

**Конспект лекций
по молекулярной физике
для студентов ИФИТ**

ЛЕКТОР, К.Ф-М. Н., ДОЦЕНТ, К.Ю. КАЗАКОВ

Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток

23 мая 2005 г.

Содержание

1	Лекция №1 "С чего начинается термодинамика... "	5
1.1	Введение	5
1.2	Нулевое начало термодинамики	6
1.3	Какой термометр правильный?	7
1.3.1	Жидкостный термометр	8
1.3.2	Газовый термометр	9
1.4	Вопросы для самостоятельной работы	11
2	Лекция №2 "Уравнение состояния"	13
2.1	Газообразное состояние вещества	13
2.2	Уравнение состояния идеального газа	13
2.2.1	Идеальный газ	14
2.2.2	Абсолютная термодинамическая шкала	15
2.3	Уравнение состояния и его следствия	17
2.4	Газовые смеси	19
2.5	Вопросы для самостоятельной работы	20
3	Лекция №3 "Первое начало термодинамики"	21
3.1	Квазистатические процессы	21
3.2	Работа при расширении газа	22
3.3	Эквивалентность теплоты и работы	25
3.3.1	Внутренняя энергия	26
3.4	Закон сохранения энергии для тепловых процессов	26
3.5	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	27
4	Лекция №4 "Теплоемкость"	28
4.1	Определение теплоемкости	28
4.1.1	Внутренняя энергия и нагревание при постоянном объеме	29
4.1.2	Энтальпия и нагревание при постоянном давлении	30
4.2	Уравнение Роберта Майера	30
4.3	Политропический процесс	31
4.4	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	32
5	Лекция №5 "Циклические процессы"	34
5.1	Цикл Карно	34
5.2	Анализ работы двигателя внутреннего сгорания	37
5.3	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	39
6	Лекция №6 "Второе начало термодинамики"	41
6.1	Теорема Карно	41
6.2	Второе начало термодинамики	43
6.3	Абсолютная шкала температур	44
6.4	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	45

7	Лекция №7 "Энтропия"	46
7.1	Общая формулировка второго начала	46
7.1.1	Приведенная теплота	46
7.1.2	Неравенство Клаузиуса	47
7.1.3	Верхний предел КПД	48
7.2	Функции состояния и функции процесса	49
7.3	Энтропия	50
7.4	Закон возрастания энтропии	51
7.5	Выводы	52
7.6	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	52
8	Лекция №8 "Классическая теория теплоемкости"	53
8.1	Степени свободы	53
8.1.1	Поступательное движение	53
8.1.2	Вращательное движение	53
8.1.3	Колебательное движение	54
8.2	Равнораспределение кинетической энергии по степеням свободы	54
8.3	Теплоемкость	55
8.3.1	Одноатомные газы	55
8.3.2	Двухатомные газы	56
8.3.3	Многоатомные газы	56
8.4	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	58
9	Лекции №9, 10 "Распределение Максвелла молекул по скоростям"	59
9.1	Постановка задачи	59
9.2	Вывод формулы распределения	61
9.3	Распределение по абсолютным скоростям	64
9.4	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	65
10	Лекции №11 "Распределение Максвелла–Больцмана"	67
10.1	Барометрическая формула	67
10.1.1	Распределение Больцмана	68
10.2	Вывод распределения Больцмана в МКТ	70
10.2.1	Распределение Максвелла–Больцмана	71
10.3	Каноническое распределение Гиббса	72
10.4	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	73
11	Лекции №12 "Статистический смысл энтропии"	74
11.1	(Вспомним) закон возрастания энтропии	74
11.2	Термодинамическая вероятность состояния	75
11.2.1	Вероятность распределения молекул по объему	75
11.2.2	Микро- и макросостояния	76
11.3	Статистические флуктуации	78
11.4	Статистический характер второго закона	79
11.5	Вопросы для самостоятельной работы и задачи	80

12 Лекции №13 "Уравнение Ван-дер-Ваальса"	82
12.1 Межмолекулярное взаимодействие	82
12.1.1 Размеры молекул	83
12.1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия	84
12.2 Вывод уравнения	86
12.2.1 Поправка на собственный объем молекул	87
12.2.2 Учет внутреннего давления	87
12.3 Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса	88
12.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи	89
13 Лекции №14 "Изотермы реального газа"	90
13.1 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса	90
13.1.1 Критические макропараметры	92
13.2 Изотермы реального газа	92
13.2.1 Термодинамическая устойчивость	92
13.2.2 Правило Максвелла	93
13.2.3 Метастабильные состояния	94
13.3 Критическое состояние вещества	96
13.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи	97
14 Экзаменационные вопросы	99

1 Лекция №1 "С чего начинается термодинамика. . . "

Введение. Нулевое начало термодинамики. Какой термометр правильный?

Если что-то нельзя выразить в числах, то об этом нам известно очень мало.

Уильям Томсон (Лорд Кельвин)

Цель лекции — ввести понятие температуры как физической величины, служащей для характеристики состояния теплового равновесия макроскопических тел; разобрать способы количественного определения температуры.

1.1 Введение

Классическая механика изучает простейшую форму движения физических тел — механическое движение. Изучая курс механики, у вас была возможность познакомиться с понятием механической системы — физической системы (системы тел), для описания которой используются законы механики Ньютона.

Учитывая внутреннее, т. е. атомно-молекулярное, строение физических тел, мы будем называть их **макроскопическими**. Беспорядочное и непрерывное движение огромного числа одинаковых частиц, из которых состоят макроскопические тела, порождает качественно новый тип явлений, называемым **тепловым**.

Молекулярная физика изучает физические свойства тел на основе рассмотрения их *микроскопического* (молекулярного) строения. Круг проблем, охватываемых молекулярной физикой очень широк. Это — строение вещества и его изменение под действием внешних факторов (давлением, температуры, гравитационного и других силовых полей), явления переноса (диффузия, теплопроводность, вязкость), фазовое равновесие и процессы фазовых переходов (кристаллизация, плавление, испарение, конденсация и др.), критические состояния вещества, поверхностные явления на границах раздела фаз.

Задачи молекулярной физики решаются методами *статистической физики, термодинамики и физической кинетики*.

Термодинамика, изучает самые общие "правила поведения" макроскопических систем тел, находящихся в определенном физическом состоянии, — состоянии *термодинамического*, или *теплового, равновесия*. **Тепловое равновесие** — это такое состояние изолированной от окружающей среды макроскопической системы, в которое она с течением времени всегда переходит. Тепловое равновесие есть физическая абстракция. Окружающий нас мир живой и неживой природы представляет собой системы, не находящиеся в состоянии теплового равновесия. Однако такая упрощенная модель для ряда практически важных случаев она приводит к верным результатам.

Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (начал), которые не выводятся из более простых или более фундаментальных законов.

Статистическая физика, обосновывает законы термодинамики, устанавливает их связь с законами движения микрочастиц, образующих тела. Можно сказать, что термодинамика и статистическая физика "смотрят" на тела каждая со своей стороны: первая — снаружи, вторая — изнутри. Естественно, статистическая физика дает намного больше информации о физических телах, чем термодинамика. В свою очередь это позволяет и выяснить границы применимости термодинамики.

Следует отметить, что законы термодинамики имеют универсальный характер, выходя далеко за рамки описания лишь тепловых процессов, и выполняются независимо от той или иной природы сложных физических систем. Например, к термодинамике применима к диэлектрикам, магнетикам, сверхпроводникам, плазме и электромагнитному излучению.

1.2 Нулевое начало термодинамики

Состояние теплового равновесия характеризуется небольшим числом физических величин, называемых **параметрами состояния**, или **макропараметрами**. Основным параметром состояния является *температура*. Придать строгий физический смысл этому столь привычной для нас величине не так просто как кажется на первый взгляд.

Операция, которую мы называем "измерение температуры тела", связана с тепловым взаимодействием термометра и тела. Из повседневного опыта известно, что при контакте двух с разной степенью нагретости телота самопроизвольно переходит от теплого тела к холодному до тех пор, пока тела не станут "одинаково теплыми". Другими словами, пока между ними не установится **тепловое равновесие**.

Рассмотрим следующий пример. Пусть термометр показывает, что температуры воды в некоторой емкости и камня одинаковы и равны, скажем, 18°C . Естественно ожидать, что при опускании камня в сосуд с водой температура каждого из этих тел не изменится. Никаких изменений и не следует ожидать, поскольку опыт говорит о том, что при контакте двух тел с одинаковой степенью нагретости никаких изменений нагретости не происходит. Но, отсутствие каких-либо изменений отражает особое свойство реального мира, которое может стать основой для *точного определения* температуры! Существование температуры — физического параметра единого для всех частей системы, пребывающей в равновесии, лежит в основе *нулевого начала термодинамики*:

если два физических тела A и B , которые порознь находятся в тепловом равновесии с третьим телом C , привести в контакт между собой, то они то же будут пребывать в тепловом равновесии.

Таким образом, нулевое начало термодинамики придает понятию температуры объективный смысл и определяет способ ее измерения:

Если $t_C = t_A$ и $t_C = t_B$, то тела A и B имеют одинаковую температуру

$$t_A = t_B = t_C.$$

Это обстоятельство является краеугольным камнем **термометрии** — раздела физики и измерительной техники, посвященному методам и средствам измерения температуры. Лишь в середине XX в., после того как были сформулированы *первое* и *второе начала термодинамики*, физики пришли к единому мнению, что факт существования теплового равновесия, а следовательно и его количественной характеристики, — температуры — не тривиален.

Обратите внимание, что мы говорим об идеальных системах — замкнутых системах. Эти системы изолированы от окружающей их среды. Изолированную систему можно искусственно создать, если поместить тело в твердую адиабатическую, или теплонепроницаемую, оболочку. Наиболее совершенной адиабатической оболочкой являются стенки сосуда Дьюара¹.

Строго говоря нулевому началу должно бы предшествовать постулат о существовании самого состояния теплового равновесия (*общие начала термодинамики*):

изолированная макроскопическая система (предоставленная сама себе) стремится к состоянию теплового равновесия и после его достижения не может самопроизвольно из него выйти.

Общее и нулевое начала — это первичные законы, т. е. законы, которые не выводятся из более простых или более фундаментальных утверждений. В открытых системах, через которые движутся потоки массы, импульса, энергии действуют другие законы. В открытой системе может установиться динамическое равновесие, при котором обмен с внешней средой будет стационарным, т. е. независимым от времени.

1.3 Какой термометр правильный?

Температура не может быть измерена непосредственно. Любой метод измерения температуры связан с применением **температурной шкалы**, — способа получения численных значений температуры посредством измерения других физических величин. Температура t — величина, которую в принципе невозможно измерить без использования температурной шкалы, которая устанавливает связь температуры с измеряемой величиной. Последняя называется **термометрической величиной**.

¹ 20 января 1893 г. на общедоступной лекции в лондонском Королевском институте физик и химик Джеймс Дьюар (1842–1923) впервые продемонстрировал публике, изобретенный им сосуд для хранения сжиженных газов. Залитый в него жидкий кислород с температурой кипения -183°C не кипел, а вел себя как простая вода. Колба с двойными посеребренными изнутри стенками, из пространства между которыми выкачан воздух, стала именоваться **сосудом Дьюара**. За столетие с лишним его удачная конструкция не претерпела практически никаких изменений.

В качестве термометрической величины может использоваться высота столба жидкости в капилляре, давление газа при постоянном объеме, электрическое сопротивление металла, разность электрических потенциалов между двумя спаями различных металлов, интенсивностью оптического излучения и т. д.

Температурная шкала устанавливается путем выбора одной или двух подходящих **реперных точек**. Числовое значение приписывается либо каждой из этих точек, либо одной из них и их разности или отношению.

Основная проблема при построении температурной шкалы состоит в том, что способ построения шкалы и значения температуры вообще говоря зависят от того, какая термометрическая величина принята в качестве индикатора температуры.

1.3.1 Жидкостный термометр

В качестве термометрической величины, служащей индикатором температуры, можно взять высоту столба h жидкости в капиллярной трубке

$$(1) \quad t = ah,$$

где постоянный коэффициент a можно вычислить, если термометр привести в тепловой контакт с телом, находящимся в определенном состоянии (например, точки кипения t_s и замерзания t_i воды)

$$(2) \quad a = \frac{t_s - t_i}{\Delta h},$$

где $\Delta h = h_s - h_i$ соответствующее изменение высоты столба жидкости в капиллярной трубке.

