться только в газообразном состоянии.

4. Метастабильные состояния вещества

На изотермах Ван-дер-Ваальса при $T < T_{кр}$ имеются области с впадинами и горками. В этих областях вещество не может быть однородным и расслаивается на две фазы. Фаза вещества – это определённое агрегатное состояние вещества: жидкое, твёрдое, газообразное. Переход вещества из одной фазы в другую называется фазовым переходом.

На рис. 3.5 представлена одна из изотерм с двумя «горбами». При попытках экспериментально воспроизвести изотерму реального газа в зоне «горбов» на экспериментальной изотерме получается прямолинейный участок (1 – 4) (рис. 3.5).

Уравнение Ван-дер-Ваальса слишком грубо, чтобы достоверно описать свойства двухфазной системы:

участки 1 – 2, 3 – 4 – метастабильные двухфазные состояния (они существуют ограниченное время, это состояния с ограниченной устойчивостью);

участок 1 – 2 – перегретая жидкость;

участок 3 – 4 – перенасыщенный пар;

участок 1 – 4 – смесь пара и жидкости;

V_1 – состояние жидкости;

V_2 – абсолютно неустойчивые состояния, которые можно реализовать на короткий промежуток времени;

V_3 – состояние газа.

В критической точке K фазы 1 и 4 сливаются и нет участка расщепления фаз.

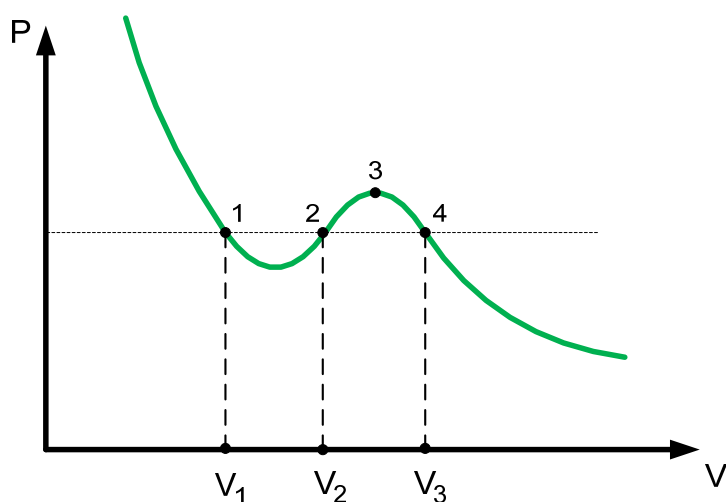


Рис. 3.5

Несмотря на сложность ситуации, эти состояния можно реализовать.

Например, перенасыщенный пар является рабочим веществом в камере Вильсона – это устройство является старейшим следовым регистратором заряженных частиц (1912 г.). Нейтральный газ – гелий, к нему добавляют пары воды в смеси с парами спирта. Резким сбросом давления создаётся состояние перенасыщенного пара. Пролетающие космические частицы становятся центрами конденсации, и капельки тумана выстраиваются вдоль треков этих частиц. Камера помещается в сильном магнитном поле, и по направлению отклонения частиц фиксируют знак их заряда.

Перегретая жидкость – рабочее вещество в пузырьковой камере. В пузырьковой камере трек заряженной частицы образуется пузырьками пара, конденсирующимися при пролёте частиц. Запускается пузырьковая камера резким сбросом давления, переводящим жидкость (жидкий водород) в метастабильное перегретое состояние.

Пузырьковая камера имеет эффективный объём больше, чем камера Вильсона, так как жидкость плотнее газа, и она используется для регистрации частиц высокой энергии.

5. Тройная точка

Тройная точка – точка на плоскости P, t °С, в которой возможно равновесие трёх фаз однокомпонентного вещества.

Например, система лёд, воздух и пар (рис. 3.6) может находиться в равновесии при $P = 6 \cdot 10^{-3}$ бар и $t = 0,01$ °С

$$\left(\begin{array}{l} 1 \text{ атм} \approx 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot 1,013 \\ 1 \text{ мм рт. ст.} \approx 1,33 \cdot 10^2 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \end{array} \right).$$

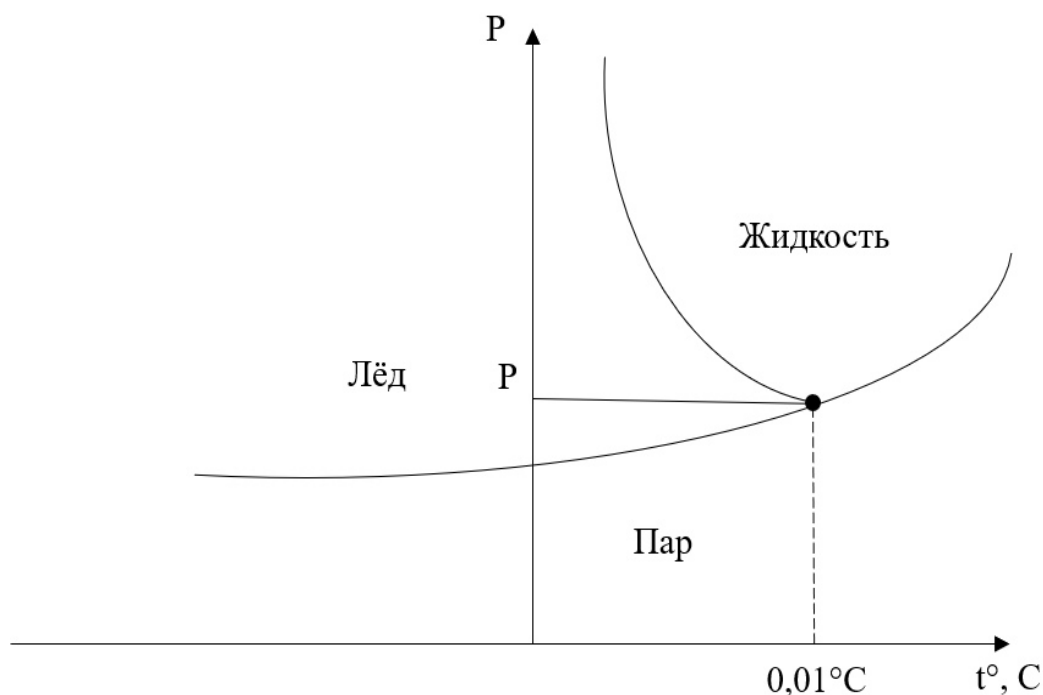


Рис. 3.6

В точке, находящейся на графике: $t = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$, $P = 6 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

Тройная точка равновесия (рис. 3.6) трёх агрегатных состояний – газ, жидкость, твёрдое тело – существует у всех веществ, за исключением гелия. Гелий остаётся жидким даже при 0 К после своего сжижения. В этом проявляются квантовые свойства вещества. Только при повышении давления до 25 бар происходит кристаллизация гелия.

В координатах P и T график имеет следующий вид (рис. 3.7).

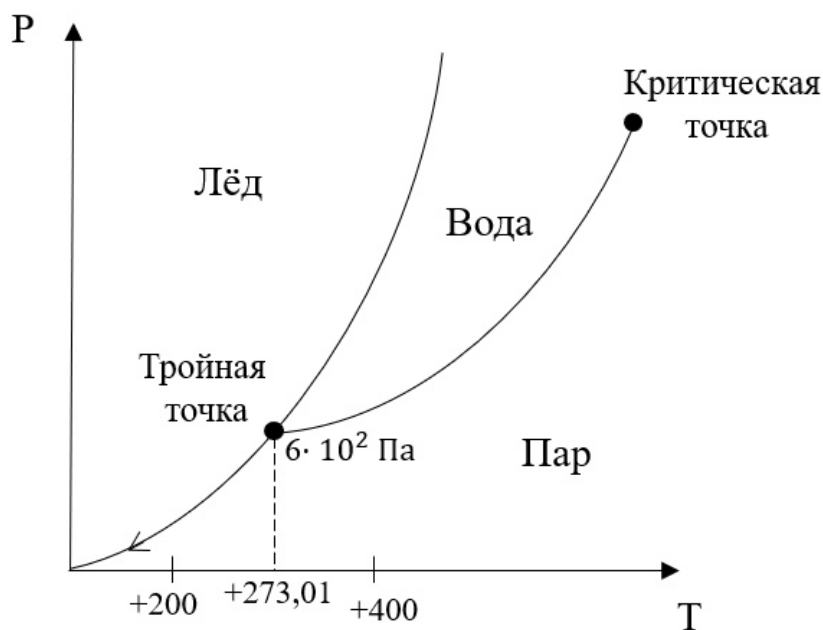


Рис. 3.7

Если $T > T_{\text{кр.т}}$ (для воды $T > 647,3 \text{ К}$), то сжатие газа $P \uparrow$ не приведёт к получению жидкости.

Тройная точка соответствует критическому состоянию, и все три корня совпадают.

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Реальные газы»

Критическое состояние эфира

Оборудование: проекционный аппарат, прибор для демонстрации критического состояния эфира (рис. 3.8).

Порядок проведения опыта. Прибор закрепляют в универсальном штативе и располагают между конденсором и объективом проекционного аппарата. Ампулы проецируют на экран, чтобы был отчетливо виден мениск эфира, и зажигают газовую горелку. По мере нагревания прибора становится заметным небольшой подъем мениска, некоторое расширение газообразного состояния в верхней части ампулы над эфиром и значительное «просветление» нижней части ампулы, занятой эфиром (плотность паров увеличивается, а плотность жидкости уменьшается). Поверхностное натяжение эфира уменьшается, и кривизна мениска заметно выравнивается. Далее мениск подни-

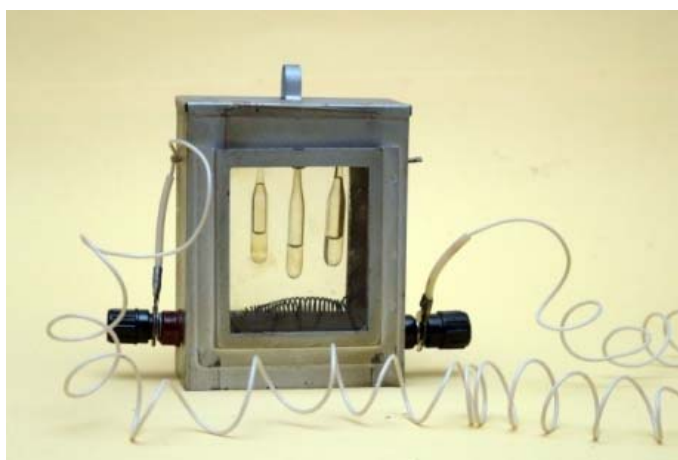


Рис. 3.8

мается приблизительно до половины ампулы, становится расплывчатым. При критической температуре и выше вся ампула оказывается заполненной однородным веществом. После этого нагревание прекращают и наблюдают на экране обратный процесс. Прибору дают возможность постепенно охла-

диться и обращают внимание на то, как в ампуле появляются и становятся хорошо заметными многочисленные вихреобразные образования. В это время температура близка к критической, а при критической температуре эфир становится перенасыщенным паром, и как только в нём возникнут центры конденсации, вся ампула внезапно заполняется туманом. Затем она быстро становится опять прозрачной и на экране появляется образовавшаяся жидкость с резко выраженным мениском, разделяющим газообразную и жидкую фазы.

Лекционные демонстрации по разделу «Реальные газы», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и

термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите формулу уравнения состояния реального газа и поясните поправки на недостающий объём и избыточное давление.
2. Опишите двухфазовое состояние «перенасыщенный пар» и его применение.
3. Опишите двухфазовое состояние «перегретая жидкость» и его применение.
4. Тройная точка для воды – опишите и нарисуйте график.
5. Что такое реальный газ?
6. Какая температура называется критической?
7. Напишите выражение для внутренней энергии ван-дер-ваальсовского газа.

Лекция № 4
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

План

1. Фазовые переходы I рода.
2. Фазовые переходы II рода.
3. Тройная точка, точка равновесия фаз.
4. Внутренняя энергия реального газа.
5. Эффект Джоуля – Томпсона.
6. Сжижение газов. Опыты с жидким кислородом.

1. Фазовые переходы I рода

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 счёт другой).

Фазовыми превращениями называются такие процессы, в результате которых свойства вещества меняются скачком. Фазовые превращения бывают двух типов.

Фазовым переходом I рода называется процесс, при котором плотность тела изменяется скачком. При этом поглощается или выделяется теплота. Виды фазовых превращений I рода:

Испарение	↔	Конденсация
Плавление	↔	Кристаллизация
Возгонка	↔	Сублимация

Существуют следующие фазы: жидкая, твёрдая, газообразная, плазма. Причём твёрдое состояние вещества – это только кристаллическое состояние. Аморфные твёрдые тела – это жидкости с аномально высокой вязкостью. При всех агрегатных превращениях выделяется или поглощается энергия. Например, 1 кг воды при переходе в пар поглощает $2,3 \cdot 10^6$ Дж энергии.

2. Фазовые переходы II рода

Фазовый переход II рода – процесс, в результате которого скачком изменяется зависимость свойств тела от температуры и давления. Плотность не изменяется, энергия не выделяется и не поглощается. Такие переходы наблюдаются при температурах, близких к абсолютному нулю (-273 K).

Сверхтекучесть

Например, переход гелия в сверхтекучее состояние происходит при $T > 2,2\text{ K}$ (гелий – обыкновенная вязкая жидкость).

При $T = 2,2\text{ K}$ и $P = 38,8\text{ мм рт. ст.}$ – вязкость гелия изменяется скачком \downarrow до 0.

Гелий при низких температурах $T \rightarrow 0\text{ }^\circ\text{C}$ становится сверхтекучим (сверхтекучесть это отсутствие трения при взаимодействии со стенками сосуда – квантовая жидкость). Открыл это явление в 1938 г. Пётр Леонидович Капица. В 1941 г. Лев Давидович Ландау объяснил физику явления сверхтекучести (квантовой жидкости).

С микроскопической точки зрения появление сверхтекучести связано с переходом при $T < T_k$ значительного числа атомов в состояние с нулевым импульсом относительно друг друга. Это явление описывается статистикой Бозе – Эйнштейна и квантовомеханической волной – когерентным движением макроскопического числа частиц с одной и той же фазой, при этом возникает двухжидкостная среда: сверхтекучая и обыкновенная. Сверхтекучая компонента движется потенциально (потенциальное течение – безвихревое, без сопротивления со стороны обтекаемых предметов).

Сверхтекучесть проявляется в эффекте «ползущей плёнки»: жидкий гелий наливают в два сосуда, разделённые перегородкой, и со временем уровни жидкостей сравниваются. Гелий перетекает по очень тонкой плёнке в несколько сотен ангстрем, при этом скорость перетекания составляет десятки см/с.

Сверхпроводимость

Сверхпроводимость проводников позволяет передавать электроэнергию по проводам без потерь, т. е. можно возбудить незатухающий ток. Сверхпроводимость была открыта Х. Камерлинг-Оннесом в

1911 г. С приближением температуры к абсолютному нулю сопротивление некоторых проводников падает до нуля.

Сверхпроводящий ток создаётся двумя электронами с противоположными спинами – куперовской парой, заряд которой равен $2e$. Вследствие противоположных спинов электронов происходит компенсация их магнитных полей и движение такой пары электронов под действием приложенной к проводнику разности потенциалов будет происходить без взаимодействий с узлами кристаллической решётки проводника, т. е. без потерь энергии. Пары обладают нулевыми значениями спина и подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна. Получается, что потенциальное течение тока – это сверхтекучесть электронной жидкости.

При понижении температуры возникают полиморфные превращения: скачком меняются свойства симметрии кристаллической структуры.

3. Тройная точка, точка равновесия фаз

Все три фазы любого вещества (твёрдая, жидкая, газообразная) встречаются в одной точке при определённых давлениях и температурах, которым на диаграмме P, T соответствует тройная точка (рис. 4.1) – точка равновесия трёх фаз вещества.

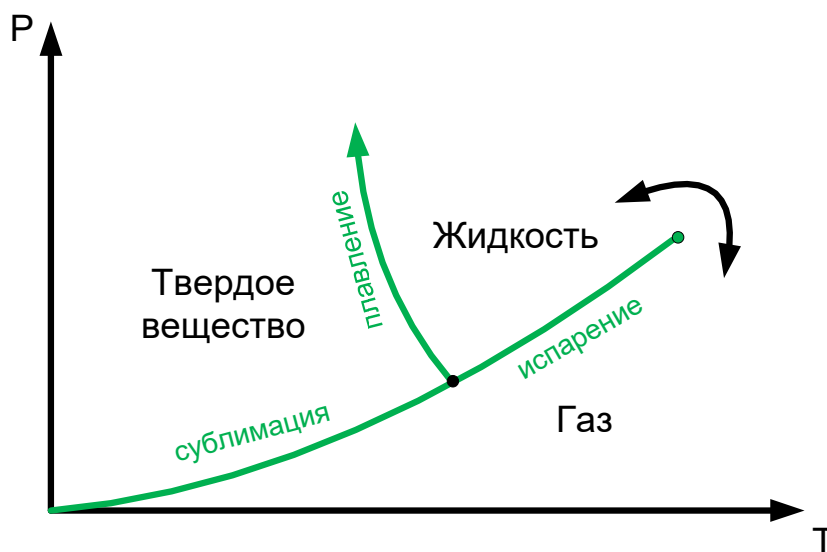


Рис. 4.1

В однокомпонентном веществе только кривая испарения – конденсации имеет конец (критическую точку).

В тройной точке сходятся три кривые равновесия фаз. Кривая испарения определяет условия равновесия между жидкой и газообразной фазами; кривая плавления – условия равновесия между твёрдой и жидкой фазами; кривая сублимации – условия равновесия между твёрдой и газообразной фазами.

Диаграмма определяет условия равновесия, при которых вещество может находиться в одной фазе очень долго при отсутствии изменения внешних условий.

Тройная точка – условие равновесия трёх фаз. Кривая испарения заканчивается в критической точке K . Возможен процесс в обход точки K . Переход из жидкого состояния в газообразное осуществляется непрерывно через последовательность однородных состояний.

Тройная точка для воды показана на рис. 4.2.

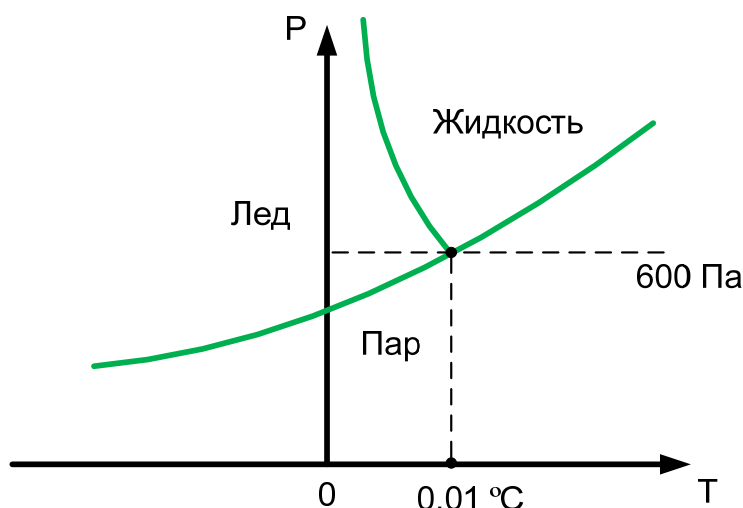


Рис. 4.2

4. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия U должна включать кроме кинетической энергии молекул потенциальную энергию их взаимодействия.

Работа, совершаемая при расширении газа, равна приращению потенциальной энергии взаимодействия молекул $dA = dE_p$.

Силы взаимного притяжения учтены поправкой в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\frac{a}{V_{\mu}^2} = p,$$

где V_{μ} – объем моля газа.

Тогда

$$dA = \left(\frac{a}{V_{\mu}^2} \right) dV_{\mu} = dE_p,$$

$$E_p = \int \frac{a}{V_{\mu}^2} dV_{\mu} = -\frac{a}{V_{\mu}} + \text{const.}$$

Для реального газа

$$U = C_V T,$$

где C_V – молярная теплоёмкость газа при постоянном объёме.

Внутренняя энергия реального газа зависит от температуры

$$U_{\mu} = f(T) - \frac{a}{V_{\mu}}.$$

При $V \rightarrow \infty$ это выражение стремится к $U_{\mu} = C_V T$.

Итак, внутренняя энергия моля реального ван-дер-ваальсовского газа будет равна

$$U_{\mu} = C_V T - \frac{a}{V_{\mu}}.$$

5. Эффект Джоуля – Томсона

Эффект Джоуля – Томсона соответствует условиям, близким к адиабатам. В трубе (рис. 4.3) движется поршень и имеется дроссель. Дроссель – это пористое состояние вещества. Движение поршня сжимает газ между поршнем и дросселем, при этом в промежутке между ними растут давление и температура. При прохождении газа через дроссель происходит падение давления за дросселем и снижение температуры

$$P_1 > P_2.$$

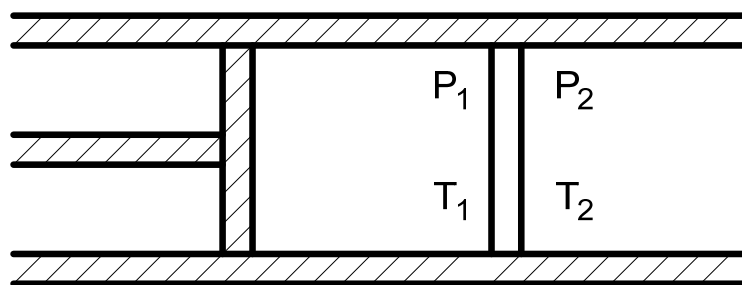


Рис. 4.3

В опыте Джоуля – Томсона измерялась температура в двух состояниях газа: до дросселя (мелкопористая пробка) и за ним.

Вследствие значительного трения в дросселе возникает перепад давления

$$\Delta P = P_1 - P_2.$$

Возникает и перепад температур

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

Если $T_2 < T_1$ – имеем положительный эффект Джоуля – Томсона, если $T_1 > T_2$ – имеем отрицательный эффект Джоуля – Томсона.

Согласно МКТ эффект Джоуля – Томсона свидетельствует о наличии в газе межмолекулярных сил взаимодействия. При взаимном притяжении U внутренней энергией газа включается как потенциальная, так и кинетическая энергия. При расширении газа потенциальная энергия повышается, а кинетическая понижается. В результате замедления теплового движения молекул температура расширяющегося газа понижается.

До дросселя объём V_1 , работа продавливания равна $P_1 V_1$; за дросселем объём V_2 , работа равна $P_2 V_2$.

Проделанная над газом работа $A = P_1 V_1 - P_2 V_2$; в адиабатических условиях работа идёт на изменение внутренней энергии

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2,$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 = h.$$

где h – энтальпия газа, которая сохраняется при адиабатическом дросселировании.

Знак эффекта определяется соотношением между работой газа и работой внешних сил. Эффект Джоуля – Томсона применяется при сжижении газов, т. е. при задачах значительного снижения температур.

6. Сжижение газов. Опыты с жидким кислородом

Сжижение газов

Для сжижения газов используется машина Линде (рис. 4.4).

Компрессор засасывает атмосферный воздух и сжимает его до давления $P = 200$ атм. Происходит практически адиабатное сжатие воздуха. Далее при прохождении через змеевик происходит снижение температуры газа. Змеевик очень холодный, так как он охлаждается проточной водой. Сжатый воздух поступает в резервуар большого объёма и низкого давления, проходя через узкий кран – дроссель. Роль дросселя – ещё больше снизить температуру газа (эффект Джоуля – Томсона).

В резервуаре низкого давления происходит снижение давления с $P_1 = 200$ атм до $P_2 = 1$ атм.

В результате действия эффекта Джоуля – Томсона в резервуаре большого объёма газ расширяется, потенциальная энергия \uparrow , а кинетическая энергия $\downarrow \rightarrow T \downarrow$.

Исходный объём газа несколько раз прогоняют по этому замкнутому циклу. Через 6 – 8 часов работы машины Линде температура газа падает $T \downarrow$ так, что 5 – 8 % всего объёма газа переходит в жидкую фазу.

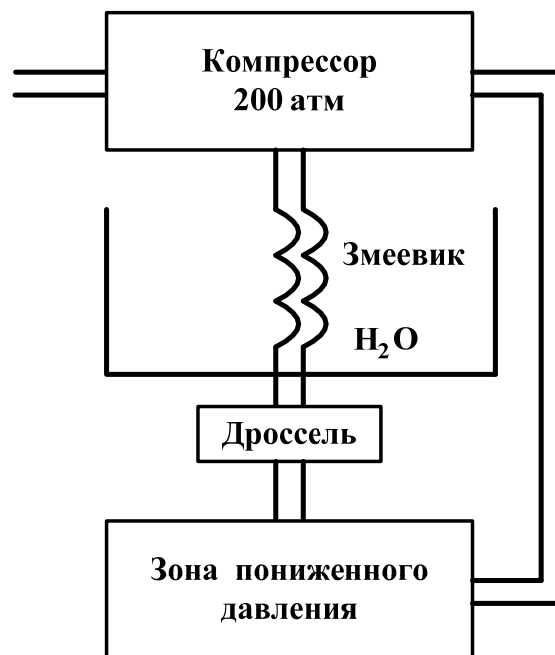


Рис. 4.4

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Фазовые переходы»

Опыты с жидким кислородом

Внешний вид

Жидкий кислород получают из жидкого воздуха путём испарения (вначале испаряется азот); его хранят в сосудах Дьюара, использующих вакуумную теплоизоляцию (между стенками сосуда создаётся пониженное давление 0,1 – 0,6 Па). Жидкий кислород высокоактивен: при его взаимодействии с веществом выделяется большое количество теплоты (вещества горят). Внешне он представляет собой голубоватую жидкость. На открытом воздухе идёт бурный процесс парообразования (газообразный кислород). Температура жидкой фазы кислорода 90 К (–183 °С), давление 0,1 Па. При испарении на стакане, в который наливают кислород, образуются кристаллы твёрдого кислорода температурой 54,3 К (–218,7 °С).

Оборудование: жидкий кислород в сосуде Дьюара (рис. 4.5), кварцевый стакан, пылесос.

Порядок проведения опыта. Кислород представляет собой голубую жидкость. Для демонстрации цвета кислорода его наливают в кварцевый или тонкостенный стеклянный стакан. Наблюдение цвета затруднено сильным образованием тумана. Этот туман можно легко сдувать струёй пылесоса. Удельный вес кислорода больше, чем у воды. Налитый в плоскую кювету с водой жидкий кислород образует большие капли, которые тонут в воде. При испарении этих капель образуются пары, что приводит к непрерывному движению капель вверх и вниз. При этой демонстрации также необходимо сдувать пылесосом туман. В результате поверхностного натяжения жидкий кислород, налитый непосредственно на поверхность стола, образует круглые капли, которые интенсивно движутся на газовой подушке, возникающей при испарении капель в точке контакта со столом.



Рис. 4.5

Механические опыты

Оборудование: жидкий кислород в сосуде Дьюара, свинцовый колокольчик, резиновая трубка, резиновый мячик.

Порядок проведения опыта. Свинцовый колокольчик, замороженный в кислороде, начинает звенеть вследствие повышения у свинца упругости (модуля Юнга).

Охлаждённая в кислороде резиновая трубка становится жёсткой и хрупкой. Замороженной трубкой можно постучать по столу, а затем разбить её ударом молотка.

Резиновый мячик хорошо отскакивает от стены, а замороженный мячик разбивается о стену. Хлопок при разбивании возникает потому, что при замораживании мячика давление воздуха в нём понижается приблизительно в три раза.

Опыты на фазовые переходы второго рода

Изменение упругих свойств веществ и модуля Юнга. Резиновая трубка и резиновый мячик при нормальных условиях упругие, пластичные; при погружении в жидкий кислород они становятся хрупкими и легко разбиваются. Колокольчик из свинца при нормальных условиях не звенит. При опускании его в жидкий кислород меняется модуль Юнга и он звенит хорошо.

Явление флуоресценции было обнаружено впервые на минерале флуорит. Опыт осуществляют с яичной скорлупой и парафином. При погружении в жидкий кислород и облучении ультрафиолетом в темноте возникает свечение яичной скорлупы и парафина. При низких температурах в этих веществах при дополнительном облучении ультрафиолетом возникают квантовые переходы в атомах электронов с низких орбит на более высокие орбиты (возникает эффект накачки, как в лазерах). При отключении облучателя возникает свечение, вызванное обратным переходом электронов с высоких орбит на более низкие – флуоресценция.

При этих опытах удельный вес веществ не меняется, а свойства меняются сильно.

Химические опыты

Оборудование: жидкий кислород в сосуде Дьюара, кварцевый стакан, деревянная лучинка, стальная и медная проволоки, деревянный кубик.

Порядок проведения опыта. Берут стальную проволоку диаметром 0,5 мм. На конец проволоки насаживают небольшой деревянный кубик и поджигают его. При опускании этого конца проволоки в пары кислорода сначала ярко горит дерево, а затем вспыхивает и проволока. Горят только те металлы, у которых температура вспышки ниже температуры плавления. Медь и латунь в кислороде не горят, поэтому баллоны для хранения кислорода выполняются из медных сплавов. Медным сделан и сосуд Дьюара. Следует продемонстрировать, что горят лишь те металлы, температура которых выше температуры их плавления. Хлопчатобумажная вата, пропитанная кислородом, при поднесении длинной тлеющей лучины взрывается. Взрывать вату удобнее спиралькой, нагретой электрическим током.

Жидкий воздух используется в высотных самолётах для получения газообразного; для получения жидкой фазы других газов; в пиротехнике.

Лекционные демонстрации по разделу «Фазовые переходы», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВЛГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое фазы вещества?
2. Что такое фазовые переходы I рода и каковы их особенности?
3. Поясните основные свойства фазовых переходов II рода.
4. Что такое сверхпроводимость?
5. Что такое свехтекучесть?
6. Напишите формулу внутренней энергии реального газа.
7. Опишите эффект Джоуля – Томсона.
8. Опишите свойства жидкого воздуха (кислорода).
9. Опишите химические опыты с жидким кислородом.
10. Опишите механические опыты с жидким кислородом.
11. Опишите опыты с жидким кислородом, демонстрирующие фазовые переходы II рода.

Лекция № 5
ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

План

1. Характеристика жидкого состояния.
2. Ближний порядок (текучесть, несжимаемость, квазикристалличность, потенциальная энергия молекул).
3. Поверхностное натяжение.
4. Давление под искривлённой поверхностью.
5. Смачивание.
6. Капиллярные явления.

1. Характеристика жидкого состояния

Жидкость – агрегатное состояние вещества, промежуточное между твёрдым и газообразным. Жидкостям присуще свойство твёрдых тел сохранять свой объём, они образуют поверхность, имеют прозрачность, обладают прочностью на разрыв. Жидкостям присущи и свойства газов: они принимают форму сосуда, непрерывно переходят в газ без скачка. Ряд особенностей свойствен только жидкости: текучесть, несжимаемость.

Исследования жидкостей при помощи рентгеновских лучей показали, что их внутреннее строение имеет много общего со строением твёрдых тел. «Элементарные кристаллы», которые непрерывно образуются и разрушаются внутри жидкости, имеют весьма малые размеры и перемещаются по объёму жидкости.

2. Ближний порядок (текучесть, несжимаемость, квазикристалличность, потенциальная энергия молекул)

В расположении частиц жидкости наблюдается ближний порядок. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближних частиц упорядоченно. В кристаллах наблюдается дальний порядок. Структура жидкостей квазикристаллическая.

В жидкостях с удлинёнными молекулами (например, в растворе сахара спиралевидная форма молекул) наблюдается одинаковая ориентация молекул в значительном объёме, чем обусловлена анизотропия оптических свойств (изменение оптических свойств в зависимости от различного направления в молекуле) – это жидкие кристаллы.

Теория жидкости до конца не разработана. Согласно Я. И. Френкелю, тепловое движение молекул в жидкости следующее: каждая молекула в течение определённого момента времени колеблется относительно положения равновесия. Молекулы скачком перемещаются в новое положение на расстояние порядка размеров самой молекулы («оседлый и кочевой образ жизни»). С повышением температуры подвижность возрастает, а вязкость снижается. Существуют аморфные твёрдые тела, в расположении молекул которых также наблюдается ближний порядок – это жидкости с аномально большой вязкостью: смолы, битумы, стеарин.

В жидкостях средней кинетической энергии теплового движения молекул недостаточно для того, чтобы преодолеть сцепление. Благодаря этому жидкость имеет определённый объём.

Потенциальная энергия молекул в жидкости представляет собой сумму потенциальных кривых отдельных молекул.

Каждая молекула пребывает в потенциальной яме ΔE_p вблизи своего положения равновесия. Изменение потенциальной энергии молекул имеет волнообразный характер, а $\Delta E_p > \frac{1}{2}kT$, но ненамного.

Поэтому кинетической энергии молекул иногда хватает, чтобы она выскочила и заняла следующее место. Указанный характер движения объясняет медленность диффузии в жидкости и большую вязкость жидкостей по сравнению с газами.

3. Поверхностное натяжение

Потенциальная энергия молекулы внутри жидкости меньше, чем вне жидкости. Поверхностный слой находится в иных условиях. Для перевода молекул на поверхность надо преодолеть некоторый потенциальный барьер. Средней энергии теплового движения молекул недостаточно, поэтому объём жидкости сохраняется (рис. 5.1).

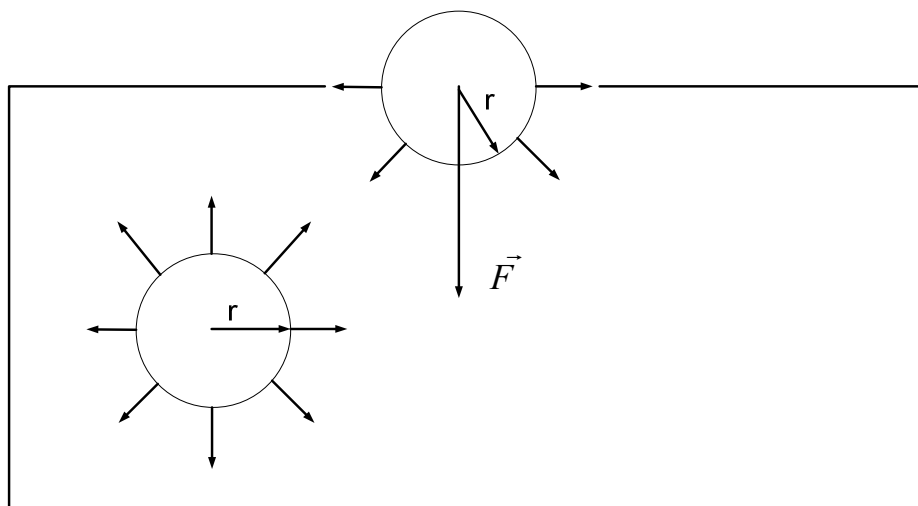


Рис. 5.1

На рисунке буквой r обозначен радиус молекулярного действия (сфера молекулярного действия).

Результирующая сила, действующая на молекулы внутри жидкости, равна нулю. На поверхности жидкости – газ (его действием можно пренебречь), и результирующая сила, действующая на молекулы на поверхности, уменьшается. На весь слой, лежащий у поверхности жидкости, действуют силы, направленные нормально внутрь жидкости. Поверхностный слой оказывает на жидкость давление (молекулярное давление).

Для воды $P' = 17\,000$ атм (это та самая добавка в уравнении Ван-дер-Ваальса).