Немецкий механик и физик ГАБРИЕЛЬ ДАВИД ФАРЕНГЕЙТ (1686–1736) первый предложил использовать ртуть в качестве термометрического вещества. Изучая теплоту смеси холодной и горячей воды, он создал самый точный стеклянный жидкостный термометр своего времени².

В настоящий момент самой употребительной температурной шкалой в англоязычных странах является температурная шкала Фаренгейта, в которой две реперные точки — точка замерзания воды (32°F) и точка кипения воды при нормальном атмосферном давлении 760 мм рт. ст. или 101 325 Па (212°F)

$$(3) \quad a_F = \frac{180 \text{ }^\circ\text{F}}{\Delta h}, \quad t_F = a_F h.$$

Деление интервала между точками замерзания³ и кипения воды на 100 градусов для получения 100-градусной шкалы исторически стало ассоциироваться с именем шведского астронома и физика АНДРЕСА ЦЕЛЬСИЯ

²Г.Д. Фаренгейт предложил принять за нулевую реперную точку низшую температуру, которую можно получить, используя смесь льда и соли, так как температура смеси льда и воды всегда одна и та же. В качестве верхней реперной точки (по предложению в 1701 г. И. Ньютона) — температуру "здорового" человека. Интервал между этими двумя реперными точками делили при этом на 96 градусов.

³Точка замерзания воды определяется как температура хорошо размешанной смеси льда и воды, насыщенным воздухом при нормальном атмосферном давлении.

(1701–1744). Нулевой отсчет (0°C) соответствует точке замерзания воды, а отсчет 100°C — точке кипения.

$$(4) \quad t_F = \frac{9}{5} t_C + 32^\circ\text{F}.$$

Однако жидкостные термометры, использующие различные термометрические вещества (например ртуть, спирт или воду) будут показывать несколько разные значения температуры. Это связано с тем, что у различных веществ температурная зависимость коэффициента теплового расширения разная. Отличия в показаниях будут возрастать, если температура измерения лежит далеко от реперных точек. Например, если ртутный термометр показывает температуру воды 50°C , то спиртовой термометр показывает около $48,5^\circ\text{C}$!

1.3.2 Газовый термометр

В этой связи в качестве термометрического вещества целесообразно использовать разреженный газ. Действие газового термометра основано на пропорциональности между температурой и давлением газа при постоянном объеме. Показания температуры практически не зависят от рода используемого газа, если только газ достаточно разреженный и его состояние далеко от состояния конденсации. Таким образом, газовый термометр обеспечивает надежное измерение температуры, так как он дает одно и то же значение независимо от химической природы используемого газа.

Рассмотрим принцип работы газового термометра с постоянным объемом, см. Рис. 1.

Наблюдаемой термометрической величиной является давление P , соответствующее данному объему при различных температурах. Это давление требуется для поддержания мениска (границы раздела газ–жидкость).

Используя такой термометр, можно произвольно определить отношение температур для двух реперных точек через отношение давлений

$$(5) \quad \frac{P_s}{P_i} = \frac{T_s}{T_i},$$

где индексы s и i означают точку кипения и точку замерзания воды.

Поскольку количество газа можно изменять (уменьшать) в колбе газового термометра, то давление в точке замерзания P_i можно сделать достаточно низким. Согласие в показаниях газовых термометров с постоянным объемом означает, что в пределе очень низкого давления (плотности) *все* газы независимо от химического состава *точно* дают одно и то же предельное значение $\frac{P_s}{P_i}$, равное $1,36609 \pm 0,00004$. Это означает, что мы можем определить температурную шкалу, воспользовавшись условием

$$(6) \quad \frac{T_s}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P_s}{P_i} = 1,36609.$$

Газовую термометрическую шкалу можно полностью определить наложив дополнительное условие

$$(7) \quad T_s - T_i = 100,$$

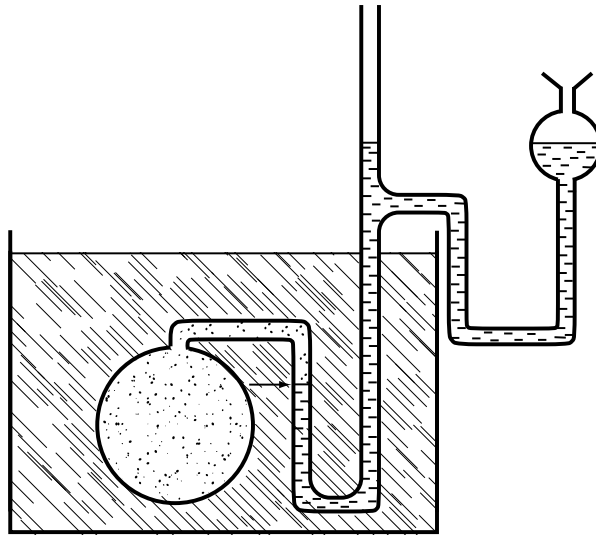


Рис. 1: Простейшая схема газового термометра с постоянным объемом, с помощью которого можно определять абсолютную температуру T . Стрелка указывает на отметку, определяющую объем газа (He , N_2), давление которого меняется с изменением температуры окружающей жидкости. Давление измеряется весом столба жидкости в манометре, представляющем собой U -образную трубку, наполненную жидкостью. В действительности газовый термометр представляет собой очень сложно устроенное устройство и сложный в управлении прибор.

которое устанавливает такую же величину градуса, как в шкале Цельсия, в которой $T_i = 0$ и $T_s = 100$. Решая совместно уравнения (6) и (7), нетрудно найти, что $T_i = 273,16$ и $T_s = 373,16$.

Для произвольного значения температуры T , соответствующей давлению P , можно написать

$$(8) \quad \frac{T}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i}$$

или

$$(9) \quad T = T_i \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i} = 273,16 \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i}.$$

Это формула показывает, что для нахождения температуры тела в газовой термометрической шкале, нужно измерить давление 1) P газа данного объема, которое установится после того, как газ будет находиться в тепловом контакте с телом в течение времени, достаточного для установления теплового равновесия; 2) P_i того же самого количества газа, заключенного в том же объеме и находящегося в тепловом равновесии со смесью воды и льда. Чтобы получить точный результат необходимо взять предельное значение отношения $\frac{P}{P_i}$ при уменьшении количества газа в данном объеме.

Эксперимент показывает, что **тройная точка**⁴ воды обладает лучшей воспроизводимостью, чем точка замерзания воды. Проблема заключается в

⁴Тройная точка (triple point) воды — это температура, при которой лед, водяной пар и вода существуют в отсутствии воздуха и любых других веществ, способных заметно

том, что растворимость воздуха в воде мала, но ею нельзя пренебрегать (любое вещество, растворенное в воде, снижает температуру замерзания воды). В воде, образовавшейся из тающего льда, воздуха нет. Поэтому однородная смесь насыщенной воздухом воды и тающего льда не находится в строго определенном равновесном состоянии. Фактическое состояние зависит от скорости перемешивания, т. е. от того сколько воздуха растворено в воде. Поэтому точку замерзания воды при высокоточных измерениях воспроизводить трудно. Опыт показывает, что температура такой системы воспроизводится с точностью $\pm 0,0001$ °С и не зависит от относительных количеств паров воды, жидкости и льда. Абсолютная погрешность воспроизведения нормальной точки кипения воды составляет 0,002–0,01 °С, а нормальной точки таяния льда 0,0002–0,001 °С.

Если принять значение тройной точки *точно* 273,16 градуса в качестве *единственной* реперной точки, то газовая шкала теперь будет определяться следующими соотношениями

$$(11) \quad \frac{T}{T_{tp}} = \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}}, \quad T_{tp} = 273,16 \quad \text{и} \quad P_{tp} = 609 \text{ Па.}$$

В этой шкале температура таяния льда будет соответствовать температуре 273,15 градуса, что только на 0,01 градуса отличается от значения, полученного из формул (6) и (7).

1.4 Вопросы для самостоятельной работы

1. Почему верно следующее утверждение: "Термодинамика не знает времени".
2. Перечислите как можно больше наблюдаемых величин, которые изменяются с изменением температуры и которые в принципе можно было бы использовать для ее измерения.
3. При какой температуре по шкале Кельвина численные значения температур по шкале Цельсия и Фаренгейта совпадают?
4. Согласно ртутному термометру вода в ведре имеет температуру 4°С. Почему водяной термометр показывал бы отрицательную "температуру"?
5. При определении точки плавления некоторого металлического сплава с помощью газового термометра постоянного объема были получены следующие значения давления газа при соответствующих значениях давления в тройной точке воды (давление в таблице указано в мм рт. ст., 1 атм. = 760 мм рт. ст.):

P_{tp}	100,0	200,0	300,0	400,0
P	233,4	471,6	714,7	962,9

распространяться в воде

$$(10) \quad t_{tp} = 0,01 \text{ °С}, \quad p_{tp} = 609 \text{ Па.}$$

Определите предельное значение отношения P/P_{tr} , когда P_{tr} стремится к нулю. Какова температура плавления сплава? **Замечание:** *Задачу решите графически, предварительно построив на миллиметровке график зависимости отношения P/P_{tr} от P_{tr} .*

6. В международной шкале температур используется одна единственная реперная точка, см. соотношение (11). В этой шкале точка таяния льда соответствует температуре 273,15, что только на 0,01 отличается от значения, полученного из соотношений (6) и (7). Прокомментируйте это факт?

2 Лекция №2 "Уравнение состояния"

*Газообразное состояние вещества. Уравнение состояния идеального газа:
идеальный газ, абсолютная термодинамическая шкала.
Уравнение состояния и его следствия. Газовые смеси.*

"Математик может говорить, что ему хочется, но физик должен, хотя бы в какой-то мере, быть в здравом рассудке".

Джозайя Уиллард Гиббс

Цель лекции — рассмотреть соотношения между температурой и и другими *параметрами состояния* разреженных газов, в результате которых можно получить *уравнение состояния идеального газа*; на основе этого уравнения вывести *закон Дальтона*; также получить важное соотношение между физическими характеристиками макроскопического тела, которое следует из факта существования его уравнения состояния.

2.1 Газообразное состояние вещества

Газ — агрегатное состояние вещества, в котором его частицы не связаны или весьма слабо связаны силами взаимодействия и движутся свободно, заполняя весь предоставленный им объем.

Газ целиком заполняет сосуд, в котором он находится, принимает его форму. В отличие от твердых тел и жидкостей, объем газа существенно зависит от давления и температуры.

Область значений давления P и температуры T , при которых существует газообразное состояние вещества, очень обширна. Поэтому свойства газов при изменении температуры и давления меняются в широких пределах. Так, при нормальных условиях (при 0°C и нормальном атмосферном давлении 101325 Па) плотность газов (например, $\rho_{\text{O}_2} = 1,4567\text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{N}_2} = 1,2748\text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{He}} = 0,178\text{ кг/м}^3$) примерно в 1000 раз меньше плотности того же вещества в твердом и жидком состояниях (например, $\rho_{\text{O}_2} = 1140\text{ кг/м}^3$ при -183°C , $\rho_{\text{N}_2} = 808\text{ кг/м}^3$ при -196°C , $\rho_{\text{He}} = 124,9\text{ кг/м}^3$ при $-268,9^\circ\text{C}$). При комнатных температурах и глубоком вакууме, например $P \sim 10^{-14}$ мм рт. ст., плотность газов $\rho \sim 10^{-17}\text{ кг/м}^3$. При высоких давлениях вещество, которое при сверхкритических температурах можно считать газом, обладает огромной плотностью. Так, в центре некоторых звезд $\rho \sim 10^{12}\text{ кг/м}^3$. В зависимости от внешних условий в широких пределах изменяются и такие важные физические характеристики газов как теплопроводность, вязкость и др.

Итак, молекулярно-кинетическая теория (МКТ) рассматривает газ как совокупность слабо взаимодействующих частиц, находящихся в тепловом движении. На основе этих представлений МКТ объясняет многие физические свойства газов, — особенно разреженных.

2.2 Уравнение состояния идеального газа

Считая, что известен химический состав газа и его масса, для описания его состояния можно воспользоваться такими макропараметрами, как объем V , занимаемый газом, давление P , и температура T газа.