Масса жидкости, на которую не действуют внешние силы, должна принять сферическую форму. Из всех геометрических тел сфера имеет при данном объёме наименьшую поверхность. Поверхность жидкости как натянутая плёнка.

Чтобы растянуть плёнку, к её границе надо приложить силу \vec{F} , касательную к поверхности жидкости, называемую силой поверхностного натяжения. Эта сила тем больше, чем больше длина границы плёнки (l)

$$F = \alpha l,$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения.

С ростом температуры T коэффициент поверхностного натяжения α уменьшается. При $T \rightarrow T_{\text{крит}}$ $\alpha \rightarrow 0$. Пусть ΔS – некоторая площадь, ΔA – работа по созданию силы F .

Тогда

$$\Delta A = F\Delta s = \alpha l\Delta s,$$

где $l\Delta s = \Delta S$ – увеличение площади плёнки.

Эта работа идёт на увеличение энергии плёнки, откуда

$$\Delta E = \Delta A = \alpha\Delta S,$$

или энергия поверхностного натяжения

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta S}.$$

Энергия E представляет ту часть внутренней энергии пленки, которая превращается в работу при изотермическом процессе. В термодинамике эту часть энергии называют свободной энергией.

Поверхностное натяжение объясняет образование капель. Силы поверхностного натяжения можно наблюдать на мыльных пузырях и мыльной плёнке

$$\alpha_{\text{плёнки пузыря}} = \frac{\alpha_{\text{воды}}}{2}.$$

Для капли

$$F_{\text{нат}} = 2\alpha l,$$

$$E_{\text{поверхностного натяжения}} = 2\alpha \Delta S.$$

4. Давление под искривлённой поверхностью

Рассмотрим поверхность жидкости, опирающейся на плоский контур (рис. 5.2).

Если поверхность жидкости не плоская, то её стремление к сокращению приведёт к дополнительному давлению по отношению к плоскости жидкости.

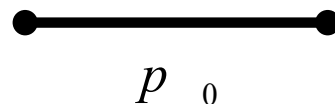


Рис. 5.2

В случае выпуклой поверхности жидкости это давление положительно (рис. 5.3), а в случае вогнутой поверхности – отрицательно (рис. 5.4)

$$\Delta p = f(\alpha, R).$$

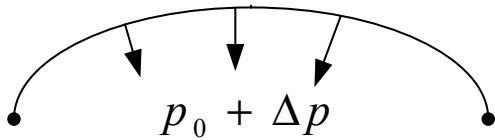


Рис. 5.3

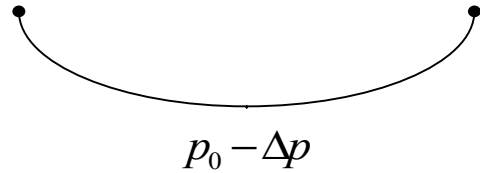


Рис. 5.4

Вычислим Δp для сферической поверхности жидкости (рис. 5.5).

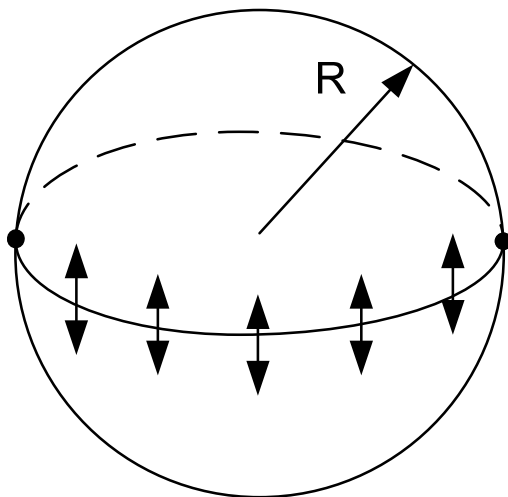


Рис. 5.5

Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются с силой

$$F = \alpha l = 2\pi R\alpha,$$

$$S = \pi R^2.$$

Эта сила прижимает оба полушария по поверхности, и она обуславливает дополнительное давление

$$\Delta p = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}.$$

Кривизна поверхности

$$H = \frac{1}{R}.$$

В геометрии доказано, что полусумма обратных радиусов кривизны любой пары взаимно перпендикулярных сечений имеет одно и то же значение H

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Для сферы $R_1 = R_2 = R$

$$\Delta p = 2H\alpha.$$

Лаплас доказал, что формула справедлива для поверхности любой формы, если под H подразумевается средняя кривизна поверхности в той точке, под которой определяется дополнительное давление.

Средняя кривизна равна

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Тогда

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Формула Лапласа (лапласово давление) имеет вид

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

Добавочное давление, которое иногда называют капиллярным давлением, изменяет уровень жидкости в узких трубках (капиллярах).

Плавание небольших тел на поверхности жидкости объясняется лапласовым давлением.

5. Смачивание

При наблюдении явлений на границе жидкость – твёрдое тело нужно рассматривать суммарную поверхностную энергию двух веществ (рис. 5.6).

Если граничат три вещества: жидкое, твёрдое и газообразное, то вся конфигурация соответствует минимуму суммарной энергии (поверхностной энергии в поле сил тяжести).

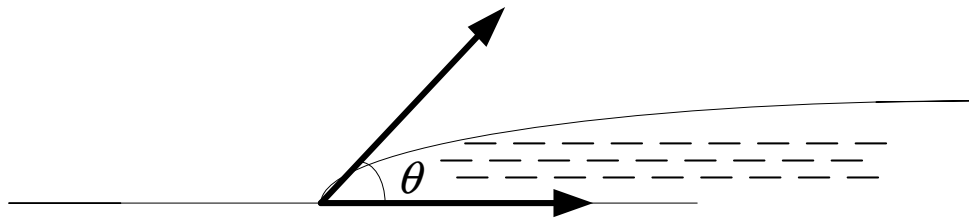


Рис. 5.6

Угол между поверхностью твёрдого тела и касательной к жидкости θ – краевой угол.

Если $\theta < \pi / 2$, то жидкость смачивает тело (см. рис. 5.6).

Если $\theta > \pi / 2$, то жидкость не смачивает тело.

При $\theta = 0$ наблюдается полное смачивание.

При $\theta = \pi$ наблюдается полное несмачивание.

Несмачивание может приводить к любопытным явлениям: например, иголка в жире не тонет. Аналогично если покрыть решето парафином, в нём можно носить воду (при условии, что воды немного).

6. Капиллярные явления

Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке – капилляре – искривлённой оказывается поверхность.

Жидкость смачивает поверхность: на рис. 5.7, а избыточное давление направлено вверх $\uparrow \Delta p$ и результирующее давление равно

$$p = p_0 - \Delta p.$$

Если жидкость не смачивает поверхность: на рис. 5.7, б избыточное давление направлено вниз $\downarrow \Delta p$ и результирующее давление равно

$$p = p_0 + \Delta p.$$

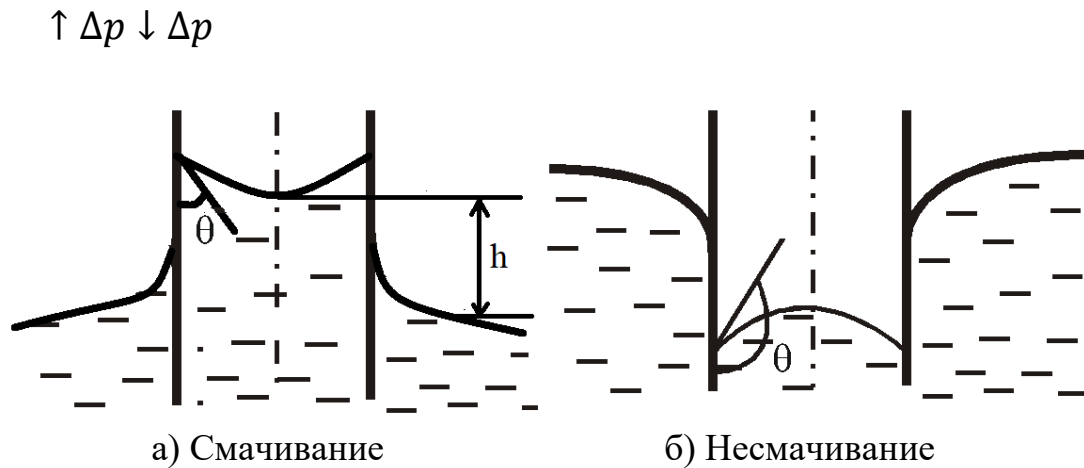


Рис. 5.7

Если поверхность жидкости искривлена, то силы поверхностного натяжения создают дополнительное давление на жидкость

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

Таким образом, суммарное давление равно

$$p = p_0 \pm \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где Δp – капиллярное, лапласово давление.

Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, то при смачивании капилляра уровень жидкости в нём будет выше уровня жидкости в сосуде, при несмачивании – ниже уровня жидкости в сосуде (рис. 5.8).

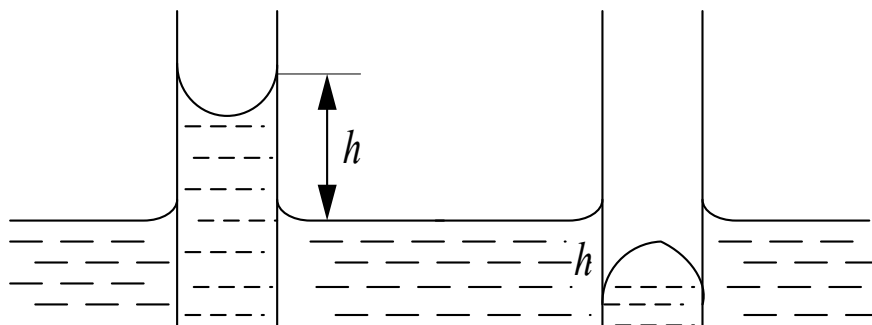


Рис. 5.8

Изменение высоты уровня в узких трубках называется капиллярностью.

Давление, создаваемое столбом жидкости, равно

$$\Delta p = \rho g h = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Если капилляры имеют круглое сечение, то

$$R_1 = R_2 = R \text{ и } r = R \cos \theta,$$

$$R = \frac{r}{\cos \theta},$$

$$\rho g h = \frac{2\alpha}{R},$$

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g r}.$$

Если капилляр мал, то при полном смачивании $\theta = 0$, $R = r$

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r}.$$

Явления капиллярности играют большую роль в природе и практической жизни. Проникновение воды в почву и во всякого рода пористые материалы происходит за счёт капиллярности.

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Жидкости»

Силы поверхностного натяжения

Оборудование: проволочное кольцо с ниткой или волосом, штатив, проекционный фонарь, мыльный раствор.

Порядок проведения опыта. На штативе подвешивают проволочное кольцо с ниткой. Проецируют это кольцо на экран. Затем подносят снизу химический стакан с мыльным раствором так, чтобы всё кольцо погрузилось в раствор. На поверхности кольца получают сплошную мыльную плёнку. Плёнку внутри нитяной петельки прокалывают, тогда образуется правильная окружность. Эти опыты убеж-

дают в наличии поверхностного натяжения. Плёнка во всех случаях принимает минимально возможную площадь поверхности, и силы поверхностного натяжения всегда направлены перпендикулярно любому элементу контура, ограничивающему плёнку.

Лекционные демонстрации по разделу «Жидкости», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику жидкого состояния вещества.
2. За счёт чего возникает сила поверхностного натяжения жидкостей?
3. Поясните отличие потенциальной энергии молекулы в жидкости от потенциальной энергии молекулы на поверхности жидкости.
4. Напишите и поясните формулу Лапласа.
5. Сформулируйте условия смачивания поверхностей жидкостями.
6. В чём заключаются капиллярные явления?
7. От чего зависит высота поднятия жидкости в капилляре?

Лекция № 6 ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

План

1. Физическая кинетика. Неравновесное состояние вещества, необратимые процессы. Время релаксации. Явления переноса.

2. Средняя длина свободного пробега молекул, эффективный диаметр молекул. Эффективное сечение столкновения молекулы.

3. Диффузия в газах. Закон Фика. Уравнение диффузии из молекулярно-кинетических представлений. Диффузия в жидких и твёрдых средах.

4. Теплопроводность в газах. Закон Фурье. Коэффициент теплопроводности. Теплопроводность жидких и твёрдых сред. Уравнение теплопроводности из молекулярно-кинетических представлений.

5. Вязкость, или внутреннее трение. Коэффициент вязкости жидких и твёрдых сред. Уравнение вязкости из молекулярно-кинетических представлений.

1. Физическая кинетика. Неравновесное состояние вещества. Необратимые процессы. Время релаксации. Явления переноса

Раздел физики, изучающий необратимые процессы, называется физической кинетикой, а сами процессы – кинетическими.

При нарушении равновесия система стремится вернуться в равновесное состояние. И этот процесс необратим.

Например, в прозрачную воду падает капля окрашенной жидкости. Со временем краска равномерно распределяется по всему объёму жидкости. Правда существует «внутренний склероз», когда окружающая прозрачная жидкость блокирует инородные молекулы (встречается редко). Время перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называют временем релаксации, а сам процесс – релаксацией.

Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков молекул (*диффузии*), тепла (*теплопроводности*), импульса (*внутреннего трения*), в связи с этим такие процессы носят название явлений переноса.

Понятие теплового равновесия имеет важное значение для самой возможности изучения свойств идеального газа. Решение уравнения движения броуновской частицы в водной среде представлено в виде графика (рис. 6.1). Это зависимость средней кинетической энергии частицы от времени.

На графике буквой τ обозначается время релаксации кинетической энергии частицы к тепловому равновесию (пунктирная линия).

Это эволюция со временем средней кинетической энергии броуновской частицы (ϵ).

В тепловом равновесии величина средней кинетической энергии броуновской частицы $\epsilon_{\text{пред}}$ (пунктирная линия) совпадает со средней кинетической энергией одномерного движения молекулы идеального газа

$$\langle \epsilon_{\text{пред}} \rangle = \frac{kT}{2}$$

и зависит только от температуры, определяемой из опыта.

Хотя время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ к тепловому равновесию зависит от массы и размеров молекул, средняя кинетическая энергия одномерного движения $\langle E_k \rangle_{\text{пред}}$ в этом состоянии не зависит ни от характеристик частиц, ни от параметров начального состояния (v_0). Таким образом, частица газа, подчиняясь законам динамики, попав в газ в результате столкновений, «запутывается» в нём и при тепловом равновесии становится неотъемлемой частью газа.

Таким образом, все частицы газа от первоначального произвольного распределения по начальным кинетическим энергиям приобретают в состоянии теплового равновесия практически одну и ту же кинетическую энергию $\epsilon_{\text{пред}}$.

Главное в тепловом равновесии такого макрообъекта, как идеальный газ, – независимость этого состояния от начальных данных,

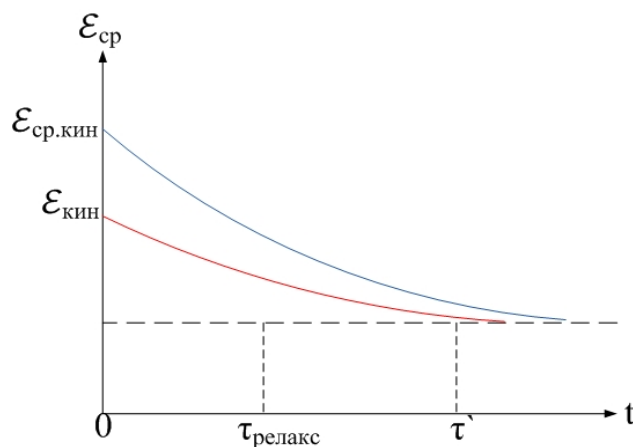


Рис. 6.1

сорта молекул и так далее; необходимы только условия для «хаотизации» их движения.

Процессы установления теплового равновесия в результате силового, энергетического и корпускулярного взаимодействия называются явлениями переноса.

Процесс приближения к тепловому равновесию происходит постепенно, через ряд стадий.

1. Пусть две порции одного и того же газа, каждая из которых находилась в равновесии, соприкасаются. Если значения давления в газах не совпадают, то происходит силовое воздействие одной порции газа на другую. На микроуровне это означает, что молекулы газа, имеющего большее давление, передают при столкновении больший импульс. Происходит передача импульса на микроуровне от одного газа другому газу, что приводит к установлению одинакового давления, и это явление называется вязкостью, или внутренним трением.

2. Однако при этом внутренние энергии двух порций газа могут не совпадать: температуры порций газа различные. В течение определенного времени после установления равновесия давлений из-за хаотического теплового движения молекул имеет место энергетическое воздействие одного газа на другой. На микроуровне это означает, что молекулы «горячего» газа передают энергию молекулам «холодного» газа. Происходит передача внутренней энергии от газа к газу, ведущая к установлению одинаковой температуры, и это явление называется теплопроводностью.

3. Наряду с обменом импульса и внутренней энергией газов за счёт хаотического теплового движения молекул может происходить обмен входящими в газы молекулами разного сорта. Такое корпускулярное воздействие одного газа на другой приводит в конце концов к установлению одинаковых концентраций каждого газа. Происходит передача частиц каждого сорта на микроуровне от одного газа другому, и это явление переноса называется диффузией. Этот процесс происходит наиболее медленно и может продолжаться даже после выравнивания давления и температуры в обеих порциях газа.

Явления переноса обладают следующими важными свойствами:
– проходят самопроизвольно благодаря хаотическому тепловому движению молекул;

– идут в сторону меньшего значения температуры, давления, плотности;

– приводят к состоянию равновесия (температуры, давления, плотности) в объёме смешиваемых газов.

Явление, близкое к явлениям переноса, – конвекция. Например, перемешивание сахара в воде ложкой – это конвекция, а самопроизвольное растворение сахара в воде – это диффузия.

2. Средняя длина свободного пробега молекулы. Эффективный диаметр молекул. Эффективное сечение столкновения молекулы

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Под столкновением молекул подразумевается процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения.

Рассмотрим процесс сближения двух молекул. График взаимной потенциальной энергии двух молекул представлен на рис. 6.2.

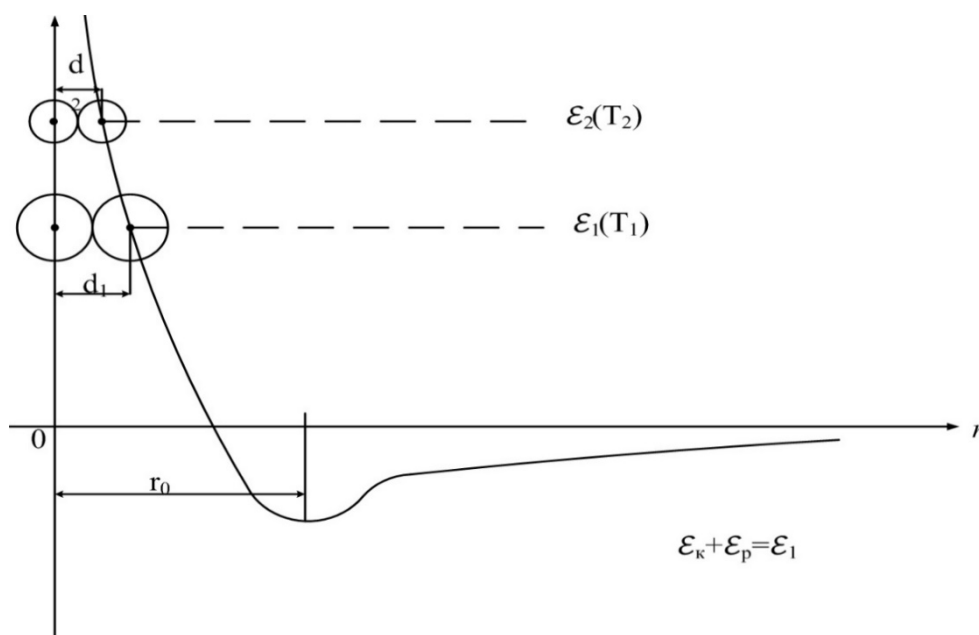


Рис. 6.2

Пусть центр одной из них находится в начале точки O . Центр второй перемещается вдоль r . Вторая молекула летит из бесконечности, имеет начальный запас кинетической энергии $\epsilon_k = \epsilon_1$ и под действием сил притяжения увеличивает скорость. При прохождении че-

рез точку r_0 силы притяжения сменяются силами отталкивания. Молекула теряет скорость. В момент наибольшего сближения молекула останавливается. Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы d .

Система двух частиц замкнутая, и полная энергия (сумма потенциальной и кинетической энергии) должна быть постоянной.

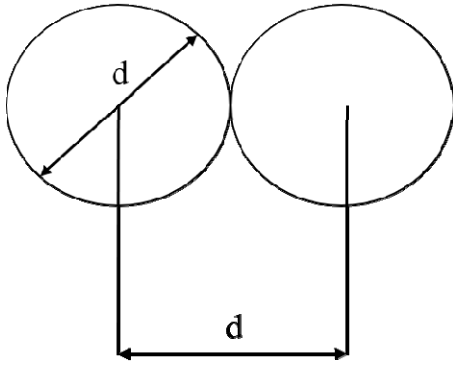


Рис. 6.3

Величина, равная $\sigma = \pi d^2$, – эффективное сечение молекулы. Эффективный диаметр молекулы зависит от энергии, а следовательно, и от температуры (рис. 6.3). С ростом температуры эффективное сечение столкновения γ будет уменьшаться.

За секунду молекула проходит путь $S = \langle v \rangle$. Если за секунду она претерпевает в среднем γ столкновений, то средняя длина свободного пробега будет

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\gamma}.$$

Чтобы подсчитать среднее число столкновений, предположим, что все молекулы, кроме данной, неподвижны на своих местах (рис. 6.4).

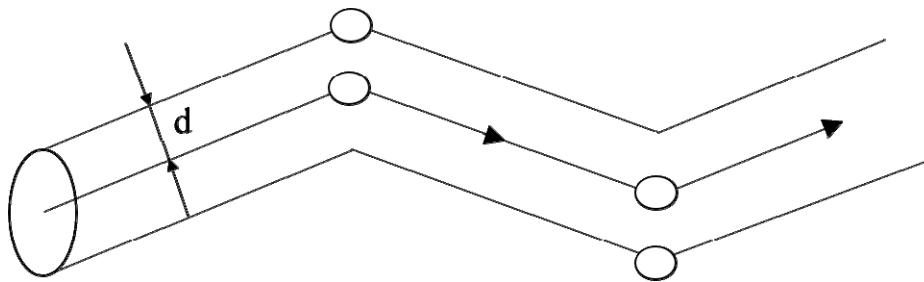


Рис. 6.4

Молекула летит от столкновения до столкновения прямолинейно. Соударение произойдет в том случае, если центр неподвижной

молекулы окажется от прямой центра движущейся молекулы на расстоянии, меньшем эффективного диаметра d .

От столкновения до столкновения за секунду молекула пройдет путь, равный $\langle v \rangle$. Число столкновений молекул равно числу молекул, центры которых попадут внутрь цилиндра радиусом d .

Объём цилиндра (см. рис. 6.4)

$$V = \pi d^2 \langle v \rangle.$$

Умножив его на число молекул в единицу объёма (n), получим среднее число столкновений за секунду

$$\gamma' = \pi d^2 \langle v \rangle n.$$

В действительности все молекулы движутся, вследствие чего число соударений определяется средней скоростью движения молекул по отношению друг к другу, а не относительно стенок цилиндра.

В действительности число соударений в $\sqrt{2}$ раза больше. Соответствующие расчёты показывают, что

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

Это формула Клаузауса – Максвелла.

Тогда

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}.$$

При $T = \text{const}$ n пропорциональна P . Следовательно, $\lambda = \frac{1}{P}$.

$d \downarrow$ при $T \uparrow$, и, следовательно, это приведёт к $\lambda \uparrow$.

Размеры молекул $r \approx 10^{-8}$ см. При нормальных условиях число молекул в единице объёма равно $n_0 \approx 3 \cdot 10^{19}$, а скорость молекул $\langle v \rangle \approx 5 \cdot 10^4$ см/с и число столкновений $\gamma \approx 3 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{с}}$.

При нормальных условиях молекулы испытывают несколько миллиардов столкновений в секунду

$$\gamma = \sqrt{2} \pi (2 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 3 \cdot 10^{19} \cdot 5 \cdot 10^4 \approx 3 \cdot 10^9 \text{ 1/с,}$$

а длина свободного пробега молекул равна

$$\lambda = 5 \cdot 10^4 / 3 \cdot 10^9 \approx 10^{-5} \text{ см.}$$

3. Диффузия в газах. Уравнение диффузии из молекулярно-кинетических представлений. Диффузия в жидких и твёрдых средах

Диффузией называется обусловленное тепловым движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси различных веществ.

Этот процесс наблюдается в жидких, твёрдых и газообразных средах. Рассмотрим это явление в газообразных средах.

Экспериментально установили, что поток массы i -й компоненты вдоль оси X через поверхность S перпендикулярно направлению пространства выглядит следующим образом (Закон Фика, 1885 г.):

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dx} S,$$

где M_i – поток массы, (кг/с); D – коэффициент диффузии (зависит от сорта газа и условий, при котором он находится), м²/с; $\frac{d\rho_i}{dx}$ – градиент плотности i -х молекул.

Знак «минус» обусловлен тем, что поток направлен в сторону убывания парциальной (ρ_i) плотности газа (плотности конкретного вида молекул).

Диффузия в газах

Длина свободного пробега молекул в газах

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

Средняя скорость молекул

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m}}$$

Коэффициент диффузии в газах

$$D_r \sim \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

Так как $n = \frac{p}{kT}$, то получим

$$D_r \sim \frac{T^{3/2}}{p\sigma}.$$

Коэффициент диффузии в газах является функцией температуры и давления

$$D_r = f(T; p).$$

Итак, для газов

$$D_r = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle.$$

Коэффициент диффузии для газов имеет значение

$$D_r \approx 10^{-5} \div 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Диффузия в жидкостях

Диффузия в газах происходит быстрее, чем в жидкостях, например, диффузия сахара в воде

$$D_c = 0,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Коэффициент диффузии для жидкости

$$D_{\text{ж}} = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

где η – коэффициент динамической вязкости.

Диффузия в жидкостях пропорциональна температуре (T).

Диффузия в жидкостях осуществляется переносом молекул из одного устойчивого положения в другое. Среднее перемещение не превышает межмолекулярного расстояния $\sim 10^{-8}$ см. Это движение с трением: с ростом температуры разрыхление структуры увеличивает число перескоков в единицу времени.

Диффузия в твёрдых телах

Диффузия в твёрдых телах – это обмен местами атомов в узлах кристаллической решётки, циклическое перемещение атомов. Коэффициент D чувствителен к дефектам кристаллической решётки

$$D_{\text{ТВ}} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где D_0 – фактор диффузии; Q – энергия активации.

Диффузия в твёрдых телах происходит медленно. Например, наплавив золото на конец свинцового стержня при $t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ за сутки золото проникнет в свинец на 1 см $D_3 = 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. При комнатной температуре коэффициент будет $10^{-14} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Ускорение диффузии при повышении температуры лежит в основе обжига металлов: для достижения однородности сплавов металл выдерживают длительное время при высокой температуре.

Медленность диффузии в твёрдых телах связана с характером теплового движения атомов в них. В газах и жидкостях «поступательная составляющая», в твёрдых телах атомы совершают колебания относительно положения равновесия. В диффузии действуют лишь атомы, способные покинуть свои места, т. е. обладающие достаточной энергией (Q).

Рассмотрим уравнение диффузии из молекулярно-кинетических представлений.

Имеем два взаимопроникающих газа, массы молекул и эффективные сечения столкновения одинаковы; скорости v и длины свободного пробега $\bar{\lambda}$ одинаковы; концентрации различные и $n_0' > n_0''$ (рис. 6.5).

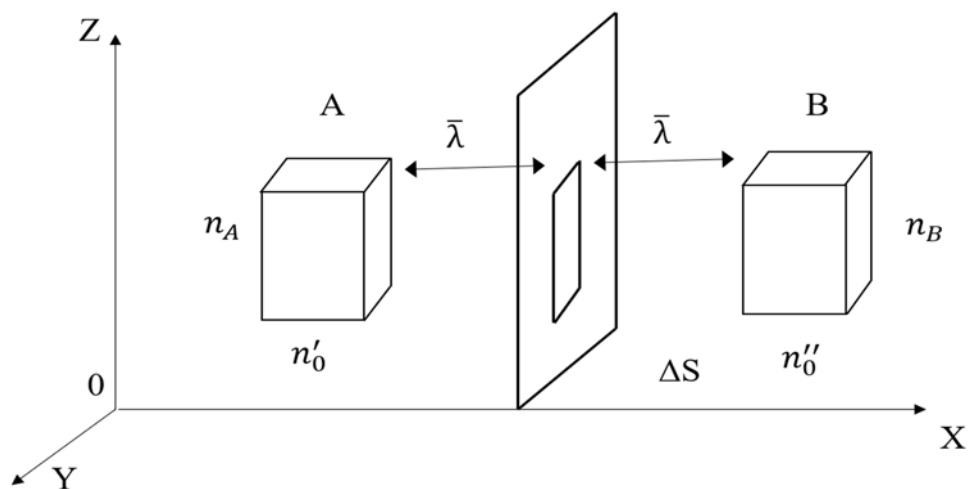


Рис. 6.5

Подсчитаем число молекул одного из газов, протекающих через площадь $\Delta S \perp$ оси X . Мысленно выделим слева и справа два объема A и B на расстоянии длины свободного пробега молекул $\bar{\lambda}$. Это значит, молекулы будут долетать без столкновений до площади ΔS . Число молекул в объеме $A - n_A, B - n_B$.

$$\Delta t = \ell / \bar{v},$$

где Δt – промежуток времени, за который все молекулы выйдут из кубиков A и B , ℓ – размер грани кубика, \bar{v} – средняя скорость движения молекул.

$\Delta n = \frac{\frac{1}{6}n_A}{\Delta t} = \frac{1}{6}n_A \frac{\langle v \rangle}{e}$ – число молекул, пролетающих через площадь ΔS за единицу времени.

n_0' – число молекул в единице объема A , n_0'' – число молекул в единице объема B

$$n_A = n_0' \ell^3.$$

Тогда слева направо за единицу времени через площадь ΔS проходят Δn_A молекул

$$\Delta n_A = \frac{1}{6}n_A \frac{\langle V \rangle}{e} = \frac{1}{6}n_0' \langle V \rangle e^2 = \frac{1}{6}n_0' \langle V \rangle \Delta S.$$

Тогда справа налево за единицу времени через площадь ΔS проходят Δn_B молекул

$$\Delta n_B = \frac{1}{6}n_0'' \langle V \rangle e^2 = \frac{1}{6}n_0'' \langle V \rangle \Delta S.$$

Тогда разность между числом молекул, пролетающих через площадь S за единицу времени в одну и другую сторону, равна

$$\Delta n = \Delta n_A - \Delta n_B = \frac{1}{6} \langle V \rangle (n_0' - n_0'')S.$$

M_i – масса, переносимая за единицу времени через площадь S слева направо, равна

$$M_i = m \Delta n = m \frac{1}{6} \langle V \rangle (n_0' - n_0'')S,$$

где m – масса одной молекулы; M_i – поток массы – это масса, проходящая в единицу времени через площадь S .

Разность концентраций – это скорость изменения числа молекул в единице объема в направлении оси x , умноженная на расстояние между кубиками

$$n_0' - n_0'' = -\frac{dn_0}{dx} 2\lambda.$$

Тогда поток массы i -й компоненты через S равен

$$M_i = -\frac{1}{3} \langle V \rangle \bar{\lambda} m \frac{dn_0}{dx} S,$$

$$M_i = -\frac{1}{3} \langle V \rangle \bar{\lambda} m \frac{dmn_0}{dx} S,$$

$$M_i = -\frac{1}{3} \langle V \rangle \bar{\lambda} m \frac{d\rho_i}{dx} S,$$

где $\frac{1}{3} \langle V \rangle \bar{\lambda} = D$ – коэффициент диффузии для газов.

Таким образом, мы вывели формулу уравнения диффузии

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dx} S.$$

4. Теплопроводность в газах. Закон Фурье. Коэффициент теплопроводности. Теплопроводность жидких и твёрдых сред. Уравнение теплопроводности из молекулярно-кинетических представлений

В состоянии равновесия температура во всех точках системы одинакова. При отклонении температуры от равновесного значения в некоторой области в системе возникает движение теплоты в таких направлениях, чтобы сделать температуру всех частей системы одинаковой. Связанный с этим движением перенос теплоты называется теплопроводностью.

Если в некоторой среде вдоль оси X есть градиент температуры T , то возникает тепловой поток.

Закон Фурье (Франция, 1822 г.)

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} S,$$

где q – тепловой поток, $\frac{Дж}{с}$; $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры вдоль оси X ; S – поверхность, пересекаемая потоком; κ – коэффициент теплопроводности, $\frac{Вт}{м \cdot К}$.

Знак «минус» отражает тот факт, что теплота течёт в направлении убывания температуры.

Коэффициент теплопроводности характеризует скорость переноса тепла, скорость выравнивания температуры.

С молекулярно-кинетической точки зрения коэффициент теплопроводности равен

$$\kappa_{\text{газов}} = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_v,$$

где c_v – удельная теплоёмкость газа; ρ – удельный вес газа;

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}, \quad \langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Теплопроводность газов, как видим, не зависит от давления P , но лишь до тех пор, пока $\lambda \ll l$, где l – расстояния между поверхностями, обменивающимися теплом. При $\lambda = l$ коэффициент теплопроводности κ зависит от P и при уменьшении P коэффициент κ стремится к нулю. Это используется в сосудах Дьюара. При $P < 10$ Па имеем $\kappa \rightarrow 0$. Коэффициент теплопроводности для воздуха при нормальных условиях равен

$$\kappa_{\text{воздуха н.у}} = (0,03 - 0,10) \frac{Вт}{м \cdot К}.$$

Предположим, лицо нагрето. Воздух – плохой проводник тепла, поэтому на лице возникает воздушная маска. Если веером смахнуть маску, то лицо соприкоснётся с новыми порциями менее нагретого воздуха, и возникнет ощущение прохлады.

С углублением в почву температурные колебания ослабевают. А на некоторой глубине $t = \text{const}$. В погребах Парижской обсерватории на глубине 28 м два столетия хранится термометр, помещённый туда Лавуазье, и за это время он даже не дрогнул и показывает $+11,7$ °С.

Почва – чрезвычайно плохой проводник тепла

$$\kappa_{\text{почвы}} = 10^{-4} \frac{Вт}{м \cdot К}.$$

В почве, защищенной снегом толщиной в 1 м, термометр может показывать температуру на 10 °С больше, чем на почве без снега. Шерсть, вата, снег, мех – плохие проводники тепла.

Приведём значения коэффициентов теплопроводности для некоторых веществ:

$$\kappa_{\text{воздуха}} = 0,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{снега } 0^\circ\text{С}} = 0,16 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{шелка}} = 0,04 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{ваты}} = 0,02 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{древесины}} = 0,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{меха, шерсти}} = 0,03 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

В жидких и твёрдых диэлектриках явление теплопроводности обусловлено колебаниями частиц среды: тепловые волны СВЧ – фонные волны. А в газах передачи тепла происходят от молекулы к молекуле.

Коэффициент теплопроводности жидких и твёрдых диэлектриков гораздо выше, чем у газов, то есть передача тепла осуществляется быстрее

$$\kappa_{\text{воды}} = 0,7 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{стекла}} = 0,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{кварца}} = 1,3 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{бумаги}} = 0,1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}.$$

В проводящих средах эта скорость может быть ещё больше

$$\kappa_{\text{меди}} = 110 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{\text{серебра}} = 300 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

$$\kappa_{\text{стали}} = 90 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

Это обусловлено тем, что в проводниках тепло проводится главным образом за счёт электронной проводимости.