Связь между этими макропараметрами *разреженных* газов может быть получена из двух эмпирических газовых законов (количество газа постоянно):

$$\begin{array}{ll} \text{закона Бойля–Мариотта} & PV = \text{const (при } T = \text{const)} \\ \text{закон Гей–Люссака (1778-1850)} & \frac{V}{T} = \text{const (при } P = \text{const)}. \end{array}$$

Соотношение, объединяющее оба эти соотношения, имеет простой вид (закон, открытый в 1834 г. французом ЭМИЛЕМ КЛАПЕЙРОНОМ (1799–1864))

$$(12) \quad \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

Однако это соотношение не учитывает одно замечательное свойство газов, связанное с их внутренней структурой. В 1811 году итальянский ученый АМАДЕО АВАГАДРО (1776–1856) установил, что одинаковое количество молекул различных газов занимает один и тот же объем при одинаковой температуре и давлении. В 1874 г. Д.В. МЕНДЕЛЕЕВ (1834–1907) в ходе экспериментов получил значение постоянной в уравнении (12) для 1 моля газа (уравнение Менделеева–Клапейрона)

$$(13) \quad \frac{PV}{T} = R,$$

где R — константа, одинаковая для всех газов. Она называется *универсальной газовой постоянной*. По своему физическому смыслу представляет работу расширения 1 моль газа при его нагревании на 1 градус при постоянном давлении. Ее численное значение можно найти, измерив объем V моля газа при нормальном давлении ($P_a = 101325$ Па) и температуре 0° ($T_0 = 273,15$ К). По современным данным $V = 22413,6 \pm 9$ см³/моль, тогда $R = 8,31434 \pm 0,00035$ Дж/(моль · К).

2.2.1 Идеальный газ

Уравнение состояния (13) справедливо для всех газов при достаточно низком давлении. Его называют **уравнением состояния идеального газа**. Если любой газ подчиняется этому уравнению, то говорят, что он ведет себя как идеальный. Такой газ будет давать "правильную" температуру в газовом термометре при любом давлении. Поэтому шкалу газового термометра, описанную в Лекции №1, также называют *шкалой идеального газового термометра*, поскольку при стремлении давлению к нулю поведение всех газов приближается к поведению, описываемого уравнением (13).

Что представляет собой идеальный газ с точки зрения МКТ? У достаточно разреженных газов расстояния между молекулами значительно больше радиуса действия сил межмолекулярного взаимодействия. При нормальных условиях 1 см³ газа находится $n = 2,68 \cdot 10^{19}$ молекул и среднее рассто-

яние r между ними составляет $r \sim \sqrt[3]{1/n} \sim 10$ нм. Межмолекулярное взаимодействие несущественно уже на расстояниях свыше 0,5–1 нм. В таких условиях молекулы взаимодействуют лишь при сближении на расстоянии действия межмолекулярных сил. Так как радиус действия при нормальных условиях в 10 раз меньше среднего расстояния между молекулами, то общий объем, в котором эти силы могут сказываться, составляет 10^{-3} от полного объема газа. Это позволяет считать, что собственный объем молекул газа в нормальных условиях пренебрежимо мал и рассматривать молекулы как *материальные точки*. Таким образом, **идеальный газ** — это газ, молекулы которого можно рассматривать как невзаимодействующие друг с другом материальные точки.

При повышении плотности всех газов обнаруживаются значительные отклонения от закона $PV/(RT) = 1$. Они перестают быть идеальными. Уравнение состояния (13) становится неприменимым, так как средние расстояния между молекулами газа становятся сравнимыми с радиусом межмолекулярного взаимодействия. Эти рассуждения показывают, что один из способов получения уравнения состояния, более общего, чем уравнение состояния идеального газа, заключается в учете конечного объема молекул и сил притяжения между ними.

2.2.2 Абсолютная термодинамическая шкала

Шкала газового термометра является абсолютной шкалой, так как ее определение предусматривает существование *температуры абсолютного нуля* — наиболее низкой из всех возможных температур. При экстраполяции до $T = 0$ уравнение состояния (13) дает $PV = 0$. Отсюда следует, что $P = 0$, так как объем V в нуль обращаться не может⁵.

Классическая физика говорит, что при абсолютном нуле температуры тепловое движения частиц макроскопической системы прекращаются. Это следует из законов классической механики: частица может находиться в точке минимума потенциальной энергии (например, узел кристаллической решетки), обладая одновременно нулевой кинетической энергией. В этом случае частица находится в состоянии устойчивого равновесия и имеет минимальную механическую энергию, равной потенциальной энергии в точке равновесия.

Однако предположение о полном прекращении теплового движения противоречит одному из главных принципов квантовой механики — *соотношения неопределенностей Гайзенберга* для координат *микрочастицы* x, y, z и ее импульса $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$

$$(14) \quad \Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar,$$

где $\hbar = 1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, и, например, Δx — неопределенность значения координаты частицы x , а Δp_x — ее проекции вектора импульса на ось координат x .

Так, локализация частицы, т. е. $\Delta x \rightarrow 0$, вблизи минимума потенциальной энергии, приводит к большому значению средней кинетической энергии

⁵Эти рассуждения не могут иметь доказательной силы, так как они основаны на экстраполяции. По мере приближения к абсолютному нулю все газы начинают конденсироваться. Строгое доказательство основано на *втором начале термодинамики*.

частицы из-за большого разброса импульсов, $\Delta p_x \sim \hbar/\Delta x$. Таким образом, при стремлении температуры к абсолютному нулю остаются еще весьма интенсивное движение частиц, из которых состоит тело. Но это движение не является тепловым. Этому движению частиц соответствует *нулевая энергия*. Ее наличие — это общее свойство систем микрочастиц, связанных между собой силами взаимодействия.

Наличием нулевой энергии объясняются такие физические явления, как затвердевание жидкого гелия ^4He . Это бесцветная прозрачная жидкость, кипящая при атмосферном давлении и температуре $-268,71^\circ\text{C}$. Гелий был последним газом, переведенным в жидкое и твердое состояние. По отношению к нему были особые трудности. Получить жидкий гелий удалось впервые в 1908 г.⁶, твердый гелий — в 1926 г. Точки кипения и плавления гелия находятся в непосредственной близости температуры абсолютного нуля. Неустойчивость твердого состояния гелия под обычным давлением обусловлена крайне малыми силами притяжения между его атомами. Из-за этого небольшое значение нулевой энергии жидкого гелия ≈ 210 Дж/моль (однако это значение превышает примерно в два раза больше, чем теплота испарения ≈ 96 Дж/моль) препятствует образованию кристаллической структуры: кристалл гелия, находящийся под давлением собственных насыщенных паров, становится нестабильным и переходит в жидкое состояние. Затвердевание ^4He возможно лишь при давлениях, больших 25 атм. Повышение давления, искусственно сближая атомы, компенсирует неустойчивость сил притяжения и повышает устойчивость твердого агрегатного состояния.

Газовые термометры не пригодны для установления температурной шкалы в области очень высоких температур (при температурах тысячи или несколько тысяч градусов многоатомные газы начинают диссоциировать, а при еще более высоких температурах ионизируются) даже если степень их разрежения сколь угодно велика и очень низких температур — при понижении температуры все реальные газы конденсируются⁷.

Самая совершенная температурная шкала не должна зависеть от индивидуальных свойств не зависит от индивидуальных свойств термометрического вещества. Она должна строиться так, чтобы в принципе можно было измерять любые температуры, и высокие и низкие. Этим требованиям удовлетворяет **абсолютная термодинамическая шкала**, или **шкала Кельвина**⁸. Она построена на основе *второго начала термодинамики*.

Единица этой шкалы называется **кельвин** (сокращенно К). Эта единица однозначно определяется требованием, чтобы температура ее *единственной* реперной точки, — тройной точки воды, была *точно* равна 273,16 К:

⁶ Голландский физик Гейке Камерлинг-Оннес (1853–1926). впервые конденсировал гелий. Нобелевская премия по физике 1913 г.

⁷ Самая низкая температура, которая может быть измерена с помощью газового термометра, составляет примерно 1 К. При этом термометр должен быть наполнен гелием при низком давлении.

⁸ Шкала введена одним из основателей современной термодинамики шотландского физика Уильяма Томсона (1824–1907) (получившего за научные заслуги титул лорда Кельвина) в 1848 г.

единица СИ абсолютной термодинамической температуры, равная $\frac{1}{273,16}$ части термодинамической температуры тройной точки воды, называется 1 К.

Шкала Кельвина T К, совпадает по масштабу стоградусной шкале Цельсия t °С по масштабу, т. е. $1 \text{ К} = 1 \text{ °С}$, но со смещенными значениями температуры нуля

$$(15) \quad T \text{ (К)} = t \text{ °С} + 273,15.$$

В шкале Кельвина точка таяния льда соответствует температуре 273,15 К, что на 0,01 градуса отличается от значений, полученных из шкалы температур, в которой используются две реперные точки — нормальные температурные точки кипения воды и таяния льда. Теоретически оба способа эквивалентны, но при практических построениях надо учитывать погрешности воспроизведения реперных точек, см. Лекцию №1. Так как погрешность ее воспроизведения очень мала, современная абсолютная термодинамическая шкала определена по одной реперной точке, а именно тройной точки воды, с точным значением 273,16 К. Поэтому по этой шкале разность температур между температурами нормальных точек кипения воды и плавления льда равна 100°С *лишь приближенно*. Приближенными являются и значения самих температур обеих точек, 273,15 К и 373,15 К.

Абсолютная термодинамическая шкала является основной температурной шкалой в физике. Там, где пригоден газовый термометр, эта шкала практически совпадает со шкалой идеального газового термометра. Это практически осуществимо в интервале абсолютных температур от 4 К до 1338 К (точка затвердевания золота).

Получение температур, предельно приближающихся к температуре абсолютного нуля, представляет собой сложную экспериментальную задачу. С помощью современных методов охлаждения получены температуры, отстоящие от температуры абсолютного нуля на 0,000 000 003 К⁹.

2.3 Уравнение состояние и его следствия

Для реальных веществ установить явное соотношение между P , V и T не представляется возможным. Для большинства твердых тел и жидкостей нет даже грубых приближений. Тем не менее в состоянии теплового равновесия вещество будет занимать объем, всегда в точности одинаковый, если температура и давление имеют заданные значения. Для любых физически *однородных* и *изотропных* тел функциональная зависимость между макропараметрами выражается соотношением

$$(16) \quad f(P, V, T) = 0.$$

⁹ В 1997 Стивен Чу (США), Уильям Филлипс (США) и Клод Коэн-Таннуджи (Франция) стали лауреатами Нобелевской премии по физике за изобретение метода лазерного охлаждения и удерживания атомов, который и позволил достичь столь экстремально низких температур.

Вид функции f различен для различных тел. Для идеальных газов это уравнение является уравнением Менделеева–Клапейрона (13)

$$(17) \quad PV - RT = 0.$$

Уравнение состояния (16) принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Его нельзя вывести теоретически из общих принципов термодинамики, но можно получить либо из опыта.

Ввиду наличия уравнения состояния изменения величин P , V и T при тепловом равновесии связаны между собой определенным соотношением. Для бесконечно малых изменений dP , dV и dT , это соотношение получается без знания конкретного вида функции $f(P, V, T)$. Оно является математическим тождеством, выражающим в дифференциальной форме наличие функциональной связи между P , V и T .

Если есть три величины x , y и z , связанные функциональным уравнением $f(x, y, z) = 0$, то их частные производные $(\partial x/\partial y)_z$, $(\partial y/\partial z)_x$ и $(\partial z/\partial x)_y$ удовлетворяют соотношению

$$(18) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

С помощью этого математического тождества получим

$$(19) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1,$$

где, например, $(\partial V/\partial P)_T$ есть частная производная объема по давлению при постоянной температуре.

Тождество (19) позволяет установить связь между физическими величинами, измеряемыми в лаборатории. А именно,

1. *коэффициентом объемного расширения* (отношение приращения объема тела при нагревании на 1°C к его объему V_0 при 0°C при условии, что давление P поддерживается постоянным)

$$(20) \quad \alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P=P_0}$$

2. *температурным коэффициентом давления* (отношение увеличения давления при нагревании тела на 1°C к давлению P_0 при 0°C при условии, что объем V поддерживается постоянным)

$$(21) \quad \lambda = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V=V_0}$$

3. и *изотермической сжимаемостью*¹⁰ физически однородного и изотропного тела

$$(22) \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

¹⁰ Физическая величина $K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta}$ называется изотермическим модулем объемной упругости — отношения бесконечно малого приращения давления к вызванному им относительному сжатию вещества при постоянной температуре

Искомое соотношение, полученной *только* из *теоретических соображений*, имеет следующий вид

$$(23) \quad V_0 \alpha = P_0 V \lambda \beta,$$

где V_0 и P_0 — объем и давление при 0°C . Опыт подтверждает справедливость такого соотношения, а с ними и функциональной связи между параметрами состояния P , V и T .