Теплопроводность металлов и сплавов оценивается законом Видемана – Франца

$$\kappa = L_0 \sigma T,$$

где L_0 – коэффициент Лоренца; σ – электропроводность; T – абсолютная температура.

Рассмотрим уравнение теплопроводности из молекулярно-кинетических представлений (рис. 6.6). С молекулярно-кинетической точки зрения молекулы из более горячего слоя, где они имеют большую среднюю кинетическую энергию, переходят в более холодные слои и отдают энергию

$$\Delta Q = -\kappa \left(\frac{dT}{dx} \right) \Delta S \Delta t,$$

$$\Delta Q = q \Delta t,$$

где q – поток тепла.

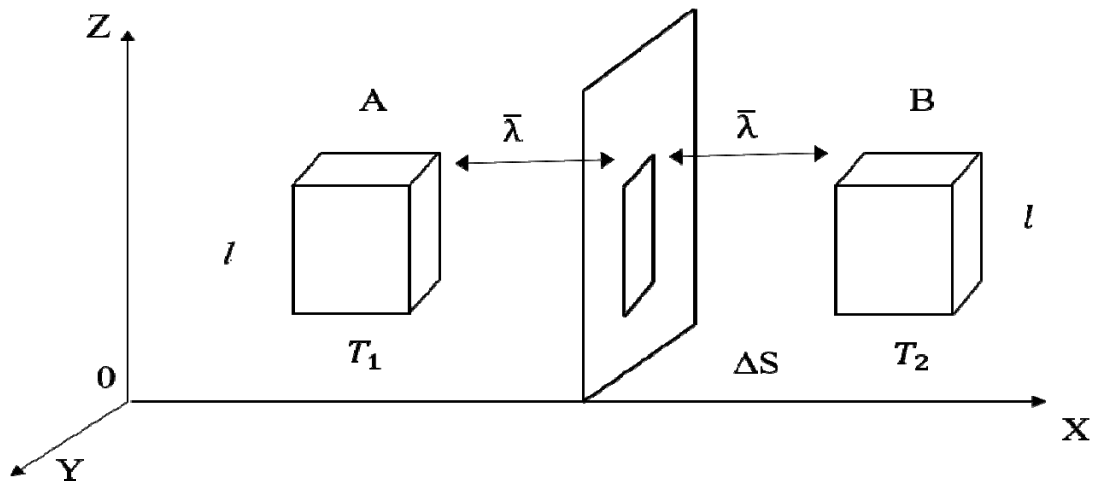


Рис. 6.6

Число молекул, проходящих через ΔS за Δt из объёма A , равно

$$\Delta n_A = \frac{1}{6} n_0 \bar{V}_1 \Delta S \Delta t.$$

Движение молекул происходит без столкновений, осуществляется перенос энергии $\frac{i}{2} kT$.

Количество теплоты ΔQ_1 , переносимое всеми Δn_A молекулами через ΔS , равно

$$\Delta Q_1 = \frac{1}{6} n_0' \bar{V}_1 \Delta S \Delta t \frac{i}{2} k T_1.$$

Количество теплоты, переносимое в противоположном направлении, равно

$$\Delta Q_2 = \frac{1}{6} n_0'' \bar{V}_2 \Delta S \Delta t \frac{i}{2} k T_2.$$

Тогда в результате переноса тепла в двух противоположных направлениях окончательное количество теплоты в направлении оси X

$$\Delta Q = \Delta Q_1 - \Delta Q_2,$$

$$\Delta Q = \frac{1}{6} \frac{i}{2} k (n_0' \bar{V}_1 T_1 - n_0'' \bar{V}_2 T_2) \Delta S \Delta t,$$

$$n_0' \sim T_1,$$

$$n_0'' \sim \frac{1}{T_2},$$

$$\bar{V}_1 \sim \sqrt{T_1},$$

$$\bar{V}_2 \sim \sqrt{T_2}.$$

Следовательно, $n_0' \bar{V}_1$ обратно пропорционально $\sqrt{T_1}$; $n_0'' \bar{V}_2 \sim \frac{1}{\sqrt{T_2}}$. При малой разности температур T_1 и T_2 мало отличаются

$$n_0' \bar{V}_1 = n_0'' \bar{V}_2 = n_0 \bar{V},$$

$$\Delta Q = \frac{1}{6} n_0 \bar{V} \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \Delta S \Delta t,$$

$$(T_2 - T_1) = \frac{\Delta T}{\Delta x} 2 \bar{\lambda},$$

$$\Delta Q = - \left(\frac{1}{3} n_0 \bar{V} \bar{\lambda} \frac{i}{2} k \right) \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t,$$

$$\kappa = -\frac{1}{3} n_0 \bar{V} \bar{\lambda} \frac{i}{2} k,$$

$$\frac{i}{2} k, k = \frac{R}{N_A}, \frac{i}{2} k = \frac{i}{2} R \frac{1}{N} = C_V \frac{1}{N},$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{n_0}{N_A} \bar{V} \bar{\lambda} C_V,$$

$$\frac{n_0}{N_A} = \frac{\rho}{\mu},$$

где C_V – теплоёмкость при постоянном объёме.

Если для газов коэффициент теплопроводности равен

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{V} \bar{\lambda} C_V,$$

то $\Delta Q = -\frac{1}{3} \rho \bar{V} \bar{\lambda} C_V \frac{\Delta T}{\Delta x} S \Delta.$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = q = -\frac{1}{3} \rho \bar{V} \bar{\lambda} C_V \frac{\Delta T}{\Delta x} S - \text{поток массы.}$$

Тогда окончательно получаем уравнение теплопроводности

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} S.$$

5. Вязкость, или внутреннее трение. Коэффициент вязкости жидких и твёрдых сред. Уравнение вязкости из молекулярно-кинетических представлений

В равновесном состоянии различные части фазы покоятся друг относительно друга. При их относительном движении возникают факторы, стремящиеся уменьшить относительную скорость, таким образом возникает сила торможения, или вязкость. Механизм этих сил в газах сводится к обмену импульса упорядоченного движения

между различными слоями газа, т. е. к переносу импульса упорядоченного движения. Поэтому возникновение сил трения в газах и жидкостях также обусловлено процессом переноса, а именно процессом переноса импульса упорядоченного движения молекул.

Возьмём поток жидкости или газа, скорость течения в котором различна в разных местах. Состояние неравновесное, будут происходить процессы, стремящиеся выровнять скорости течений. Это внутреннее трение, или вязкость.

Уравнение закона вязкости (уравнение Ньютона) имеет вид

$$K = -\eta \frac{dU}{dx} S,$$

где K – поток импульса, передаваемого от слоя к слою через поверхность S , размерность $\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$; U – относительная скорость движения слоёв жидкости (рис. 6.7); η – коэффициент вязкости, или вязкость, размерность $\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \rightarrow \text{Па} \cdot \text{с}$; $\text{Па} \cdot \text{с} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$.

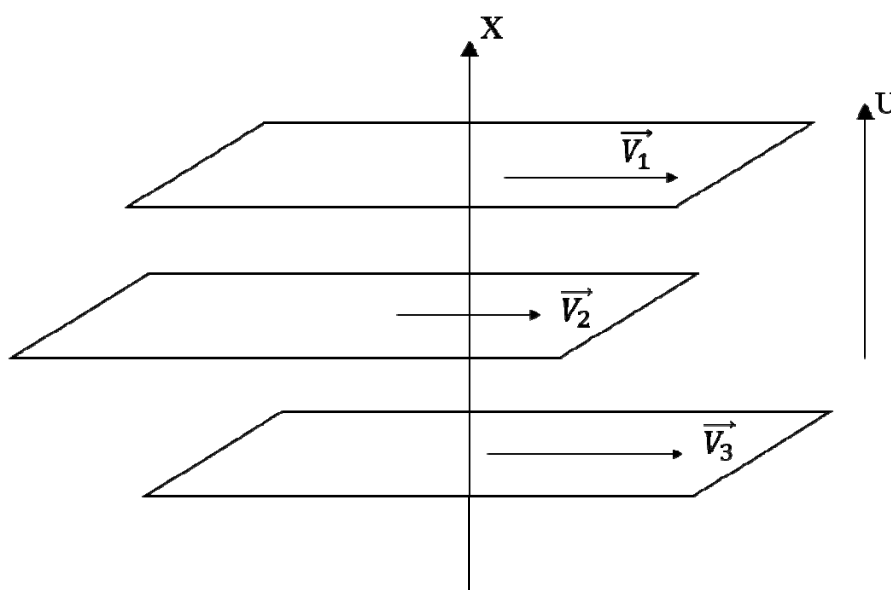


Рис. 6.7

$$V_3 > V_2 > V_1.$$

$\frac{dU}{dx}$ показывает, как быстро изменяется скорость течения жидкости или газа в направлении, перпендикулярном направлению движения.

Знак «минус» обусловлен тем, что изменение импульса направлено в сторону убывания скорости.

Для газов с молекулярно-кинетической точки зрения коэффициент динамической вязкости равен

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

Кинематическая вязкость

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{3} \langle V \rangle \lambda,$$

$$\eta_{\text{воздуха}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{КГ}}{\text{М} \cdot \text{С}},$$

$$\eta_{\text{воды}} = 0,01 \cdot 10^{-1} \frac{\text{КГ}}{\text{М} \cdot \text{С}} = 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{М} \cdot \text{С}},$$

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

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

$$\rho = mn = \frac{mN}{V},$$

$$\langle V_{\text{ср}} \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m}},$$

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \langle V_{\text{ср}} \rangle n m \sim \frac{1}{\sigma} \sqrt{mT}.$$

Итак, η не зависит от P и n , размерность плотности потока импульса совпадает с давлением. В отличие от статического давления в газе это можно назвать динамическим давлением.

В результате полное давление в движущемся вдоль оси X газе равно

$$P_{\text{полн}} = P_{\text{стат}} + P_{\text{дин}} = P - \eta \frac{dU}{dx}.$$

Наличие вязкости приводит к появлению дополнительной силы, тормозящей движение элемента среды. Она действует тех пор, пока дрейфовая скорость во всех струях не станет одинаковой.

Все эти явления имеют сходное математическое описание. Это не случайно, поскольку во всех трёх явлениях за счёт теплового движения молекул вследствие существующих неоднородностей возникают потоки массы, импульса, энергии.

В табл. 1 представлены основные уравнения явлений переноса.

Явления переноса

Явление переноса	Формула закона	Коэффициент для газов
Теплопроводность q , $\frac{\text{Дж}}{\text{с}}$	Поток тепла $q = -\kappa \frac{dT}{dx} S$	$\kappa = \frac{1}{3} \lambda \langle V \rangle \rho C_V$, где κ – коэффициент теплопроводности, $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
Диффузия M_i , $\frac{\text{кг}}{\text{с}}$	Поток массы $M_i = -D \frac{d\rho_i}{dx} S$	$D = \frac{1}{3} \lambda \langle V \rangle$, где D – коэффициент диффузии, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$
Вязкость K , $\frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$	Поток импульса $K = -\eta \frac{dU}{dx} S$	$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle V \rangle \rho$, где η – коэффициент вязкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$

Рассмотрим уравнение вязкости, или внутреннего трения, из молекулярно-кинетических представлений.

Уравнение вязкости имеет вид

$$K = -\eta \left(\frac{dU}{dx} \right) S.$$

С точки зрения МКТ на скорость самих молекул накладывается скорость слоя, одинаковая для всех молекул. Молекулы переносят количество движения из более быстрых слоёв к медленным, ускоряя их (рис. 6.8).

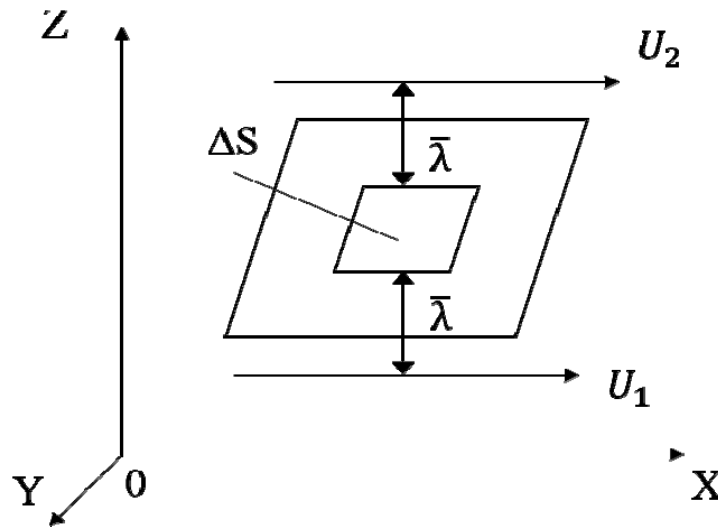


Рис. 6.8

ΔS параллельна слоям, текущим с различными скоростями. Молекулы из первого слоя летят до ΔS без столкновений

$$\Delta n_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t.$$

Δn_1 количества молекул переносят через площадку ΔS количество движения ΔK_1

$$\Delta K_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t m U_1,$$

Δn_2 количества молекул переносят через площадку ΔS количество движения ΔK_2

$$\Delta K_2 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t m U_2.$$

Результирующее количество движения, переносимое через площадку ΔS , равно

$$\Delta K = \Delta K_2 - \Delta K_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{V} \Delta S \Delta t (mU_2 - mU_1),$$

$$mU_2 - mU_1 = m(U_2 - U_1),$$

$$U_2 - U_1 = -\frac{\Delta U}{\Delta z} 2\bar{\lambda},$$

$$mU_2 - mU_1 = -m \left(\frac{\Delta U}{\Delta z} \right) 2\bar{\lambda},$$

$$\Delta K = -\frac{1}{3} n_0 m \bar{\lambda} \bar{V} \left(\frac{\Delta U}{\Delta z} \right) \Delta S \Delta t.$$

Таким образом, сила, действующая со стороны медленного слоя на быстрый слой, равна

$$f = \frac{\Delta K}{\Delta t} = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{V} \left(\frac{\Delta U}{\Delta z} \right) \Delta S,$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} < \bar{V} >.$$

Окончательно получим уравнение вязкости, или внутреннего трения,

$$K = -\eta \left(\frac{dU}{dx} \right) S.$$

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Физическая кинетика»

Диффузия газов

Оборудование: стеклянный аквариум, пластинка из оргстекла, вата, промокательная бумага, нашатырный спирт, фенолфталеин.

Порядок проведения опыта. На пластинку из органического стекла кладут промокательную бумагу белого цвета, смоченную в растворе фенолфталеина, и помещают её в плоскую кювету (рис. 6.9). Сверху вешают кусочек ваты, смоченной в нашатырном спирте. Аммиак диффундирует вниз, и бумага постепенно окрашивается в красный цвет (серый в чёрно-белом издании).

Следует обратить внимание студентов на скорость распространения красного цвета.

Указание. Для исключения конвекции газа (воздуха и аммиака) в аквариуме его следует закрыть крышкой с прорезью шириной около 1 см. Сверху на прорезь надо положить тряпочку, смоченную в нашатырном спирте.

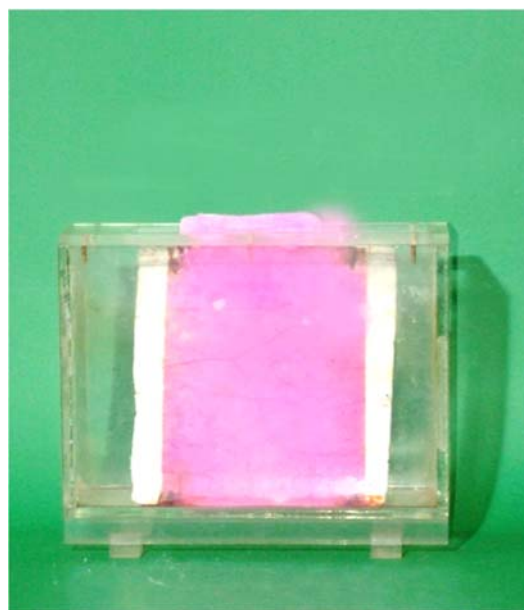


Рис. 6.9

Диффузия газов через пористую стенку

Оборудование: пористый стакан для демонстрации диффузии газов, манометр демонстрационный с резиновой трубкой, прибор для получения водорода и углекислого газа, стакан химический.

Порядок проведения опыта. Пористый цилиндр соединяют резиновой трубкой с демонстрационным манометром (рис. 6.10) и приводят уровни воды в нём в первоначальное положение. Цилиндр переворачивают доньшком вверх и накрывают небольшим химическим стаканом. В стакан вводят водород из аппарата Киппа и наблюдают за изменением уровней воды в манометре. Средняя скорость движения молекул водорода при одинаковых условиях значительно выше, чем скорость движения более массивных молекул азота и кислорода, составляющих воздух. Последние выходят из цилиндра в меньшем количестве, чем проникающие туда более подвижные молекулы водорода, поэтому внутри цилиндра создаётся давление, которое и отмечает манометр. Разность уровней быстро достигает максимального значения. Стакан снимают с пористого цилиндра и наблюдают обрат-

ное явление: давление в манометре доходит сначала до нормального, а затем уменьшается. Падение давления объясняется тем, что теперь молекулы водорода, находящиеся внутри цилиндра, выходят из него быстрее, чем туда проникают другие компоненты газов, входящих в состав атмосферы.

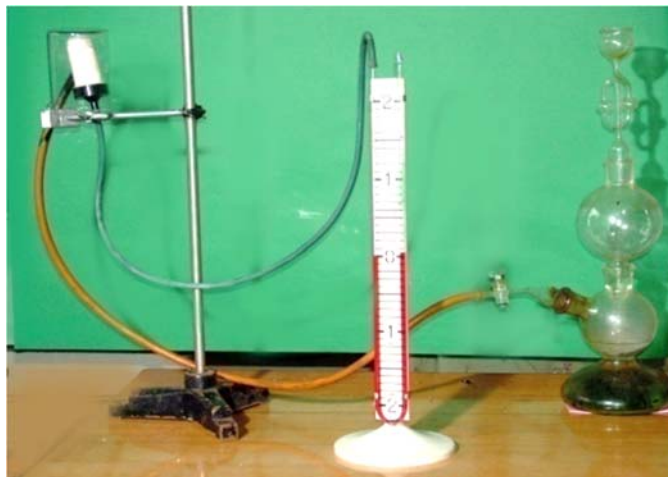


Рис. 6.10

Теплопроводность газов

Оборудование: прибор для демонстрации теплопроводности газов, аппарат Киппа, регулятор напряжения.

Порядок проведения опыта. Для сравнения теплопроводности различных газов служит прибор, изображённый на рис. 6.11.

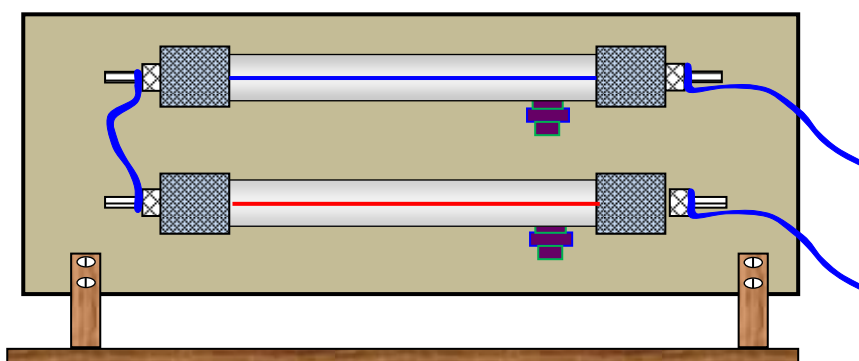


Рис. 6.11

Две стеклянные трубки диаметром около 7 см имеют с обоих концов крышки, герметично закрывающие их с помощью менделеев-

ской замазки. Вдоль оси трубок проходят нихромовые проволоки толщиной около 0,4 мм, соединённые между собой последовательно. Концы проволок прикреплены к крышкам посредством стальных пружинок, держащих проволоки в натянутом состоянии. Через клеммы, укрепленные на крышках трубок, подаётся напряжение 40 – 50 В от латра. Когда в трубках находится воздух, обе проволоки накаливаются одинаково. Затем ток выключается, и в верхнюю трубку через верхнее ответвление длительно пропускают водород, который вытесняет воздух через нижнее ответвление. После этого ответвления закрывают. Когда по проволокам снова пропускают ток, то накаливается только проволока в нижней трубке, а в верхней проволока остаётся тёмной вследствие большой теплопроводности водорода. Это объясняется малой массой молекул водорода и, как следствие, большой скоростью теплового движения. По условиям техники безопасности прибор следует экранировать от аудитории листом из органического стекла.

После демонстрации будет уместно рассказать о водородном охлаждении больших электромашин.

Теплопроводность бумаги

Оборудование: коробочка из плотной пергаментной бумаги, спиртовка.

Порядок проведения опыта. Из пергаментной бумаги склеивают коробочку и наливают в неё воды. Коробочку устанавливают с водой на металлической сетке над спиртовкой. Вода закипает, но огонь не приносит вреда бумаге. Причина в том, что вода может быть нагрета в открытом сосуде только до температуры кипения 100 °С, поэтому нагреваемая вода, обладающая к тому же большой теплоёмкостью, поглощая избыток теплоты бумаги, не даёт ей нагреться заметно выше 100 °С, т. е. настолько, чтобы она могла воспламениться. Бумага не загорается, даже если пламя лижет её. Теплопроводность воды выше теплопроводности бумаги в семь раз, а теплоёмкость выше в четыре раза.

Теплопроводность воды и стекла

Оборудование: пробирка, кусочки льда, спиртовка.

Порядок проведения опыта. Берут пробирку, наполняют её водой, на дно погружают кусочки льда. Чтобы лёд не всплыл, его при-

давливают грузиком; при этом вода должна иметь свободный доступ ко льду. Пробирку приближают к спиртовке так, чтобы пламя лизало лишь верхнюю часть пробирки. Вскоре вода начинает кипеть, но лёд не тает. Расширяясь от тепла, вода становится легче и не опускается на дно, а остаётся в верхней части пробирки. Перемешивание слоёв воды будет происходить лишь в верхней части пробирки, не захватывая нижних слоёв. Нагревание нижних слоёв может происходить лишь путём теплопроводности, но теплопроводность воды и стекла чрезвычайно мала.

Теплопроводность металла и стекла

Оборудование: металлический стержень, бумажная полоска, спиртовка.

Порядок проведения опыта. Толстый гвоздь или железный стержень (лучше медный) плотно обматывают узкой бумажной полоской наподобие винта. Аналогичную обмотку навивают на стеклянную палочку. Металлическую и стеклянную палочки вносят в пламя спиртовки. Пламя закоптит бумагу на железной палочке, но не сожжёт её, пока прут не раскалится. На стеклянной палочке бумага сгорит практически мгновенно. Разгадка опыта в хорошей теплопроводности металла и плохой теплопроводности стекла.

Внутреннее трение в газе

Оборудование: электромотор с картонным диском, диск картонный на нитяном подвесе, штатив универсальный.

Порядок проведения опыта. Внутреннее трение в воздухе демонстрируют с помощью лёгкого картонного диска, подвешенного на нити (рис. 6.12). Под диском устанавливают электромоторчик с таким же диском на расстоянии 1,5 – 2,0 см. Нижний диск приводят во вращение и наблюдают, как благодаря наличию сил внутреннего трения в слоях воздуха, находящегося между дисками, верхний диск поворачивается, закручивая нить подвеса. Для удобства наблюдения за поворотом диска на него приклеивают флажок. Силы внутреннего трения пропорциональны градиенту скоростей. Градиент скорости можно менять, регулируя латром частоту вращения электромотора или изменяя расстояние между дисками.

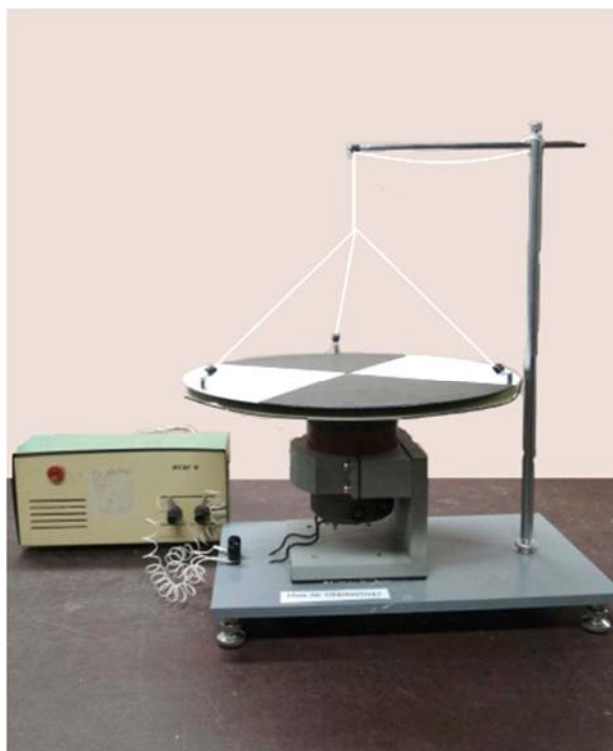


Рис. 6.12

Лекционные демонстрации по разделу «Физическая кинетика», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. Какое явление физической кинетики называется диффузией?
2. Какое явление физической кинетики называется теплопроводностью?
3. Какое явление физической кинетики называется вязкостью, или внутренним трением?
4. Сформулируйте понятие теплового равновесия.
5. Напишите формулу длины свободного пробега молекул.
6. Напишите уравнение диффузии в газах.
7. Напишите уравнение теплопроводности в газах.
8. Напишите уравнение вязкости в газах.

ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция № 7

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

План

1. Внутренняя энергия тела. Внутренняя энергия термодинамической системы. Работа термодинамической системы. Теплота.
2. Первое начало термодинамики.
3. Изопроцессы.
4. Работа при изопроцессах.
5. Адиабатический процесс.
7. Теплоёмкость.

1. Внутренняя энергия тела. Внутренняя энергия термодинамической системы. Работа термодинамической системы. Теплота

Внутренняя энергия тела складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул; кинетической и потенциальной энергии колебательного движения атомов в молекулах; потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии (внутриядерной).

Кинетическая и потенциальная энергия тела как целого не входят во внутреннюю энергию тела.

Термодинамической системой называют такую систему, совокупность макроскопических тел которой может обмениваться энергией между собой и с внешней средой (с другими телами) (например, жидкость и находящийся над ней пар).

Внутренняя энергия термодинамической системы тел складывается из внутренней энергии взаимодействия между телами и внутренней энергии каждого тела.

Работа термодинамической системы над внешними телами заключается в изменении состояния этих тел и определяется количеством энергии, которую термодинамическая система передаёт внешним телам.

Теплота – это количество энергии, предоставляемое системой внешним телам при теплообмене. Работа и теплота являются не функциями состояния системы, а функцией перехода из одного состояния в другое.

Термодинамическая система характеризуется параметрами P , V , T , ρ и т. д.

Такое состояния системы, когда хотя бы один из параметров изменяется, называется неравновесным.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешними телами энергией, называются замкнутыми.

Термодинамический процесс – переход системы из одного состояния (P_1, V_1, T_1) в другое (P_2, V_2, T_2) , при котором происходит нарушение равновесия в системе.

2. Первое начало термодинамики

Количество теплоты, сообщаемое системе, идёт на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

Первый закон термодинамики – это специальный случай закона сохранения энергии, учитывающий внутреннюю энергию системы

$$Q = U_2 - U_1 + A,$$

где U_1, U_2 – начальное и конечное значения внутренней энергии тела; A – работа, совершаемая системой; Q – количество теплоты, сообщаемое системе.

В дифференциальном виде первое начало термодинамики имеет вид

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

где dU есть полный дифференциал, и он зависит от разности начального и конечного состояний системы.

Интегрирование таких величин осуществляется стандартным путём и не зависит от пути интегрирования

$$\int_1^2 d'U = U_2 - U_1,$$

где $d'Q$ и $d'A$ – неполные дифференциалы, которые зависят от самого процесса, т. е. от пути совершения процесса.

Интегрирование таких величин невозможно осуществить стандартным путём

$$\int_1^2 d'A = A_{12},$$

$$\int_1^2 d'Q = Q_{12}.$$

Наблюдается зависимость от пути интегрирования процесса, и результат нельзя записать

$$A_2 - A_1, Q_2 - Q_1,$$

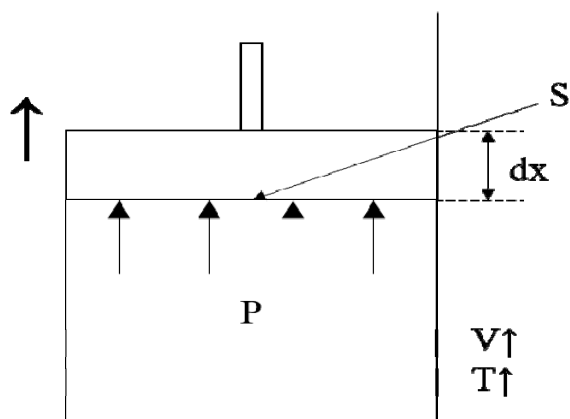


Рис. 7.1

A, Q не являются функциями состояния.

Работа совершается тогда, когда изменяется объём (рис. 7.1)

$$d'A = Fdx = pSdx = pdV,$$

$$d'A = pdV.$$

Первое начало термодинамики можно сформулировать так: невозможен вечный двигатель

первого рода, т. е. двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая им извне энергия.

Это и есть не что иное, как закон сохранения энергии.

3. Изопроцессы

Применим первое начало термодинамики к изопроцессам.

1. Изохорический процесс

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

Процесс при нагревании газа в замкнутом объёме.

Первое начало термодинамики приобретает такой вид:

$$d'Q = dU + pdV,$$

$$pdV = 0, d'Q = dU.$$

Теплоёмкость (удельная теплоёмкость) при $V = \text{const}$

$$C_v = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU}{dT}.$$

Теплоёмкость определяется отношением приращения полученного системой тепла к приращению температуры

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

2. Изобарический процесс

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

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

Разделим все компоненты уравнения на dT (для одного моля газа)

$$\frac{d'Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d'A}{dT},$$

$$\frac{d'A}{dT} = p \frac{dV}{dT},$$

$$pV = RT,$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{p},$$

$$C_p = C_v + p \frac{R}{p},$$

$$C_p = C_v + R.$$

3. Изотермический процесс

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

Из молекулярно-кинетической теории идеального газа следует

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

Поскольку внутренняя энергия зависит от T , то при изотермическом расширении $dU = 0$, и первое начало термодинамики приобретает вид

$$d'Q = d'A.$$

Подводимое к газу при изотермическом расширении тепло целиком превращается в работу расширения, и газ может поглощать любое количество теплоты, при этом теплоёмкость будет равна

$$C_T = \frac{dQ}{dT},$$

dQ стремится к бесконечности, dT стремится к нулю.

4. Адиабатический процесс

Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой. Первое начало термодинамики приобретает вид

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

При адиабатическом процессе работа совершается только за счёт убыли внутренней энергии газа, и теплоёмкость при адиабатическом процессе равна

$$C_{\text{ад}} = \frac{d'Q}{dT}.$$

Процессы, в которых $d'Q = 0$, – адиабатические. Адиабатические процессы всегда сопровождаются изменением температуры тела. Так как при адиабатическом расширении работа совершается за счёт внутренней энергии газа, при этом температура газа падает (1 кал = 4,19 Дж).

4. Работа при изопроцессах

1. Изохорический процесс

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

$$d'A = pdV = 0,$$

$$A_v = 0.$$

Работа сил давления при равновесном процессе численно равна площади под кривой, изображающей процесс на PV -диаграмме (рис. 7.2)

$$d'A = pdV.$$

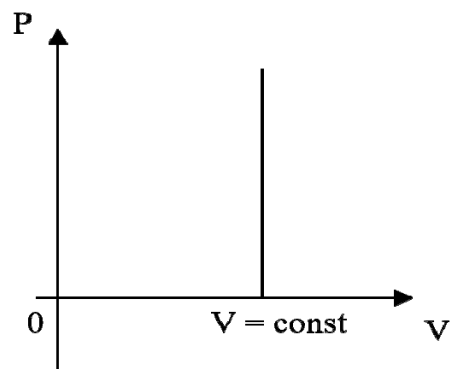


Рис. 7.2

2. Изобарический процесс (рис. 7.3)

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

$$d'A = pdV,$$

$$A_p = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1).$$

3. Изотермический процесс

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

$$d'A = pdV,$$

$$p = \frac{mRT}{\mu V},$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{\mu V} dV,$$

$$dV = \frac{m}{\mu} RT,$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \ln V = \frac{m}{\mu} RT (\ln V_2 - \ln V_1) = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

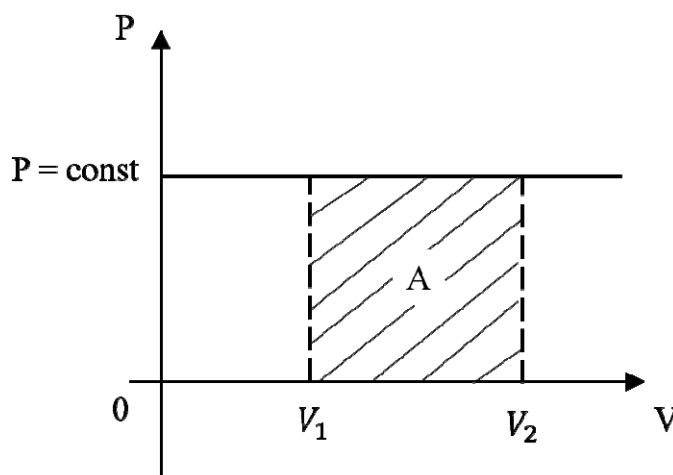


Рис. 7.3

5. Адиабатический процесс

Проанализируем первое начало термодинамики и выявим связь P и V (для одного моля газа)

$$d'Q = dU + pdV,$$

$$d'Q = 0,$$

$$dU = -pdV,$$

$$d'Q = 0, \quad dU = C_v dT,$$

$$pdV = \frac{RT}{V} dV,$$

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0,$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{(C_p - C_v)}{C_v} \frac{dV}{V} = 0,$$

$$C_p = C_v + R,$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

где γ – показатель адиабаты,

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

Интегрируем уравнение

$$\int \frac{dT}{T} + \int (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = \text{const},$$

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

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

$(TV^{\gamma-1}) = \text{const}$ – уравнение Пуассона,

$$\frac{pV}{R} V^{\gamma-1} = \text{const},$$

$$T = \frac{pV}{R}.$$

$$\frac{pV^\gamma}{R} = \text{const},$$

где $pV^\gamma = \text{const}$ – уравнение адиабатического процесса.

На рис. 7.4 представлены кривая изотермы ($pV = \text{const}$) и кривая адиабаты ($pV^\gamma = \text{const}$).