2.4 Газовые смеси

На практике чаще приходится иметь дело не с чистыми газами, а со смесями нескольких газов. Так, например, атмосферный воздух¹¹ состоит из смеси азота, кислорода, углекислого газа с примесью других газов. Влажный воздух содержит также и водяной пар.

Если в процессе состав газовой смеси не изменяется, то смесь можно рассматривать как один идеальный газ с некоторым усредненным значением массы. Так, сухому воздуху часто приписывают молярную массу $\mu = 29$ г/моль, усредненную о его основным компонентам. Однако, при изменении состава смеси, понятие усредненной молярной массы теряет смысл, и использование уравнения газового состояния наталкивается на некоторые затруднения. В этом случае удобно ввести понятие **парциального давления** — давление, оказываемое каким-либо чистым газом из состава смеси, когда все другие газы удалены из сосуда.

Если газы достаточно разрежены, т. е. их можно считать идеальными, и химически не взаимодействуют друг с другом, то молекулы разных газов не оказывают влияния друг на друга. Каждый газ в смеси ведет себя так, как если бы других газов не было вовсе. Следовательно, общее давление смеси равно сумме парциальных давлений, **первый закон Дальтона**,

$$(24) \quad P = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

Этот закон экспериментальным путем установил английский физик и химик Джон Дальтон (1766–1844)¹². Стремясь понять, почему газы в атмосфере составляют смесь с определенными физическими свойствами, а не располагаются друг под другом слоями соответственно своей плотности, он установил в 1801, что поведение данного газа не зависит от состава смеси. В 1803 Дальтон обнаружил, что при постоянной температуре растворимость каждого из компонентов газовой смеси в данной жидкости пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью (т. е. каждый газ растворяется так, как если бы он находился один в данном объеме). Этот закон, **второй закон Дальтона**, является важным дополнением к *закону Генри*, согласно которому растворимость индивидуального газа пропорциональна его давлению. Применим к газам, поведение которых близко к поведению

¹¹Процентный состав по массе воздуха на уровне моря при 15°C и давлении 101 325 Па: азот N_2 — 75,5 %, кислород O_2 — 23,1 %, аргон Ar — 1,286 %, углекислый газ CO_2 — 0,046 %, неон Ne — $1,3 \cdot 10^{-3}$ %, гелий He — $7,2 \cdot 10^{-5}$ %, криптон Kr — $2,9 \cdot 10^{-4}$ %, радон Rn и водород H_2 — $7,6 \cdot 10^{-5}$ %, ксенон Xe — $3,6 \cdot 10^{-6}$ %, озон O_3 — $3,3 \cdot 10^{-6}$ %.

¹²Именем Дальтона назван дефект зрения — дальтонизм, которым страдал он сам и который описал в 1794.

идеального газа, и лишь при условии, что растворимость газа невелика. Как показывает опыт, при достаточно высоких давлениях (порядка десятка атмосфер) наблюдаются отклонения от закона парциальных давлений.

Если для каждого газа записать уравнение Менделеева–Клапейрона, то из закона Дальтона для смеси газа получим

$$(25) \quad PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT,$$

или

$$(26) \quad PV = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n)RT,$$

где $\nu_i = m_i/\mu_i$ — число молей данного газа в смеси. Это соотношение называют уравнением состояния газовой смеси.

С учетом закона Авагадро уравнение (25) можно переписать в виде

$$(27) \quad PV = (\nu_1 N_A + \nu_2 N_A + \dots + \nu_n N_A) \frac{R}{N_A} T$$

или

$$(28) \quad PV = (N_1 + N_2 + \dots + N_n)kT = NkT.$$

Здесь $N_i = \nu_i N_A$ — число молекул соответствующего газа, $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Таким образом, давление смеси газов при заданной температуре зависит только от полного числа молекул и не зависит от их сорта. Это одно из основных следствий МКТ.

2.5 Вопросы для самостоятельной работы

1. Докажите математическое тождество (18) и соотношение (23).
2. Коэффициент объемного расширения ртути при 0°C и атмосферном давлении равен $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, сжимаемость $\beta = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент давления λ для ртути.
3. На сколько надо увеличить внешнее давление, чтобы сохранить постоянным объем ртути при нагревании ее от 0 до 10°C ?
4. Вычислите для идеального газа следующие величины: коэффициент объемного расширения α , температурный коэффициент давления λ , изотермическую сжимаемость β и изотермический модуль объемной упругости K .
5. Найдите плотность ρ морской воды на глубине 5 км, если а поверхности океана плотность $\rho_0 = 1,03 \text{ г/см}^3$, а сжимаемость воды в пределах от 1 до 500 атм равна $\beta = 47,5 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$.
6. Имеется смесь различных идеальных газов с массами m_1, m_2, m_3, \dots и молярными массами $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ соответственно. Показать, что уравнение состояния такой смеси можно записать в виде $PV = \frac{m}{\mu} RT$, где $m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots$ — полная масса смеси, а постоянная μ играет роль средней молярной массы. Вычислите μ . Используя данные по процентному составу воздуха, вычислите среднюю молярную массу воздуха.

3 Лекция №3 "Первое начало термодинамики"

Квазистатические процессы. Работа при расширении газа. Эквивалентность теплоты и работы. Закон сохранения энергии для тепловых процессов.

Под давлением все ухудшается.

Закон термодинамики Мерфи

Состояние макроскопической системы изменяется, если изменяется один или более ее параметров состояния. Если существует взаимно-однозначное соответствие между изменением состояния системы и изменением состояния окружающей среды, то говорят, что между системой и средой происходит *взаимодействие*. Обмен энергией при взаимодействии может происходить двумя способами: путем *совершения работы* и *передачи теплоты*. После того, как экспериментально была доказана энергетическая эквивалентность теплоты и работы, было сформулировано *первое начало термодинамики*, которое является обобщением закона сохранения энергии в механических системах, учитывающим температурные эффекты.

Цель лекции — сформулировать первое начало термодинамики.

3.1 Квазистатические процессы

Равновесным состоянием, или состоянием теплового (термодинамического) равновесия, называется такое состояние макроскопической системы, в котором отсутствуют всякие потоки (энергии, вещества, импульса и т.д.), а макроскопические параметры системы являются установившимися и не изменяются во времени.

Переход из одного состояния равновесия в другое называется **термодинамическим процессом**. Из всего разнообразия термодинамических процессов, мы будем рассматриваться только **квазистатические процессы**. Предельным случаем квазистатического процесса является происходящий бесконечно медленно равновесный процесс, состоящий из непрерывно следующих друг за другом состояний теплового равновесия. Реально такой процесс протекать не может, однако если макроскопические изменения в системе происходят достаточно медленно (за промежутки времени, значительно превышающие время установления теплового равновесия), появляется возможность аппроксимировать реальный процесс квазистатическим. Такая аппроксимация позволяет проводить вычисления с достаточно высокой точностью для большого класса практических задач.

Равновесный процесс является **обратимым**, то есть таким, при котором возвращение к значениям параметров состояния, имевшим место в предыдущий момент времени, должно приводить систему в исходное состояние без каких-либо изменений в окружающих систему телах.

Практическое применение квазистатических процессов в каких-либо технических устройствах малоэффективно. Тем не менее, так как предсказания равновесной термодинамики для реальных систем с достаточно высокой точностью совпадают с экспериментально полученными для таких систем

данными, то она широко применяется для расчета термодинамических процессов в различных технических устройствах.

Если в ходе термодинамического процесса система возвращается в исходное состояние, то такой процесс называется **круговым** или **циклическим**. Круговые процессы, также как и любые другие процессы в термодинамике, могут быть как равновесными (а следовательно — обратимыми), так и **неравновесными** (необратимыми).

3.2 Работа при расширении газа

Вычислим работу, произведенной газом при расширении под постоянным внешним давлением, в частности той работы, которая совершается, когда газ толкает поршень, движущийся в цилиндре. Предположим, что трением между поршнем и цилиндром отсутствует и что поршень находится в механическом равновесии с газом, то есть внутреннее давление P газа равно внешнему давлению $P_{\text{внеш}}$, создаваемому весом поршня вместе с находящимся на нем грузом (пусть атмосферное давление буде равно нулю).

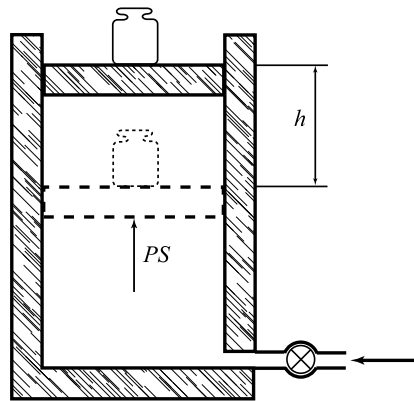


Рис. 2: Расширяющийся газ (например, водяной пар), толкая вверх поршень с грузом, производит работу. Пар поступает по трубопроводу из котла через регулирующий вентиль и оказывает постоянное давление на поршень, достаточное для того, чтобы очень медленно толкать поршень вверх.

Квазистатическое расширение газа мы можем представить следующим образом, см. Рис. 2. В цилиндр газ очень медленно поступает через регулирующий вентиль. По мере поступления газа в цилиндр давление газа P будет возрастать. Сила давления газа на поршень на бесконечно малую величину превосходит направленную вниз силу тяжести, то поршень будет бесконечно медленно двигаться вверх. Перекрыв подачу газа, мы остановим движение поршня в таком положении, в котором направленная вниз сила будет равна направленной вверх силе, создаваемой газом.

Сила давления газа на поршень равна $F = PS$, где S — площадь поршня. Если поршень переместится на расстояние h , то газ совершит работу

$$(29) \quad A = Fh = PSh = P(V_2 - V_1) = P\Delta V,$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ — изменение объема между конечным V_2 и начальным V_1 объемами газа.

Описанный процесс протекает в системе вблизи состояния равновесия и способен менять направление при бесконечно малом изменении сил. Поэтому он будет *обратимым*. Работа совершаемая таком процессе, называется **обратимой**. Как говорилось выше, для выполнения такого процесса требуется бесконечное время, следовательно, он не может наблюдаться реально.

Можно считать, что конечная величина работы A , совершенной газом при расширении, равна сумме большого числа бесконечно малых или *элементарных работ* δA , связанных с бесконечно малым квазистатическим изменением объема

$$(30) \quad \delta A = PdV,$$

где dV — бесконечно малое изменение объема. По причинам, которые выяснятся позже, мы будем использовать символ δ для обозначения малого приращения работы или теплоты, т. е. характеристик взаимодействия, и d — для малых изменений любой функции (или параметра) состояния.

В случае квазистатических процессов внутреннее давление P газа в пределе равно внешнему давлению на поршень $P_{\text{внеш}}$. В противном случае возникает ускоренное макроскопическое движение поршня частей газа с конечными скоростями. В этом случае для описания внутреннего состояния газа двух параметров P и V будет недостаточно. Если процесс *неквазистатический*, но внешнее давление на газ одно и то же, то работа внешних сил представится выражением

$$(31) \quad \delta A_{\text{внеш}} = -P_{\text{внеш}}\Delta V.$$

Для квазистатических процессов $P_{\text{внеш}} = P$, а потом $\delta A_{\text{внеш}} = -\delta A$. В случае неравновесных процессов, происходящих с ускорением, это неверно, и для работы системы нельзя написать простого выражения.

Равновесное состояние физически однородного и изотропного тела полностью определяется, если одновременно задать два макропараметра P и V . Температуру T можно найти из уравнения состояния (16), $T = T(P, V)$. Состояние тела графически можно изобразить на координатной плоскости VP . Если система совершает квазистатический процесс, то точка, изображающая состояние, описывает на плоскости VP непрерывную линию. Таким образом, квазистатические процессы изображаются непрерывными линиями. Вместо переменных P, V можно пользоваться переменными T, V , или T, P .

Хорошим примером является задача, в которой определить как изменится температура газа, находящегося в теплоизолированном цилиндре, поршень которого удерживается в неподвижности двумя одинаковыми гирями, если одну из гирь снять, а затем через некоторое время поставить обратно. Расчет показывает, что по сравнению с равновесным процессом, температура газа в ходе неравновесного кругового процесса возрастет на 12 %.

Чтобы от элементарной работы перейти к работе для конечного процесса, в котором давление изменяется одновременно с изменением объема,

надо вычислить интеграл

$$(32) \quad A = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Вычисление этого интеграла возможно тогда, когда давление является определенной функцией объема. Однако согласно уравнению состояния, $P = P(V, T)$. Меняя в ходе процесса различным образом температуру системы, можно перевести ее из начального конечное состояние множеством способов. Каждому из этих способов соответствует своя функция $P(V)$ и свое значение интеграла (185).

Если газ подчиняется уравнению состояния идеального газа, то при постоянной температуре T , т. е. при изотермическом расширении работа, совершаемая газом равна

$$(33) \quad A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Графически процесс расширения газа изображается на плоскости VP гиперболой $PV = RT = \text{const}$, см. Рис. 3.

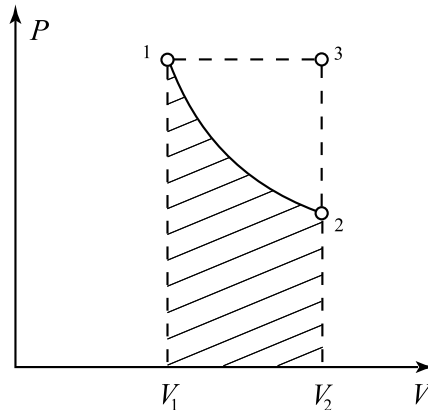


Рис. 3: Графическое изображение квазистатического процесса расширения газа на плоскости VP . Процесс перехода газа из состояния теплового равновесия 1 в состояние 2 при постоянной температуре изображается гиперболой $PV = RT = \text{const}$. Работа газа, расширяющегося при постоянной температуре, графически определяется заштрихованной площадью под кривой (изотермой) 1–2 процесса. Процесс расширения газа из состояния 1 при постоянном давлении, изображается горизонтальной прямой 1–3.

Можно перевести газ из начального состояния 1 в конечное состояние 2, например, сохраняя давление газа постоянным, нагреть газ, доведя его объем до значения $V = V_2$, см. штриховую горизонтальную прямую на Рис. 3. При этом газ совершает работу $A_1 = P_1(V_2 - V_1)$. Затем, охладить газ при постоянном объеме V_2 , доведя его давление до значения P_2 . Это процесс происходит без совершения работы. На Рис. 3 он изображен вертикальной

штриховой прямой. В результате система перейдет в в то же конечное состояние 2, совершив работу $A_1 > A$. Этот пример показывает, что

работа A не определяется заданием начального и конечного состояния системы. Ее величина зависит от способа перехода системы из начального состояния в конечное.

Про такие физические величины говорят, что они не являются *функциями состояния*.

3.3 Эквивалентность теплоты и работы

Теплообмен — это процесс взаимодействия при контакте между системой и окружающей средой, вызванное разностью их температур. При этом процесс не сопровождается производством макроскопической работы.

Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется **количеством теплоты**, или **теплотой** Q . Бесконечно малое количество теплоты обозначается символом δQ . Этот символ обозначает, что количество теплоты, сообщенное телу в процессе теплообмена, зависит от способа его передачи.

Теплообмен уменьшает разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, которая ее вызывает. В некоторых случаях результатом теплообмена может не изменение T_1 и T_2 , а изменение агрегатного состава системы. Могут происходить фазовые превращения — плавление и затвердевание, испарение и конденсация, испарение и сублимация. При изменениях химического состава системы температура также может оставаться постоянной в процессе теплообмена.

Количество переданной теплоты Q измерялось в единицах, которые определялись с помощью эталонного процесса нагревания вещества. *Калория* (малая, 15-градусная) — это количество теплоты, которое повышает температуру 1 г воды от 14,5 до 15,5°C. Долгое время существовало мнение, что механизм теплового взаимодействия состоит в передаче сохраняющейся невесомой жидкости — теплороде. Терминология, что высокотемпературный *источник* теряет или отдает теплоту, а низкотемпературный *сток* получает или поглощает теплоту, прочно укоренилась в языке физиков. Хотя породившая их модель давно отвергнута опытами английского физика ДЖЕЙМСА ПРЕСКОТТА ДЖОУЛЯ (1818–1889) в период с 1843–1850 гг., посвященные исследованию соотношению между механической работой и теплотой. В одном из своих опытов Джоуль сравнивал повышение температуры воды, вызванное прохождением тока через сопротивление и совершением работы, выполненной опускающимися грузами.

Тщательно выполненные, и ставшие классическими, опыты Джоуля показали, то всегда имеется одно и то же соотношение между количеством теплоты и работой, которые необходимы для того, чтобы вызвать одно и то же изменение состояния термодинамической системы, т. е. $A = JQ$, где величина $J = 4,1860$ Дж/кал называется **механическим эквивалентом теплоты**. Эквивалентность теплоты и механической работы означает, что теплоту, как и механическую энергию, выражается в джоулях.

3.3.1 Внутренняя энергия

Опыты Джоуля по определению механического эквивалента теплоты количественно показали, что работа может приводить к изменению температуры системы, не увеличивая ее механическую (кинетическую или потенциальную) энергию. Это привело к представлению о том, что макроскопическая система обладает *внутренней энергией* U , обусловленную движением частиц, образующих систему, и их взаимодействием друг с другом.

Изменение внутренней энергии ΔU количественно можно определить, совершая работу $A_{\text{внеш}}$ над *адиабатически изолированной* системой, т. е. системой, которая не обменивается с окружающей средой теплотой: работа внешних сил над такой системой зависит только от ее начального и конечного состояний, но не зависит от способа или пути перехода системы из начального состояния в конечное. Это значит, что внутренняя энергия системы является ее *функцией состояния*. Это означает, что в данном состоянии теплового равновесия система обладает определенной внутренней энергией $U = U(T, V)$, которая не зависит от того, каким образом система приведена в это состояние. Это — экспериментальный факт.

3.4 Закон сохранения энергии для тепловых процессов

Открытие закона сохранения энергии — совместный труд не одного поколения ученых. Его основными творцами считаются немецкий врач ЮЛИУС РОБЕРТ МАЙЕР (1814–1878), Дж. П. Джоуль и немецкий естествоиспытатель ГЕРМАН ФОН ГЕЛЬМГОЛЬЦ (1821–1894).

В 1847 г. Г. Гельмгольц впервые рассмотрел принцип эквивалентности как непосредственное обобщение закона сохранения механической энергии. Для *изолированной* (нет теплообмена и работа внешних сил равна нулю) *консервативной* (отсутствуют процессы трения и диссипации) полная механическая энергия (потенциальная и кинетическая) E остается постоянной

$$(34) \quad \Delta E = \Delta(\text{ПЭ}) + \Delta(\text{КЭ}) = 0,$$

если система не взаимодействует со средой посредством совершения работы.

Из-за наличия трения реальные физические системы теряют механическую энергию. С потерей кинетической или потенциальной энергии связано увеличение внутренней энергии, что обычно отражается в повышении температуры. Включив в рассмотрение температуру механической системы, мы можем расширить, мы можем записать закон сохранения энергии для *неконсервативных* систем

$$(35) \quad \Delta E = \Delta U + \Delta(\text{ПЭ} + \text{КЭ}) = 0.$$

Этот закон учитывает процесс превращения внутренней энергии в механическую, не рассматривая некоторых принципиальных ограничений этого процесса. При учете внутренней энергии любую изолированную механическую систему мы можем считать консервативной.

Эквивалентность теплоты и работы означает, что теплообмен также может изменить внутреннюю энергию системы, поскольку оно может приводить к повышению или понижению температуры (либо к изменению фазы

или химического состава). Таким образом, общее энергетическое соотношение имеет следующий вид

$$(36) \quad \Delta E = \Delta U + \Delta(\text{ПЭ} + \text{КЭ}) = A_{\text{внеш}} + Q.$$

Если при этом изменение полной механической энергии $\Delta(\text{ПЭ} + \text{КЭ})$ равно нулю, то в результате взаимодействия термодинамической системы, т. е. передачи теплоты и совершения макроскопической работы, изменяется лишь ее внутренняя энергия

$$(37) \quad dU = \delta A_{\text{внеш}} + \delta Q.$$

Уравнение (37) представляет собой математическую запись **первого начала термодинамики**.

Для того чтобы при теплообмене термодинамической системе перейти из одного состояния в другое, она должна получить извне теплоту, в количестве, существенно зависящем от внешней работы. Работа определяется способом перехода из одного состояния в другое. Значит теплота, как и работа, не является функцией состояния термодинамической системы.

3.5 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Газообразный аргон имеет молекулярную массу 40. Сколько работы необходимо затратить, чтобы сжать 80 кг аргона при плотности 4 кг/м³ до плотности 8 кг/м³ при постоянной температуре 600К? Сколько потребовалось бы работы, если бы давление оставалось постоянным, равным своему начальному давлению? Считайте, что $PV = \nu RT$.
2. Один кмоль водяного пара при нормальном атмосферном давлении занимает объем, который приближенно определяется формулой $V = \nu RT/P$. Вода имеет молекулярную массу 18 и удельный объем в жидком состоянии 1 л/кг. Какая работа по вытеснению атмосферы производится при испарении 1 кмоль воды при нормальной температуре кипения 100°C?
3. Вычислите работу, которую выполнит 1 моль идеального газа, расширяющегося при постоянной температуре 500К, если его давление падает вдвое. Какая работа была бы совершена, если бы давление уменьшалось вдвое вдоль изотермы $P = 3V$? Изобразите оба процесса на VP -диаграмме.
4. Теплообмен иногда приводит к повышению температуры, а иногда — нет. Опишите процессы, в которых в процессе теплового взаимодействия, температура не изменяется.

4 Лекция №4 "Теплоемкость"

*Определение теплоемкости. Уравнение Роберта Майера.
Политропический процесс.*

Горячая колба выглядит точно так же, как и холодная.

Первый закон работы в лаборатории

Изменение температуры физического тела в процессе теплообмена характеризуется его теплоемкостью. Величина теплоемкости может при этом зависеть от параметров состояния, например T и V , агрегатного состояния, в ходе процесса повода или отвода тепла может менять и знак.

Цель лекции — разобраться с тем, что есть теплоемкость и с чем ее надо есть.

4.1 Определение теплоемкости

Теплоемкость C — это отношение бесконечно малого количества тепла δQ , полученного телом, к приращению его температуры dT

$$(38) \quad C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad [C] = [\text{Дж/К}].$$

Таким образом, теплоемкость тела определяет количество теплоты, необходимое для изменения его температуры на 1 К.

Удельная теплоемкость c любого вещества определяет количество теплоты, необходимое для нагревание единицы массы вещества на 1 К

$$(39) \quad c = \frac{C}{m}, \quad [c] = [\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг})].$$

Теплоемкость, отнесенная к молю вещества, называется **молярной**

$$(40) \quad c_\mu = c \cdot \mu, \quad [c_\mu] = [\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})].$$

Теплоемкость зависит от условий, в которых телу передается тепло и изменяется его параметры состояния. Это значит, что теплоемкость не является функцией состояния, а является функцией процесса. Первое начало термодинамики позволяет записать соотношение (38) в виде

$$(41) \quad C = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}.$$

Чтобы теплоемкость была определена однозначно, надо указать уравнение термодинамического процесса.

4.1.1 Внутренняя энергия и нагревание при постоянном объеме

Рассмотри случай постоянного объема, $dV = 0$. Тогда

$$(42) \quad C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Это соотношение определяет теплоемкость тела при постоянном объеме (на постоянство объема тела указывает индекс V).

Для получения конкретных результатов необходимо знать внутреннюю энергию тела как функцию его параметров состояния, например,

$$(43) \quad U = U(T, V).$$

Зависимость такого типа называют *калорическим уравнением состояния*. В подавляющем числе случаев это уравнение неизвестно.

Изменение внутренней энергии тела определяется изменением его температуры и объема

$$(44) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Для большинства жидкостей и твердых тел изменение объема ΔV в процессе нагревания очень мало, даже если на объем системы не накладывается никаких ограничений. Для таких систем приближение

$$(45) \quad dU \cong C_V dT$$

является очень хорошим и в случае изменяющегося объема.

Опыт показывает, что внутренняя энергия газа, который в данных условиях можно считать идеальным, при неизменной температуре не зависит от его объема (**закон Джоуля**)

$$(46) \quad U(T, V_1) = U(T, V_2).$$

Поэтому для любого процесса с участием идеального газа, независимого от того, изменяется объем или нет

$$(47) \quad C = \frac{dU}{dT}.$$

Отсюда следует, что теплоемкость C_V идеального газа является *функцией состояния*, зависящей только от температуры. Поэтому

$$(48) \quad U = \int C_V(T) dT + U_0,$$

где U_0 — произвольная постоянная величина, определяющая нулевой уровень внутренней энергии системы.