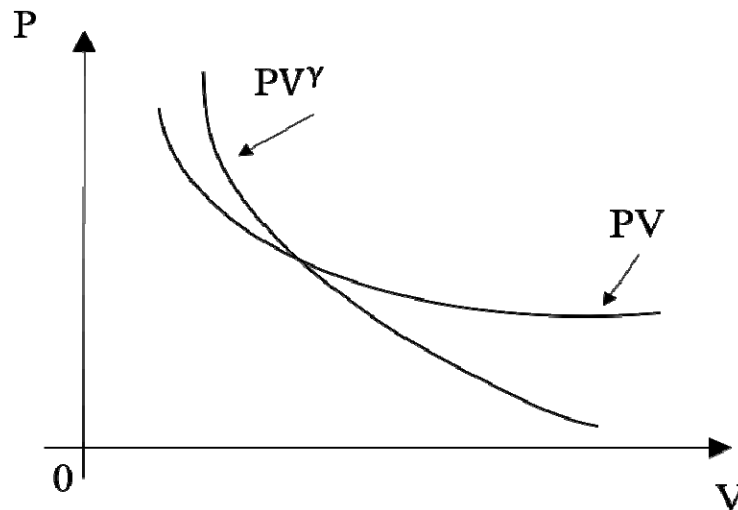


Рис. 7.4

Поскольку $\gamma > 1$, то кривая адиабаты идёт круче кривой изотермы.

Работа при адиабатическом процессе равна

$$A_{\text{ад}} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{V_1}{V_2} \right]^{\gamma-1},$$

$$C_v dT + p dV = 0,$$

$$d'A = p dV = -C_v dT,$$

$$A_{\text{ад}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} [V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}] =$$

$$= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right],$$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma,$$

$$P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma},$$

$$A_{\text{ад}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{V_2}{V_1} \right]^{\gamma-1},$$

$$A_{\text{ад}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2).$$

6. Теплоёмкость

Теплоёмкостью тела называют такое количество теплоты, которое надо сообщить телу, чтобы оно нагрелось на 1°C ; также теплоёмкостью тела называется величина C , Дж/К, равная отношению сообщённого телу количества теплоты dQ к соответствующему приращению температуры dT

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

Отношение теплоёмкости тела к его массе называется удельной теплоёмкостью c , Дж/кг · К

$$c = \frac{C}{m}.$$

Молярная теплоёмкость (теплоёмкость моля вещества) C_μ , Дж/кг · моль · К

$$C_\mu = \frac{C}{\nu},$$

где ν – количество вещества, $\nu = \frac{m}{\mu}$.

Молярная теплоёмкость и удельная теплоёмкость связаны

$$C_{\mu} = c_{\mu}.$$

Объёмная теплоёмкость (теплоемкость единицы объёма)

$$C' = \frac{C}{V}.$$

Теплоёмкость можно отнести к единице массы, одному молю и единице объёма. Соответственно: удельная теплоёмкость, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$; молярная теплоёмкость, $\frac{\text{Дж}}{\text{мол} \cdot \text{град}}$; объёмная теплоёмкость $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{град}}$.

Функция состояния энтальпия, W

$$W = U + pV.$$

$$C_p = \frac{d'W}{dT}, \quad P = \text{const.}$$

Теплоёмкость в реальных газах

Средняя энергия одной молекулы

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

Внутренняя энергия одного моля газа

$$U_{\text{моля}} = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{RTi}{2},$$

$$N_A k = R.$$

Теплоёмкость одного моля при неизменном объёме

$$C_{V_{\mu}} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = \frac{i}{2} R.$$

Теплоёмкость одного моля при неизменном давлении

$$C_{P_{\mu}} = C_{V_{\mu}} + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R.$$

Итак, первое начало термодинамики гласит: в тепловых процессах любое изменение внутренней энергии состоит из приращения количества тепла и совершённой работы. Область применения первого начала термодинамики – все тепловые процессы. Указывает на возможность получать работу за счёт перераспределения тепла.

Этот закон сохранения, формулировка которого указывает формулу передачи энергии за счёт теплообмена, – фундаментальный закон физики.

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Термодинамика»

Охлаждение газа при адиабатическом расширении

Оборудование: прочная бутылка, небольшое количество спирта, насос электровакуумный (рис. 7.5).



Рис. 7.5

Порядок проведения опыта. Используется выпускаемый промышленностью прибор, представляющий собой прозрачный толстостенный цилиндр с поршнем, укреплённым на длинном штоке (рис. 7.6).

На дно цилиндра опускают небольшой кусочек ваты, слегка смоченный серным эфиром, и закрывают цилиндр поршнем. Затем прибор устанавливают на стол и резким ударом ладони на головку штока вдвигают поршень внутрь цилиндра. Воздух при быстром сжатии сильно нагревается, и пары эфира воспламеняются. При демон-

Порядок проведения опыта. Толстостенную бутылку с небольшим количеством спирта закрывают не очень прочно пробкой. При накачивании воздуха пробка вылетает. В бутылке при этом образуется густой туман.

Воздушное огниво

Оборудование: воздушное огниво, серный эфир, вата.

страции опыта полезно частично затемнить аудиторию, тогда вспышка паров будет особенно отчётливо видна студентам. Описанный опыт очень хорошо иллюстрирует зажигание рабочей смеси в дизельном двигателе.

Лекционные демонстрации по разделу «Термодинамика», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].



Рис. 7.6

Вопросы для самоконтроля

1. Из чего состоит внутренняя энергия тела?
2. Что называют термодинамической системой?
3. Из чего складывается внутренняя энергия термодинамической системы?
4. В чём заключается работа термодинамической системы над внешними телами?
5. Являются ли работа и теплота функциями состояния системы?
6. В чём заключается сущность термодинамического процесса?
7. Сформулируйте первое начало термодинамики и напишите формулу.
8. Напишите формулу теплоёмкости для изохорического процесса.
9. Напишите формулу теплоёмкости для изотермического процесса.
10. Запишите формулу теплоёмкости для изобарического процесса.
11. Какой процесс называется адиабатическим?

Лекция № 8

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

План

1. Равновесное состояние термодинамической системы. Обратимый и необратимый процессы, циклы.
2. Цикл Карно: диаграмма цикла Карно; КПД цикла Карно; КПД реальных тепловых машин; теорема Карно; обратный цикл Карно; холодильные машины.
3. Энтропия, закон возрастания энтропии.
4. Статистический вес (термодинамическая вероятность). Определение энтропии через статистический вес (для неравновесной системы). Обращение времени.
5. Формулировки второго начала термодинамики.

1. Равновесное состояние термодинамической системы. Обратимый и необратимый процессы, циклы

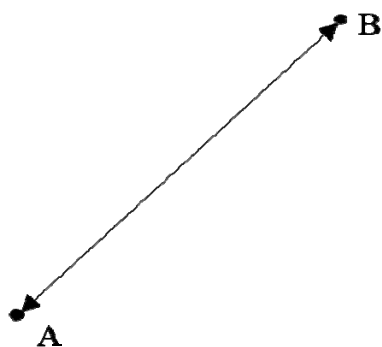


Рис. 8.1

Равновесным называется такое состояние системы, в котором она может находиться сколь угодно долго и параметры

$$p, V, T = \text{const.}$$

Если изолированная система переходит из состояния A в состояние B и обратно в A , и в системе и окружающих телах никаких изменений не происходит, то процесс обратимый (рис. 8.1).

При невыполнении этих условий процесс необратимый (рис. 8.2). Если система переходит из A в B , а обратный переход осуществляется через другие промежуточные состояния, то это круговой процесс, или цикл.

Циклы могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Вообще тепловые процессы являются необратимыми. Необратимы все процессы, связанные с трением тел.

Однако в ряде случаев, исключив контакт с окружающей средой (адиабатически), можно приблизиться к обратимому процессу.

Различают прямой и обратный циклы.

Прямой цикл: при расширении 1 – 2 поглощается теплота Q_1 , при сжатии 2 – 1 выделяется теплота Q_2 (рис. 8.3). Работа для прямого цикла

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Обратный цикл – цикл холодильной машины (рис. 8.4)

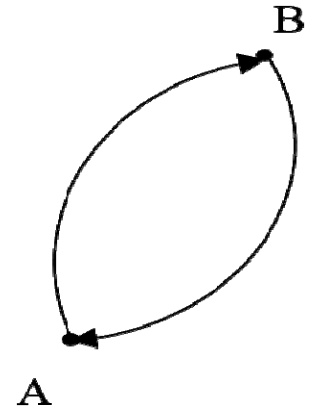


Рис. 8.2

$$A = Q_2 - Q_1.$$

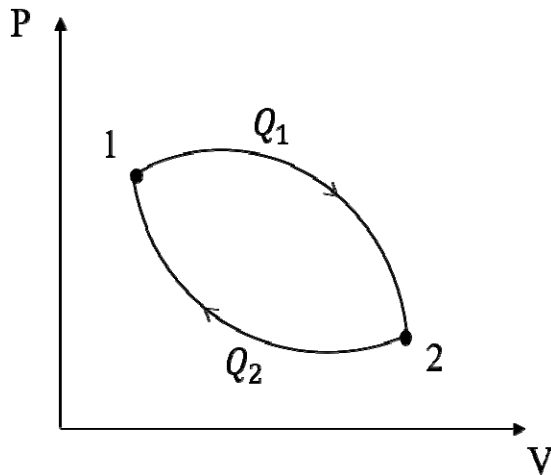


Рис. 8.3

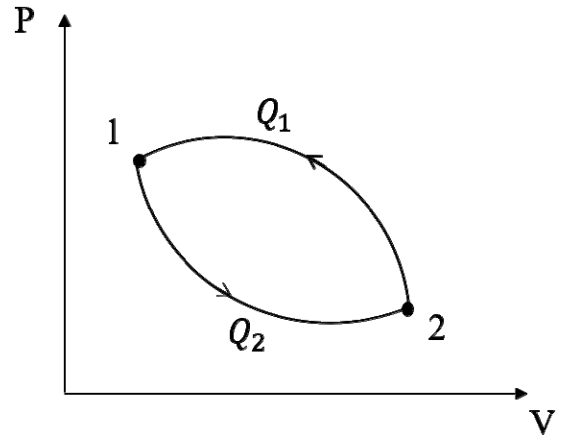


Рис. 8.4

2. Цикл Карно: диаграмма цикла Карно; КПД цикла Карно; КПД реальных тепловых машин; теорема Карно; обратный цикл Карно; холодильные машины

Рассмотрим тепловую машину, КПД которой самый высокий. Это самая эффективная машина среди всех тепловых машин (рис. 8.5). Её называют машиной Карно, или циклом Карно. Теоретически её КПД выше, чем КПД двигателя внутреннего сгорания (ДВС).

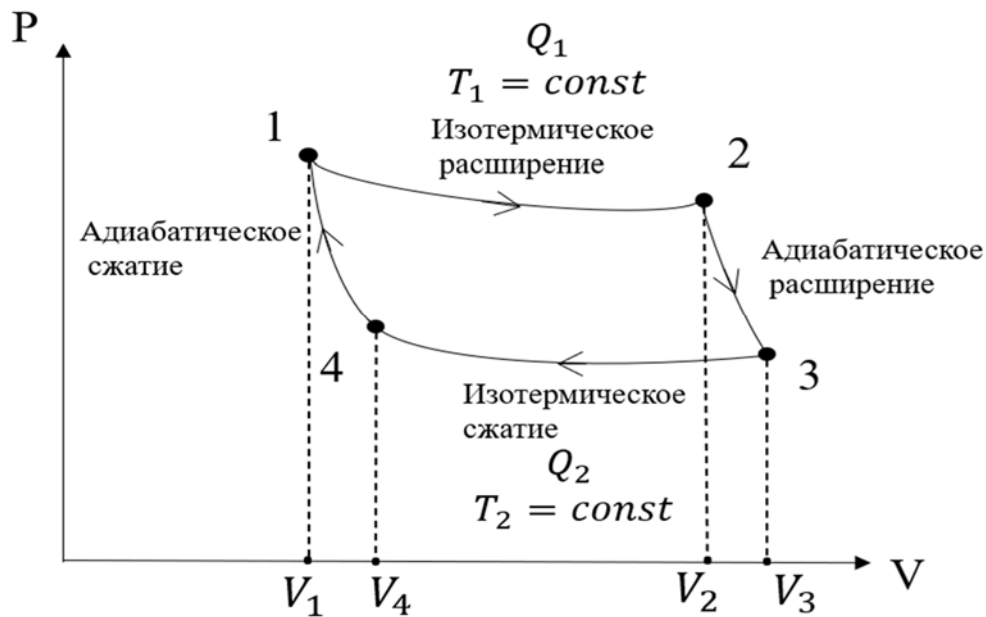


Рис. 8.5

В машине Карно цилиндр с поршнем, но без клапанов, так что во всех цилиндрах многократно используется одно и то же вещество. Источник энергии – бензин – поддерживает тепловой источник T_1 – нагреватель. Трение, потери на теплопроводность не учитываются. Нагреватель – вода с $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$. Вода закипает, и пар начинает двигать поршень в цилиндре от V_1 до V_2 . При изотермическом расширении и нагревании забирается тепло Q_1 от внешнего источника, при этом считаем, что температура источника тепла поддерживается постоянной (1 – 2). Далее подача тепла прекращается, и за счёт внутренней энергии поступившего в цилиндр пара поршень ещё немного продвигается от V_2 до V_3 (2 – 3). Этот процесс по определению адиабатический. При адиабатическом расширении (2 – 3) $Q = 0$, $\Delta U = A$; температура при этом упадёт до T_2 . Затем идёт обратный ход поршня (3 – 4) – это изотермическое сжатие при температуре T_2 . При этом остатки внутренней энергии газа Q_2 в цилиндре уходят в «холодильник» – резервуар с жидкостью, например водой с $t = 10\text{ }^\circ\text{C}$. Участок (4 – 1) обозначает адиабатическое сжатие, и цикл оказывается замкнутым – вернулись в исходное положение.

Согласно первому началу термодинамики потеря тепла за цикл ($Q_1 - Q_2$) должна перейти в работу, совершаемую газом в цилиндре по перемещению поршня

$$A = Q_1 - Q_2.$$

КПД цикла Карно – это относительное количество тепла, отобранного от нагревателя и переданного рабочему телу – газу

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

Если известны T_1 – нагревателя и T_2 – холодильника, то можно получить другую формулу

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

Сравним машину Карно с ДВС. При горении бензина ($T_1 \sim 2700$ К) в окружающий воздух переходит тепло и нагревает воздух до $T_2 = 300$ К. Согласно предыдущей формуле

$$\text{КПД} = \frac{2700 \text{ К} - 300 \text{ К}}{2700 \text{ К}} = 0,89 = 89 \text{ \%}.$$

На самом же деле $\eta_{\text{ДВС}} = 0,56 - 56,00 \text{ \%}$, что происходит из-за потерь на трение, утечку тепла, а вследствие необратимости процессов КПД снижается до $\eta_p = 30 \text{ \%}$.

Теорема Карно: КПД всех обратимых тепловых машин, имеющих одинаковые T_1 и T_2 , одинаков и определяется независимо от принципа работы.

КПД любой тепловой машины КПД η меньше цикла Карно $\eta_{\text{ц,к}}$

$$\eta < \eta_{\text{ц,к}}.$$

Как мы увидели, бóльшая часть полученной из топлива энергии возвращается холодильнику, т. е. в окружающую среду, – это приводит к нагреву окружающей среды и тепловому загрязнению. Так КПД электростанций, вырабатывающих энергию для обогрева, не более 30 %. КПД атомных электростанций находится в тех же пределах из-за их невозможности работать при высоких первоначальных температурах.

Машину Карно можно заставить работать и в обратном направлении (рис. 8.6). При этом Q_2 будет отбираться от холодильника, а Q_1 отдаваться нагревателю.

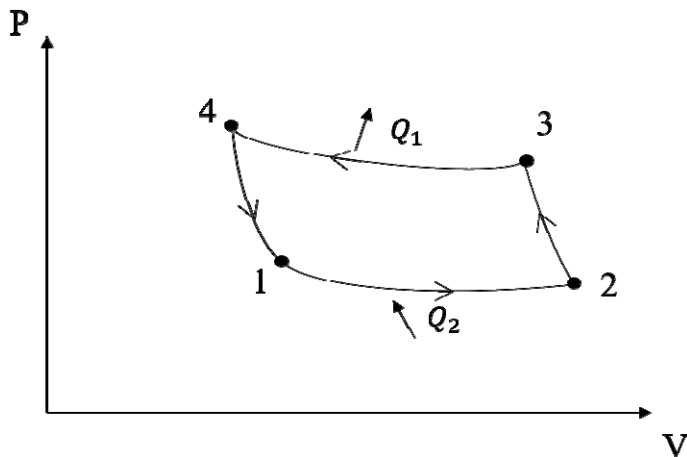


Рис. 8.6

Q_1 и Q_2 отрицательны. Тогда коэффициент преобразования холодной машины равен

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

На этом принципе работают холодильники и тепловые насосы.

Это отношение тепла, отобранного у охлаждающегося тела, к затраченной на это работе.

Так, в домашнем холодильнике температура резервуара холода $T_2 = -23 \text{ }^\circ\text{C}$ (250 К); температура горячего воздуха вблизи теплообменника $T_1 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ (310 К)

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{250}{310 - 250} = 4,2.$$

Таким образом, на каждый джоуль электроэнергии приходится 4,2 Дж тепла, отнятого от холодильника.

Но опять надо учитывать, что обратный цикл Карно – это идеальный случай, без потерь, и формула $\chi = \frac{Q_2}{A}$ соответствует идеальным условиям.

3. Энтропия, закон возрастания энтропии

Хотя количество тепла является функцией теплового процесса, тем не менее при равновесных процессах его можно выразить через изменение функции состояния, называемой энтропией. Энтропия является мерой неупорядоченности системы многих частиц. Чем выше степень беспорядка в координатах и скоростях частиц системы, тем больше вероятность p того, что система будет находиться в состоянии беспорядка.

Энтропия системы определяется как

$$S \equiv k \ln p,$$

где k – постоянная Больцмана.

В соответствии с определением вероятности система будет находиться в состоянии с большей вероятностью чаще, чем в состоянии с меньшей вероятностью. Стремление к состоянию с большей вероятностью так как $p \uparrow$, $S \uparrow$, то $\Delta S \geq 0$.