Опыт показывает, что для многих газов в интервале температур порядка 100–1000 К теплоемкость C_V остается почти постоянной. Это имеет место для таких газов, как водород, гелий, аргон, неон, азот, кислород и пр. Если полностью пренебречь зависимостью C_V от T , то

$$(49) \quad U \cong C_V T + U_0.$$

Эта формула показывает, что внутренняя энергия идеального газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре.

4.1.2 Энтальпия и нагревание при постоянном давлении

Нагревание тел при постоянном давлении встречается гораздо чаще и играет более важную роль, чем нагревание при постоянном объеме. Теплоемкость при постоянном давлении определяется выражением

$$(50) \quad C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{dH}{dT},$$

где *функция состояния* H называется **энтальпией**

$$(51) \quad H = U + PV.$$

Отсюда следует, что энтальпия H играет в тепловых процессах, протекающих при постоянном давлении, такую же роль, какую внутренняя энергия U играет в процессах при постоянном объеме. Численно, изменение энтальпии ΔH равно количеству теплоты, которое передают системе или отводят от нее при $P = \text{const}$. Она характеризует тепловые эффекты при фазовых переходах, химических реакциях и других процессах, протекающих при неизменном давлении. Так, количество теплоты, выделяющейся при испарении моля воды при постоянном внешнем давлении P_a и комнатной температуре T равно

$$(52) \quad Q_{\text{исп}} = \Delta H = H_{\text{пар}} - H_{\text{жид}} = (U_{\text{пар}} + P_a V_{\text{пар}}) - (U_{\text{жид}} + P_a V_{\text{жид}}).$$

Так как $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{жид}}$, то

$$(53) \quad Q_{\text{исп}} \cong U_{\text{пар}} - U_{\text{жид}} + P_a V_{\text{пар}} = \Delta U + RT,$$

где ΔU — изменение потенциальной энергии при фазовом переходе жидкость–пар. Слагаемое RT в формуле (53) определяет работу, которую при этом надо совершить против сил внешнего давления.

4.2 Уравнение Роберта Майера

С помощью первого начала термодинамики для разности теплоемкостей при постоянном давлении и объеме можно вывести следующую формулу

$$(54) \quad C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P.$$

Для идеального газа эта формула дает важный результат. По закону Джоуля $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, а из уравнения Менделеева–Клапейрона следует $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \nu R/P$. Поэтому

$$(55) \quad C_P - C_V = \nu R.$$

Это соотношение между теплоемкостями называют **уравнением Роберта Майера**.

Измерив C_P и C_V газа, можно вычислить механический эквивалент теплоты. Измеряя количество теплоты в калориях, можно на опыте найти разность $C_P - C_V$ в тепловых единицах. С другой стороны, идеальную газовую

постоянную R можно выразить в механических единицах энергии. Таким путем в 1842 г. механический эквивалент теплоты был теоретически вычислен немецким врачом Робертом Майером. Полученное им значение было равно 4,18 Дж/кал. Однако более точное значение, равное 4,186 Дж/кал, было определено в опытах Дж. Джоуля в 1847 г.

Для твердых тел и жидкостей PdV (при постоянном давлении) много меньше RdT (так dV очень мало). Поэтому разность $C_P - C_V$ для конденсированных фаз много меньше R .

4.3 Политропический процесс

Термодинамический процесс, проходящий при постоянной теплоемкости, называется **политропическим**, а кривая, которая является его графическим изображением, — **политропой**.

Найдем уравнение политропы одного моля идеального газа, если молярная теплоемкость его в политропическом процессе равна C , которая не зависит от температуры.

Так как $C = \delta Q/dT = \text{const}$, то

$$(56) \quad CdT = C_V dT + PdV,$$

или

$$(57) \quad (C - C_V)dT = PdV.$$

Из уравнения Менделеева–Клапейрона следует, что

$$(58) \quad PdV + VdP = RdT.$$

С учетом уравнения Р. Майера получим, что

$$(59) \quad \frac{C - C_V}{C_P - C_V}(PdV + VdP) = PdV.$$

Разделяя переменные, найдем

$$(60) \quad \frac{dP}{P} = -n \frac{dV}{V}.$$

где постоянный коэффициент $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$ называется *показателем политропы*.

Отсюда следует, что уравнение политропы в координатах VP имеет следующий вид

$$(61) \quad PV^n = \text{const}.$$

Приведем наиболее часто встречающиеся в термодинамике случаи политропических процессов

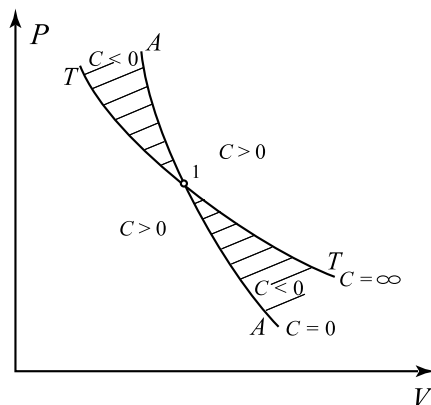


Рис. 4: На диаграмме VP через произвольную точку 1 проведена изотерма TT ($C = \infty$) и адиабата AA ($C = 0$) для идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Политропе, проходящей через точку 1 и лежащей в заштрихованной области, соответствует отрицательная теплоемкость $C < 0$, а политропе в незаштрихованной области — положительная теплоемкость $C > 0$. Обратите внимание на то, что адиабата наклонена к оси абсцисс круче изотермы.

адиабатический процесс	$C = 0$	$n \equiv \gamma = \frac{C_P}{C_V}$	$PV^\gamma = \text{const},$
изобарический процесс	$C = C_P$	$n = 0$	$\frac{V}{T} = \text{const},$
изохорический процесс	$C = C_V$	$n = \infty$	$\frac{P}{T} = \text{const},$
изотермический процесс	$C = \infty$	$n = 1$	$PV = \text{const}.$

Термодинамический процесс, протекающий в системе без теплообмен с окружающей средой, называется **адиабатическим**. Такие процессы протекают либо в системе, окруженной теплонепроницаемой оболочкой, либо настолько быстро, что за время его осуществления теплообменом системы с окружающей средой можно пренебречь.

4.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Рассматривая воздух как идеальный газ, показать, что при нагревании воздуха в помещении его внутренняя энергия не изменяется, если давление наружного воздуха остается постоянным.
2. Согласно закону Джоуля внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от давления. Пользуясь этим и уравнением Клапейрона, показать, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, а является функцией только его температуры.

3. Выведите формулу (54).
4. Газ подчиняется уравнению состояния Менделеева–Клапейрона $PV = RT$. Вывести уравнение Р. Майера, используя только первое начало термодинамики. Чем обусловлена разность $C_P - C_V$? Какой при этом имеет физический смысл R ?
5. При каких значениях показателя политропы идеальный газ нагревается при сжатии, а при каких охлаждается, см. рис. 4?
6. Вычислите работу одного моля идеального газа в политропическом процессе, если объем изменяется от начального значения V_1 до конечного значения V_2 .
7. Даны два одинаковых металлических шара, имеющие одинаковую температуру. Центры шаров расположены на одной горизонтальной прямой. Один шар подвешен на нерастяжимой нити, другой лежит на несжимаемом основании. Шары адиабатно изолированы в соответствующих точках соприкосновения с нитью и горизонтальным основанием. Одинаковы ли теплоемкости C_P шаров и если нет — какая больше и почему?

5 Лекция №5 "Циклические процессы"

Цикл Карно. Анализ работы двигателя внутреннего сгорания.

1. Факты — это отвердевшее мнение.
2. Под воздействием высоких температур и давления факты размягчаются.
3. Правда — эластична.

Законы физики Данлэпа

Первое начало термодинамики не указывает на возможное различие между двумя формами передачи энергии — теплотой и работой. Внутренняя энергия тела изменяется либо при передаче теплоты, либо путем совершения работы. Однако, между теплотой и работой наблюдается существенное различие: невозможно целиком превратить энергию, переданную системе в форме теплоты, в механическую работу без изменения состояния окружающей среды. Анализ процесса взаимного превращения теплоты и работы привел к выводам относительно направления тепловых процессов, которые легли в основу фундаментального принципа, именуемого *вторым началом термодинамики*.

Цель лекции — исследовать процесс производства механической работы из теплоты. Выяснить, то такое коэффициент полезного действия тепловой машины? Может ли он быть равен 100 %?

5.1 Цикл Карно

Для работы любой тепловой машины необходимы по крайней мере два тепловых резервуара с разными температурами. Получая теплоту от более горячего резервуара (нагревателя), рабочее тело (газ или какое-либо другое вещество в цилиндре) машины совершает полезную механическую работу, но при этом часть тепла возвращается более холодному резервуару (холодильнику).

Первым человеком, который успешно решил вопрос о максимальном количестве работы, которое можно получить, израсходовав 1 калорию теплоты, был офицер французской армии в отставке, который серьезно занимался изучением физики и техники, САДИ КАРНО (1796–1832).

Карно показал, что существенным свойством процесса, при помощи которого тепловая (паровая) машина производит работу, получая от нагревателя (топки) и возвращая его холодильнику, является его *циклический характер*. Карно ввел понятие циклического термодинамического процесса и провел его анализ.

Циклический процесс (цикл) — такое изменение параметров состояния термодинамической системы, в результате которого она возвращается в исходное состояние, т. е. к первоначальным значениям своих параметров.

Обратимый цикл — это циклический процесс, в котором отсутствуют механическое трение, противоположно направленные механические силы отличаются на бесконечно малую величину и все тепловые взаимодействия

происходят при бесконечно малой разности температур между системой и окружающей средой.

Цикл Карно представляет собой последовательность изотермического расширения, адиабатического расширения, изотермического сжатия и адиабатического сжатия. Пусть рабочее вещество — это идеальный газ с уравнением состояния $PV = RT$. Рассмотрим цикл Карно в свете первого начала термодинамики, см. Рис. 5. Цикл состоит из следующей последовательности

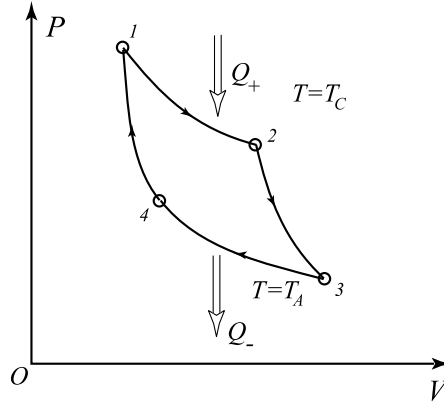


Рис. 5: Цикл Карно на диаграмме VP -диаграмме.

процессов:

1. Изотермического расширения при высокой температуре T_C . В процессе расширения газ находится в контакте с нагревателем, который поддерживает его температуру постоянной и равной T_C . Рабочее вещество поглощает теплоту Q_+ .
2. Адиабатического расширения, при котором температура понижается от T_C до T_A . Газ не испытывает теплового взаимодействия с окружающей средой.
3. Изотермического сжатия при низкой температуре T_A . В процесс сжатия газ находится в тепловом контакте с холодильником, который поддерживает его температуру постоянной и равной T_A . В результате теплообмена газ отдает теплоту Q_- .
4. Адиабатического сжатия, при котором температура газа повышается от T_A до T_C . Теплообмена не происходит.

Анализ цикла Карно в свете первого начала термодинамики.

1. Изотермическое расширение при высокой температуре T_C . Уравнение процесса $P_1V_1 = P_2V_2 = RT_C = \text{const}$.

$$(62) \quad Q_+ = C_V(T_C - T_C) + RT_C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$A_{12} = RT_C \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

2. Адиабатическое расширение. Уравнение процесса $P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma = \text{const}$, где $\gamma = C_P/C_V$.

$$(63) \quad \begin{aligned} 0 &= C_V(T_A - T_C) + A_{23}, \\ A_{23} &= C_V(T_C - T_A). \end{aligned}$$

3. Изотермического сжатия при низкой температуре T_A . Уравнение процесса $P_3V_3 = P_4V_4 = RT_A = \text{const}$.

$$(64) \quad \begin{aligned} Q_- &= C_V(T_A - T_C) + RT_A \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}, \\ A_{34} &= RT_A \ln \frac{V_4}{V_3}. \end{aligned}$$

4. Адиабатического сжатия. Уравнение процесса $P_4V_4^\gamma = P_1V_1^\gamma = \text{const}$.

$$(65) \quad \begin{aligned} 0 &= C_V(T_C - T_A) + A_{41}, \\ A_{41} &= C_V(T_A - T_C). \end{aligned}$$

Работа, совершенная рабочим веществом (один моль идеальном газа) за цикл, равна

$$(66) \quad A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = RT_C \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_A \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_+ - Q_-.$$

Из этой формулы видно, что результирующая адиабатическая работа равна нулю.

Докажем, что для адиабатического процесса в идеальном газе отношение конечного и начального объемов целиком определяется отношением конечной и начальной температур и не зависит от давления. Используя уравнение Менделеева–Клапейрона, запишем уравнения адиабатического расширения и сжатия в виде

$$(67) \quad \begin{aligned} T_C V_2^{\gamma-1} &= T_A V_3^{\gamma-1}, \\ T_C V_1^{\gamma-1} &= T_A V_4^{\gamma-1}, \end{aligned}$$

где $\gamma - 1 = C_P/C_V - 1 = R/C_V$. Отсюда получаем, что

$$(68) \quad \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{R/C_V}.$$

Если обозначить отношение объемов как

$$(69) \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = n,$$

то формула (66) преобразуется к виду

$$(70) \quad A = R(T_C - T_A) \ln n = Q_+ - Q_-.$$

Коэффициент полезного действия (КПД) η тепловой машины равен отношению суммарной (полезной работе), совершенной машиной, к количеству теплоты Q_+ , полученной ей от нагревателя

$$(71) \quad \eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+}.$$

Отсюда

$$(72) \quad \eta_K = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+} = \frac{T_C - T_A}{T_A} < 1.$$

Эта знаменитая формула утверждает, что отношение работы A , полученной от тепловой идеальной машины Карно, действующей между высокотемпературным и низкотемпературным тепловыми резервуарами, к количеству теплоты Q_+ , поглощенному от высокотемпературного резервуара, равно отношению разности температур резервуаров к температуре высокотемпературного резервуара.

5.2 Анализ работы двигателя внутреннего сгорания

Рассмотрим цикл работы четырехтактного идеализированного двигателя внутреннего сгорания, см. Рис. 6.

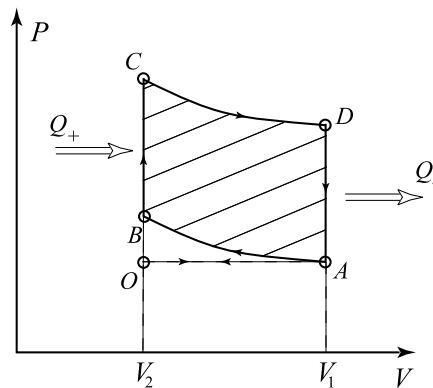


Рис. 6: Цикл Отто на диаграмме VP -диаграмме. Площадь, заключенная между кривыми, соответствует суммарной работе A , выполненной при обходе цикла по часовой стрелке.

1. Такт *впуска* горючей смеси через открытый впускной клапан, прямая OA , в цилиндр при атмосферном давлении. Поршень в цилиндре опускается, увеличивая объем цилиндра от V_2 до V_1 (прямой холостой ход).
2. Такт *сжатия*, кривая AB , горючей смеси в цилиндре от V_1 до V_2 . Так как сжатие очень быстрое, его можно считать адиабатическим. Температура горючей смеси увеличивается от значения T_A до T_B . Совершается отрицательная работа сжатия газа A_- .

3. В изохорном процессе BC происходит возгорание разогретой горючей смеси от искры свечи зажигания. В результате горения в цилиндр поступает теплота Q_+ .
4. *Рабочий такт*, кривая CD , во время которого горячий газ, возникший в результате горения. Объем цилиндра уменьшается от V_2 до V_1 . Поршень проворачивает коленчатый вал. Температура газа уменьшается от значения T_C до T_D . Совершается положительная работа A_+ .
5. *Такт выхлопа*, в ходе которого поршень выталкивает наружу продукты сгорания через открытый выпускной клапан. После этого вводится свежая порция смеси, так что цикл замыкается. Эта сложная последовательность процессов аппроксимируется изохорой DA , когда в окружающую среду передается теплота Q_- , и заменой отработанной горючей смеси, участок AO (обратный холостой ход).

Упрощенно цикл Отто выглядит следующим образом. Рабочее вещество получает от нагревателя теплоту Q_+ (на изохоре BC) и совершает положительную работу A_+ (на участке CD адиабатического расширения). Согласно первому началу

$$(73) \quad Q_+ = U_D - U_B + A_+.$$

Теперь надо вернуть поршень в исходное положение, т. е. сжать газ. Это делается так, что работа A_- (на участке AB адиабатического сжатия), затраченная на сжатие, меньше работы A_+ . С этой целью теплота Q_- отводится (передается холодильнику на изохоре DA). По первому началу

$$(74) \quad -Q_- = U_B - U_D - A_-.$$

Отсюда с учетом (73)

$$(75) \quad Q_+ - Q_- = A_+ - A_- = A.$$

КПД η тепловой машины равен отношению суммарной (полезной работе), совершенной машиной, к количеству теплоты Q_+ , полученной ей от нагревателя

$$(76) \quad \eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+}.$$

Считая рабочее вещество идеальным газом, для цикла Отто получим, что

$$(77) \quad Q_+ = \nu_V(T_C - T_D), \quad Q_- = \nu_V(T_D - T_A),$$

где ν — количество газа, C_V — его молярная теплоемкость при постоянном объеме. Таким образом,

$$(78) \quad \eta_O = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

Это выражение можно упростить с учетом того, что процессы CD и AB адиабатические

$$(79) \quad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_D}{T_C},$$

где $\gamma = C_P/C_V$ — показатель адиабаты (с учетом уравнения Р. Майера $\gamma - 1 = R/C_V$). Отсюда

$$(80) \quad \frac{T_B}{T_C} = \frac{T_A}{T_D}.$$

Вычтем единицу из обеих частей уравнения (80)

$$(81) \quad \frac{T_B}{T_C} - 1 = \frac{T_A}{T_D} - 1,$$

или

$$(82) \quad \frac{T_B - T_C}{T_C} = \frac{T_A - T_D}{T_D},$$

что дает

$$(83) \quad \frac{T_A - T_D}{T_B - T_C} = \frac{T_D}{T_C}.$$

Объединив этот результат с уравнением (78), получим

$$(84) \quad \eta_O = 1 - \frac{T_D}{T_C} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/C_V}.$$

Отношение объема V_2 цилиндра в тот момент, когда поршень находится в нижней мертвой точке, объему V_1 при верхнем положении поршня называется **степенью сжатия**, $\alpha = V_2/V_1$. Таким образом,

$$(85) \quad \eta_O = 1 - \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{R/C_V}.$$

Видно, что КПД двигателя, работающего на основе цикла Отто, с ростом степени сжатия увеличивается. В пределе, $\alpha \rightarrow \infty$, КПД двигателя мог бы достигнуть 100%! Но этого невозможно, так как для этого был бы необходим цилиндр бесконечно большой длины.

В цикле Отто наименьшее значение температуры равно T_A , а максимальное — T_C . Теплота при этом поглощается в температурном интервале от T_B до T_C , а отдается от T_D до T_A . КПД двигателя можно увеличить, если бы поглощение тепла происходило бы полностью при наивысшей температуре, а отдача теплоты соответственно при минимальной температуре. Оказывается, что полученный таким образом циклический процесс имеет бы максимальный КПД из всех тепловых машин работающих с данными температурами тепловых резервуаров.

5.3 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Идеальный газ совершает цикл Карно, в котором изотермическое расширение происходит при 600 К, а изотермическое сжатие — при 300 К. При какой температуре должно происходить расширение, чтобы совершаемая за цикл работа удвоилась? Считайте, что изменения объема и температура сжатия (равная температуре холодильника) остаются прежними, а результирующая адиабатическая работа в обоих случаях равна нулю.

2. Холодильная машина работает по следующему принципу: за счет внешней механической работы тепло отнимается от более холодного теплового резервуара и передается более горячему резервуару. Полезный эффект холодильной машины определяется *холодильным коэффициентом*. Чему равен холодильный коэффициент машины, которая работает по обратимому циклу Карно? Может ли быть холодильный коэффициент больше 100 %? Если да, то не нарушается ли при этом закон сохранения энергии? Ответ поясните.
3. Сколько стоит приготовление 1 кг льда в домашнем холодильнике, если считать, что он работает по идеальному циклу? Для вывода численного ответа, самостоятельно оцените комнатную температуру, температуру фреона и стоимость 1 кВт·ч электроэнергии?
4. В двигателе, работающем по циклу Отто, степень сжатия равна 6, пробег автомобиля, в котором он установлен, равен 5,7 км на 1 л топлива при скорости 64 км/ч. Предположив, что отношение КПД цикла к величине пробега на единицу объема затраченного топлива постоянно, а эффективная величина C_V газа в двигателе равна $2R$, найдите пробег на 1 л топлива, если степень сжатия увеличится до 9.
5. Изобразите на диаграмме VP идеального двигателя, работающего циклу Дизеля. Последовательность термодинамических процессов цикл Дизеля следующая: адиабатическое сжатие AB , изобарическое расширение BC , адиабатическое расширение CD и изохорическое сжатие CA . Покажите, что при равных пиковых давлениях и одинаковой степени сжатия, КПД цикла Дизеля больше, чем цикл Отто.
6. Предположите, что 1 моль идеального газа проходит идеальный цикл Дизеля, в котором степень сжатия равна 16, а повышение температуры за время поступления теплоты при постоянном давлении равно 1500 К. Кроме того, предположите, что газ обладает теплоемкостью $C_V = 2R$, а начальные температура и давление равны соответственно 300 К и 1 атм. Нарисуйте цикл на диаграмме VP . Чему равна результирующая работа? Чему равен КПД?

6 Лекция №6 "Второе начало термодинамики"

*Теорема Карно. Второе начало термодинамики.
Абсолютная шкала температур.*

Истина — в науке. Не позволяйте фактам вводить вас в заблуждение.

Кредо Финейгла

Цель лекции — сформулировать второе начало термодинамики, которое устанавливает направление течения и характер процессов, происходящих в природе, на основе опытных фактов.

6.1 Теорема Карно

Результат прямого цикла тепловой машины заключается в поглощении теплоты Q_+ от нагревателя (температура T_1) и отдаче теплоты Q_- холодильнику (температура T_2) и совершении работы A над окружающей средой. В Лекции №5 мы вывели формулу для КПД тепловой машины Карно в случае, когда рабочим веществом служит идеальный газ

$$(86) \quad \eta_K = \frac{A}{Q_+} = 1 - \frac{Q_-}{Q_+} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Рассмотрим теперь работу *холодильной машины*, или *теплового насоса*. Она работает по такому принципу: за счет внешней механической работы тепло отнимается от более холодного резервуара и передается более горячему резервуару.

Полезный эффект холодильной машины определяется количеством теплоты Q_- , отобранной у охлаждаемого тела, а затраченная энергия — это внешняя работа $A_{\text{внеш}}$, совершаемая над рабочим телом. Отношение

$$(87) \quad \varepsilon = \frac{Q_-}{A_{\text{внеш}}}$$

называется **холодильным коэффициентом**.

Если холодильная машина работает по обратимому циклу Карно (теперь цикл обходится против часовой стрелки, см. Рис. 5), рабочим веществом которого является идеальный газ, то

$$(88) \quad \varepsilon_K = \frac{T_A}{T_A - T_C}.$$

Покажем, что (*первая теорема Карно*)

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника, и не зависит от устройства тепловой машины, а также от рода используемого рабочего вещества.

Рассмотрим вопрос о том, что никакое рабочее тело в тепловой или холодильной машине Карно не может давать выигрыш в КПД по сравнению с любым другим рабочим веществом. Для этого возьмем две сопряженные машины Карно, первую из которых будем считать идеальной, имеющие общий нагреватель при температуре T_1 и общий холодильник при температуре T_2 . Предположим, что обе машины за цикл поглощают от нагревателя одинаковое количество теплоты Q_+ , а холодильнику возвращают различное количество теплоты Q_- и Q'_- при той же температуре холодильника T_2 , причем $|Q_-| < |Q'_-|$. Это условие означает, что первая машина за один цикл производит больше работы, чем вторая $A > A'$

$$(89) \quad A = Q_+ - |Q_-| > A' = Q_+ - |Q'_-|$$

и, соответственно, КПД первой машины η больше, чем КПД второй η' .