Чтобы вычислить изменение энтропии, достаточно знать отношение вероятностей

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln p_2 - k \ln p_1,$$

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right).$$

Идеальный газ

Вычислим изменение энтропии при расширении газа от V_1 до V_2 . Запишем относительную вероятность того, что частица в V_1 , а не в V_2 .

Для одной частицы

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2}, \quad V_1 \rightarrow p_1, \quad V_2 \rightarrow p_2.$$

Для N частиц

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N,$$

тогда

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

$$\Delta S = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \frac{T}{T},$$

$$\Delta S = \frac{NkT \ln(V_2 / V_1)}{T},$$

где $NkT \ln(V_2 / V_1) = \Delta Q$.

Полученный результат численно совпадает с формулой ΔQ изотермического расширения идеального газа

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \text{ или } dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Квазистатический случай

Энтропия – отношение количества теплоты, сообщённого системе $d'Q$, к температуре системы T , dS – полный дифференциал. Если обозначить S_1 – первое состояние, S_2 – второе состояние, то

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1.$$

$d'Q$ – это не та теплота, которая наблюдалась бы в реальном процессе, а та теплота, которая наблюдалась бы, если бы процесс был обратим.

Закон возрастания энтропии

Энтропия изолированной системы может только возрастать и по достижении максимального значения остаётся постоянной (не убывает). Это закон, определяющий направление всех тепловых процессов в замкнутой системе. Максимально возможное значение энтропия замкнутой системы приобретает в состоянии теплового равновесия. В замкнутой системе процессы необратимы. Прокомментируем это.

Имеется два тела. Их температуры одинаковы.

Тогда

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Если первое тело теряет ΔQ , то второе приобретает ΔQ

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= -\frac{\Delta Q}{T} \\ \Delta S_2 &= \frac{\Delta Q}{T} \end{aligned} \right\} T_1 = T_2.$$

Так что $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$.

Если температура тел различна так, что $T_1 > T_2$, то, рассматривая изменения состояния обоих тел как если бы они происходили квазистатически, получим

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= -\frac{\Delta Q}{T_1} \\ \Delta S_2 &= \frac{\Delta Q}{T_2} \end{aligned} \right\},$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} = \Delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

$$\Delta S \geq 0.$$

Убыль энтропии при переходе остывающего тела к упорядоченному состоянию перекрывается увеличением энтропии тела 2, так что в целом энтропия возрастает. Следовательно, процесс теплообмена идёт сам по себе в таком направлении, при котором степень беспорядка молекулярного движения, т. е. энтропия, возрастает.

Обратный процесс передачи тепла от более холодного тела к горячему был бы связан с уменьшением беспорядка молекулярного движения и энтропии, а поэтому самопроизвольно протекать не может.

Например, почему бы не использовать тепловую энергию океана? Даже при $\eta = 1 \%$ можно было бы получить $\sim 10^{24}$ Дж – это огромная энергия. Солнечная радиация восстановила бы тепло океана. Однако, осуществляя этот процесс, мы потеряем больше энергии, чем приобретём.

Локально энтропия может убывать. Например, энтропия морозильной камеры убывает. Но в целом с учётом всех частей системы (окружающего воздуха) $\Delta S \geq 0$. Деятельность человека на Земле приводит к локальному снижению S . Жизнь как биологическое явление характеризуется процессами, локально уменьшающими энтропию. Однако если рассматривать всю систему в целом, можно сказать, что Солнце в этой системе способствует возрастанию суммарной энтропии.

Так, Р. Клаузиус в 1867 г., применяя этот факт ко всей Вселенной, пришел к неверному выводу о «тепловой смерти Вселенной». Но нельзя забывать, что $\Delta S \geq 0$ для абсолютно замкнутой системы. В реальном мире всё взаимосвязано. А. Эйнштейн, взявшись за общую теорию относительности, пытаясь объединить все виды взаимодействий и полей в природе, исходил из замкнутости нашей Вселенной и пришёл к неверным результатам; в результате он согласился с тем фактом, что нельзя рассматривать Вселенную как замкнутую систему. А. Фридман, тогда ещё очень молодой учёный, высказывал мысль о расширении Вселенной. В наше время экспериментально доказано красное смещение в спектре далёких галактик, говорящее о возможном расширении Вселенной.

4. Статистический вес (термодинамическая вероятность).

Определение энтропии через статистический вес (для неравновесной системы). Обращение времени

Если система находится в равновесии, то параметры её постоянны, ее макросостояние не изменяется, но вместе с тем частицы, образующие систему, всё время перемещаются. Макросостояние меняется. Всякое макросостояние можно представить через множество возможных микросостояний. Число возможных микросостояний, посредством которого осуществляется данное макросостояние, есть статистический вес, или термодинамическая вероятность. Это огромное число. Так, для моля кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре $P = 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$, представить это невозможно.

Все микросостояния равновероятны. Вероятность макросостояния $\sim P$. P не является аддитивной величиной, поэтому берут $\ln P$. В статистической физике показано, что

$$S = k \ln P,$$

т. е. энтропия – это функция состояния термодинамической системы, но только для обратимых процессов.

Для моля кислорода $S = 200 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

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

Обращение времени

Если обратить время, то полная энтропия замкнутой системы станет убывать, тепло потечёт от холодного тела (сосуд 1) к горячему (сосуд 2) (рис. 8.7).

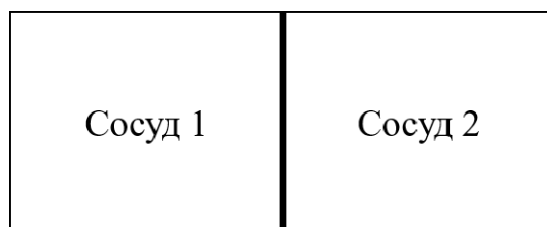


Рис. 8.7

$V_1 = V_2 = 1 \text{ см}^3$, $P = 1 \text{ атм}$. Число частиц в первом сосуде равно числу Авогадро, разделённому на количество кубических сантиметров в 22,4 л, т. е. $2,7 \cdot 10^{19}$. Вторым сосудом пуст. Если перегородку убрать, то примерно $\frac{1}{2}$ частиц перейдёт во второй сосуд. Сколько бы мы ни ждали, обратного процесса не будет. Будут лишь незначительные флуктуации.

Предположим, что время пошло вспять. При этом второй сосуд опустеет и в нём создастся вакуум. При наблюдении обратного хода, заснятого на плёнке, мы не обнаружили ничего неестественного, ни один физический закон не будет нарушен. Но существует бесчисленное множество других конфигураций, когда во втором и в первом сосудах число частиц почти одинаково. Поэтому на практике такой случай допустим, но его вероятность стремится к нулю. Дальнейший обратный ход привёл бы к постепенному заполнению второго сосуда, энтропия возрастает.

Все действительно фундаментальные законы симметричны относительно обращения времени.

Подобная симметрия означает, что при обращении направления движения всех частиц справедливы те же уравнения или законы. Это фундаментальный принцип симметрии.

5. Формулировки второго начала термодинамики

Итак, первый закон термодинамики – закон сохранения энергии – исключает возможность вечного двигателя первого рода, который бы совершил работу из ничего, без источника.

Второй закон термодинамики исключает возможность построения вечного двигателя второго рода за счёт тел, находящихся в тепловом равновесии и за счёт непосредственной передачи теплоты от менее нагретого к более нагретому телу или прямого преобразования теплоты в работу.

Второй закон (начало) термодинамики является фундаментальным законом природы. Имеет большое практическое значение и философское содержание.

Чтобы конструировать оптимальные системы, потребляющие горючее и производящие работу, необходимо уяснить ограничения, налагаемые вторым законом термодинамики.

Одна из формулировок второго начала термодинамики: невозможно совершить работу за счёт энергии тел, находящихся в тепловом равновесии.

Современная формулировка второго начала термодинамики – закона возрастания энтропии – гласит (формулировка Клаузиуса, который впервые ввёл понятие энтропии): в каждой изолированной макроскопической системе (за исключением Вселенной) изменение энтропии ΔS при любом реальном процессе удовлетворяет $\Delta S \geq 0$, при этом для обратимого (равновесного) процесса $\Delta S = 0$, для необратимых процессов $\Delta S > 0$. Необратимые процессы приводят к установлению равновесного состояния.

В этом состоянии энтропия изолированной системы достигает максимума.

К Вселенной закон возрастания энтропии неприменим: на очень больших расстояниях 10^{26} м существенную роль играют силы гравитации. Они определяют свойства пространства и времени. Эти условия отнюдь не стационарны. Они изменяются. Вселенная подобна любому телу, которое подвергается внешним воздействиям, её нельзя считать изолированной. И действительно, никаких признаков «тепловой смерти» не наблюдается.

Закон возрастания энтропии имеет два следствия.

1. Невозможен процесс, при котором тепло самопроизвольно переходит от менее нагретых тел к более нагретым (Р. Клаузиус).

2. Принцип запрета вечного двигателя второго рода: невозможно получить работу за счёт систематического охлаждения одного тела без каких-либо изменений во всех других телах. Никакая тепловая машина не имеет $\eta > \eta_{ц,к}$ (Д. Томпсон, М. Планк).

Итак, второе начало термодинамики позволяет построение тепловых машин, преобразующих тепло в работу.

Однако непосредственно отнять от нагретого тела тепло и превратить его в работу невозможно, необходимо промежуточное тело (рабочее тело), через которое необходимо осуществлять это превращение. При этом окажется, что рабочее тело для совершения работы необходимо нагреть за счёт энергии источника, и не вся эта энергия перейдет в работу, большая часть уйдет в окружающую среду.

Выводы

1. Можно построить тепловую машину, преобразующую тепло в работу.

2. Работа, получаемая при тепловом процессе, максимальна, если процесс обратим.

3. КПД обратимых процессов выше, чем у необратимых. Реальные процессы необратимы.

4. Максимальное КПД у тепловых машин, работающих по циклу Карно, – это идеальный случай, исключаяющий потери на трение.

5. Нельзя забрать тепло более холодного тела и превратить его в полезную работу без дополнительных затрат энергии, самопроизвольно этот процесс недостижим (холодильная машина).

6. Невозможны процессы, единственным конечным результатом которых явилась бы отняtie от некоторого тела определённого количества тепла и превращение этого тепла в работу.

Примеры лекционных демонстраций по разделу «Термодинамика»

Определение изменения энтропии

Оборудование: устройство для определения изменения энтропии ФПТ 1-11.

Порядок проведения опыта. Представляется принцип действия электронной установки (рис. 8.8), позволяющей: 1) построить диа-

грамму плавкости металлического образца (сплава олова) в диапазоне температур 20 – 300 °С; 2) определить температуру плавления образца; 3) определить величину изменения энтропии сплава олова; 4) провести проверку справедливости закона «охлаждения» Ньютона при остывании сплава олова. Демонстрируют характер изменения температуры образца со временем при нагревании по показаниям приборов устройства. Объяснения связывают с идеальной диаграммой плавкости.



Рис. 8.8

Лекционные демонстрации по разделу «Термодинамика», разработанные на кафедре общей и прикладной физики ВлГУ, представлены в работе А. Ф. Галкина, Л. В. Грунковой, В. В. Дорожкова [1]. В изучении курса общей физики по разделу «Молекулярная физика и термодинамика» и получении наглядного представления о физических законах может помочь видеокурс В. И. Гервидса [2].

Вопросы для самоконтроля

1. В чём заключается равновесное состояние термодинамической системы?
2. Какие процессы называются обратимыми, а какие – необратимыми?
3. Какие бывают циклы?
4. Диаграмма цикла Карно – нарисуйте и поясните работу машины Карно.
5. Как рассчитываются КПД тепловых машин?
6. Обратный цикл Карно – поясните его применение на практике.
7. Что такое энтропия?
8. В чём заключается закон возрастания энтропии и каковы условия его осуществления?
9. Приведите формулировки второго начала термодинамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вторая часть лекций по физике представила информацию по молекулярной физике и термодинамике: молекулярно-кинетическую теорию идеального газа; элементы классической статистики; реальные газы; фазовые переходы; жидкое состояние вещества; элементы физической кинетики; первое начало термодинамики; второе начало термодинамики.

Третья часть лекций по физике, посвящённая электромагнетизму, будет содержать материал по напряжённости электрического поля; элементам теории поля; физике проводников и диэлектриков; законам постоянного тока; напряжённости магнитного поля в веществе и вакууме; закону электромагнитной индукции.

Лекционный материал будет сопровождаться примерами лекционных демонстраций и вопросами для самоконтроля студентов. Рекомендательный библиографический список будет содержать ссылки на основные курсы по физике для высших учебных заведений, а также учебно-методические пособия по лекционным демонстрациям по физике. Лекции по электромагнетизму будут содержать материал, соответствующий программе по физике для высших учебных заведений.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Галкин, А. Ф.* Физика в лекционных демонстрациях : учеб.-метод. пособие / А. Ф. Галкин, Л. В. Грунская, В. В. Дорожков ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2019. – 171 с. – ISBN 978-5-9984-0957-8.

2. *Гервидс, В. И.* Лекционные демонстрации по физике [Электронный ресурс] / В. И. Гервидс. – URL: <https://www.youtube.com/watch?v=9zIynk0LszA> (дата обращения: 08.07.20).

3. *Иродов, И. Е.* Физика макросистем / И. Е. Иродов. – М. ; СПб. : Физматлит, 2001. – 197 с. – ISBN 978-5-9963-2589-4.

4. *Савельев, И. В.* Курс общей физики. В 3 т. Т. 1 / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1977. – 432 с.

5. *Матвеев, А. Н.* Механика / А. Н. Матвеев. – М. : Высш. шк., 1987. – 360 с. – ISBN 5-329-00742-9.

6. *Сивухин, Д. В.* Общий курс физики. В 5 т. Т. 1 / Д. В. Сивухин. – М. : Наука, 1975. – 552 с. – ISBN 978-5-9221-1512-4.

7. *Телеснин, Р. В.* Молекулярная физика / Р. В. Телеснин. – М. : Высш. шк., 1973. – 360 с. – ISBN 978-5-8114-1002-6.

8. *Зисман, Г. А.* Курс общей физики. В 3 т. Т. 1 / Г. А. Зисман, О. М. Тодес. – М. : Наука, 1969. – 340 с.

9. *Трофимова, Т. И.* Курс физики / Т. И. Трофимова. – М. : Высш. шк., 1990. – 478 с. – ISBN 5-7695-2629-7.

10. *Кунин, В. Н.* Конспект лекций по трудным разделам физики / В. Н. Кунин ; Владим. политехн. ин-т. – Владимир, 1982. – 52 с.

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

12. 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.

13. *Матвеев, А. Н.* Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М. : Высш. шк., 1987. – 360 с.

14. *Сивухин, Д. В.* Общий курс физики. В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – 5-е изд., стер. – М. : ФИЗМАТЛИТ ; Изд-во МФТИ, 2021. – 544 с. – ISBN 978-5-9221-1514-8.

15. *Трофимова, Т. И.* Курс физики : учеб. пособие для инженерно-техн. специальностей вузов / Т. И. Трофимова. – 18-е изд., стер. – М. : Академия, 2010. – 560 с. – ISBN 5-7695-2629-7.

16. *Зисман, Г. А.* Курс общей физики. В 3 т. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. Колебания и волны / Г. А. Зисман, О. М. Годес. – 7-е изд., стер. – М. : Лань, 2007. – 352 с. – ISBN 978-5-8114-4101-3.

17. *Айзензон, А. Е.* Курс физики : учеб. пособие / А. Е. Айзензон. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2009. – 374 с. – ISBN 978-5-06-004873-5.

18. *Детлаф, А. А.* Курс физики : учеб. пособие для вузов / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. – 4-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2002. – 718 с. – ISBN 978-5-7695-4875-8.

19. *Фриш, С. Э.* Курс общей физики. В 3 т. Т. 1. Физические основы механики. Молекулярная физика. Колебания и волны / С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. – 13-е изд., стер. – М. : Лань, 2009. – 480 с. – ISBN 975-5-8114-0663-0.

20. *Ремизов, А. Н.* Курс физики : учеб. для вузов / А. Н. Ремизов, А. Я. Потапенко. – 2-е изд., стер. – М. : Дрофа, 2004. – 720 с. – ISBN 5-7107-8221-1.

21. *Путилов, К. А.* Курс физики. В 3 т. Т. 1. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика / К. А. Путилов. – 11-е изд., стер. – М. : ГИФМЛ, 1963. – 560 с.

22. *Хайкин, С. Э.* Общий курс физики. Т. 1. Механика / С. Э. Хайкин. – М. : ГИТТЛ, 1940. – 372 с.

23. *Хвольсон, О. Д.* Курс физики. В 5 т. Т. 1 / О. Д. Хвольсон. – 7-е изд., доп. – Л. : ГТТИ, 1933. – 656 с.

24. *Киттель, Ч.* Берклевский курс физики / Ч. Киттель, У. Найт, М. Рудерман. – 3-е изд., стер. – М. : Лань, 2005. – 480 с.

25. *Радченко, И. В.* Молекулярная физика / И. В. Радченко. – М. : Наука, 1965. – 479 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА.....	4
Лекция № 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	4
Вопросы для самоконтроля	15
Лекция № 2. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ...	16
Вопросы для самоконтроля	32
Лекция № 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.....	33
Вопросы для самоконтроля	45
Лекция № 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	46
Вопросы для самоконтроля	55
Лекция № 5. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	56
Вопросы для самоконтроля	65
Лекция № 6. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	66
Вопросы для самоконтроля	91
ТЕРМОДИНАМИКА	92
Лекция № 7. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	92
Вопросы для самоконтроля	103
Лекция № 8. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	104
Вопросы для самоконтроля	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
РЕКОМЕНАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	119

Учебное издание

ГРУНСКАЯ Любовь Валентиновна

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор Е. А. Платонова

Технический редактор Ш. В. Абдуллаев

Корректор О. В. Балашова

Компьютерная верстка Е. А. Кузьминой

Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 24.12.21.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,21. Тираж 50 экз.

Заказ

Издательство

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