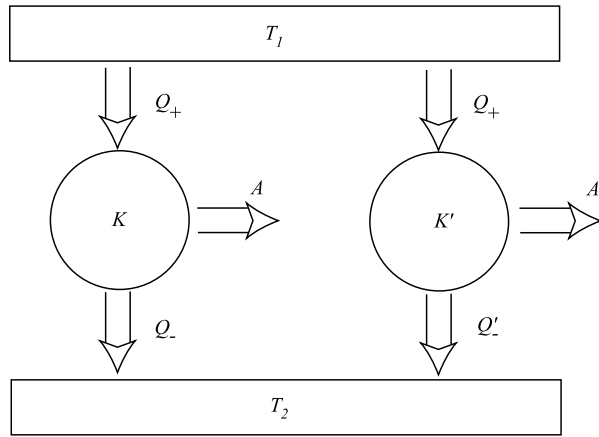


Рис. 7: Две тепловые машины Карно с различными КПД η и η' , но общими нагревателем и холодильником.

Цикл Карно — квазистатический. Следовательно, он может совершаться как в прямом, так и обратном направлении. Запустим первую тепловую машину проходить цикл в прямом направлении, т. е. производить работу. Вторую машину запустим проходить цикл в обратном направлении, т. е. передавать тепло от холодильника нагревателю за счет работы внешних сил, см. Рис. 8.

Так как $A > A'$, то часть работы, произведенной первой тепловой машиной, может быть затрачена на то, чтобы приводить в действие тепловой насос, который возвращает всю теплоту в резервуар T_1 . При этом часть работы $A - |A'|$ будет оставаться неиспользованной. В результате такое устройство будет непрерывно производить работу, не поглощая никакой теплоты из высокотемпературного резервуара, см. Рис. 9.

Можно пойти дальше и избыток работы использовать для приведения в действие другой холодильной машины, передающей тепло от резервуара T_2 к резервуару T_1 . Единственным конечным результатом циклического процесса для всей системы была бы непрерывная передача теплоты от низкотемпературного резервуара к высокотемпературному!

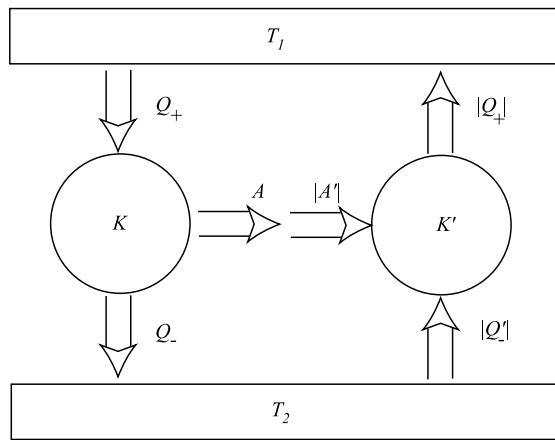


Рис. 8: Тепловая машина и насос Карно с различными КПД с общими нагревателем и холодильником.

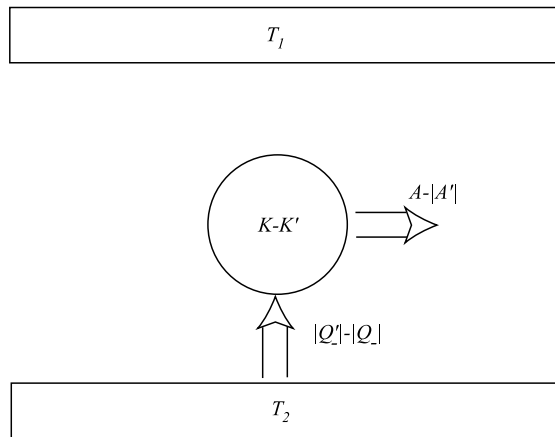


Рис. 9: В итоге тепловая машина производит работу за счет поглощения теплоты $|Q'_-| - |Q_-| = Q_+(\eta - \eta')$ от одного теплового резервуара.

6.2 Второе начало термодинамики

В результате анализа работы двух тепловых машин Карно мы пришли к двум утверждениям. Первое, нельзя ли построить периодически действующую тепловую машины без холодильника, т. е. добиться того, что $\eta = 1$. Возможность ее построения не противоречит закону сохранения энергии. По своему смыслу она есть вечный двигатель, который производит работу за счет внутренней энергии неисчерпаемых запасов внутренней энергии физических тел (*вечный двигатель второго рода*).

Второе утверждение заключается в том, что теплота может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к более нагретому. Это означает, что для такого перехода теплоты требуется затрата работы внешнего источника, что осуществляется в холодильной машине.

Опытные факты говорят против возможности построения вечного двигателя второго рода. Постулат о невозможности его построения возводится в постулат, который называется **постулатом второго начала термодинамики**. Приведем его точную формулировку, которую дал Вильям Томсон в 1851 г.

Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара, т. е. за счет уменьшения его внутренней энергии.

Утверждение о том, что

теплота не может *самопроизвольно* переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому,

также по существу является формулировкой второго начала термодинамики, сделанной Р. Клаузиусом.

Таким образом, противоречия постулатам второго начала термодинамики служат основой для доказательства первой теоремы Карно. Поэтому предположение о том, что $\eta > \eta'$ неверно. Точно так же неверно предположение $\eta < \eta'$. Следовательно, $\eta = \eta'$. С помощью аналогичных рассуждений можно показать, что КПД тепловой машины Карно не зависит устройства тепловой машины.

Заметим, что выражение для КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, также является одной из формулировок второго начала (формулировка Карно)

КПД идеальной тепловой машины определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Выводы. Первое начало термодинамики говорит о точном количественном соотношении между теплотой, работой и изменением внутренней энергии тела. Однако этот закон не определяет направление течения процессов. В природе не происходит ряд процессов, хотя они не противоречили бы первому началу, поскольку в них выполняется определенное соотношение между теплотой и работой. Такие процессы, как мы уже говорили выше, называются *необратимыми*. Так любой процесс, сопровождаемый трением, является необратимым, ибо при трении часть работы превращается в тепло. Все процессы, сопровождающиеся теплопередачей от нагретого тела к менее нагретому, являются необратимыми. Необратимыми являются процессы расширения газа, даже идеального, в пустоту.

Второе начало термодинамики является кратким заключением, следующим из обобщения опытных фактов о невозможности протекания таких реальных физических процессов

6.3 Абсолютная шкала температур

Поскольку все рабочие тела должны работать одинаково эффективно

в тепловой машине Карно и поскольку ее КПД определяется только разностью температур между нагревателем и холодильником, величина этого КПД может измерять разность температур между двумя макроскопическими телами. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть T_1 и T_2 температуры нагревателя и холодильника тепловой машины Карно, измеренные с помощью газового термометра. Из теоремы Карно следует, что

$$(90) \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Здесь количества теплоты Q_1 и Q_2 представляют собой тепловые взаимодействия, рассчитанные для цикла Карно, рабочим телом которого является идеальный газ.

С помощью алгебраических преобразований можно получить

$$(91) \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}.$$

С учетом первой теоремы Карно, эта формула означает, что в *обратимой* тепловой машине Карно при использовании любого рабочего вещества при условии наличия двух тепловых резервуаров теплоты с температурами T_1 и T_2 по шкале газового термометра отношение Q_1 к Q_2 будет одним и тем же.

Таким образом, можно считать, что *по определению* отношение температур Θ_1 и Θ_2 двух тепловых резервуаров (тел) равно отношению Q_1/Q_2 для обратимой тепловой машины, которая получает теплоту от одного резервуара и передает другому. Однако отношение Q_1/Q_2 не полностью задает абсолютную термодинамическую шкалу температур Θ . Необходимо еще связать ее с какой-нибудь реперной точкой. За постоянную температурную точку можно опять принять тройную точку воды и приписать ей значение $\Theta_{\text{тр}} = 273,16$, как и в газовом термометре.

Такая шкала температур совпадает со шкалой газового термометра там, где температуру можно на практике измерить с его помощью. Отличие между температурными шкалами, построенными с помощью газового термометра и обратимых тепловых машин Карно, состоит в том, что мы устраняем зависимость измерения температуры от свойств конкретного термометрического вещества (жидкости или разреженного газа).

6.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. В чем разница вечных двигателей первого и второго родов?
2. Докажите эквивалентность постулатов второго начала термодинамики в формулировках Томсона и Клаузиуса.
3. Почему "осуществление" вечного двигателя второго рода было бы практически эквивалентно "построению" вечного двигателя первого рода?
4. В чем преимущество абсолютной термодинамической шкалы перед идеально-газовой шкалой? Как реализуется термодинамическая шкала температур?

7 Лекция №7 "Энтропия"

Общая формулировка второго начала. Функции состояния и функции процесса. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Выводы.

"В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит".

Арнольд Зоммерфельд

Цель лекции — познакомиться с новой функцией состояния, *энтропией*, которую можно рассматривать как меру обесцененности внутренней энергии физического тела, или как меру ее тепловой неработоспособности.

7.1 Общая формулировка второго начала

С точки зрения второго начала термодинамики тепловая энергия характеризуется не только ее количеством и способностью превращаться в различные формы, но и качеством. Способность внутренней (тепловой) энергии физических тел превращаться в работу при заданных внешних условиях определяет ее *качеством*. Чем выше температура тела, тем выше качество запасенной в нем тепловой энергии.

7.1.1 Приведенная теплота

Формулу для КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, легко привести к виду

$$(92) \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Отношение количества переданной (поглощенной) теплоты к температуре теплового резервуара называется **приведенной теплотой**. Формула (92) означает, что в цикле Карно идеальной машины приведенные теплоты в процессах изотермического расширения и сжатия равны.

Более общий случай, когда температура тепловых резервуаров может изменяться в процессе теплообмена с рабочим телом тепловой машины, рассматривается следующим образом. Процесс теплообмена, в результате которого нагреватель отдает рабочему веществу количество теплоты Q_1 , можно разбить на последовательность N бесконечно малых процессов (с физической точки зрения), в которых резервуар с переменной температурой отдает бесконечно малые количества теплоты δQ_{1i} , $i = 1, 2, \dots, N$. Таким образом, тепловой резервуар с переменной температурой становится эквивалентным N последовательно включаемым резервуарам с постоянными, но разными температурами T_{1i} , $i = 1, 2, \dots, N$. В этом случае мы приходим к сумме приведенных теплоты, а в пределе от суммы к интегралу

$$(93) \quad \frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_{1i}}{T_{1i}} \rightarrow \int \frac{\delta Q_1}{T_1}.$$

Аналогичная формула имеет место и для теплообмена с холодильником переменной температуры. Таким образом, формула (92) принимает более общий вид

$$(94) \quad \int \frac{\delta Q_1}{T_1} = \int \frac{\delta Q_2}{T_2},$$

где в левой и правой частях этой формулы интегрирование ведется по участкам обратимого циклического процесса, на которых рабочее тело получает и отдает теплоту соответственно.

Это фундаментальное соотношение, вытекающее из второго начала термодинамики, называется **равенством Клаузиуса**.

7.1.2 Неравенство Клаузиуса

Рассмотрим этот вопрос о соотношении между приведенными теплотами для необратимой тепловой машины. *Вторая теорема Карно* утверждает, что

КПД необратимой тепловой машины меньше КПД идеальной машины Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника:

$$(95) \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ или} \\ \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2},$$

где Q_1 — количество теплоты, которое передается рабочему телу от нагревателя постоянной температуры T_1 и Q_2 — количество теплоты, которое передается холодильнику при постоянной температуре T_2 .

При самой общей формулировке неравенства Клаузиуса можно не вводить какие-то тепловые резервуары, с которыми рабочее тело обменивается теплом. Лучше пользоваться представлением о теплообмене между макроскопической системой и окружающей средой, температура которой в процессе теплообмена изменяется. Тогда, с учетом знаков при подводе и отводе теплоты, неравенство (равенство) Клаузиуса принимает форму

$$(96) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Круг у знака интеграла обозначает, что рассматриваемая система совершает циклический процесс.

Формулы (92) и (95) можно объединить в одно выражение, которое можно записать так

$$(97) \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

или в более общем случае

$$(98) \quad \int \frac{\delta Q}{T_1} - \int \frac{\delta Q}{T_2} \leq 0.$$

Неравенство (равенство) Клаузиуса (98), являясь общим выражением второго начала термодинамики, говорит, что

для любого циклического процесса, совершенного термодинамической системой, включающему хотя бы один *необратимый процесс*, соответствует знак неравенства

$$(99) \quad \oint_{\text{необрат}} \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

а циклу, состоящему из обратимых процессов (в частности циклу Карно), отвечает знак равенства

$$(100) \quad \oint_{\text{обрат}} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

где δQ — количество теплоты, поглощенное или отданное системой на бесконечно малом участке цикла при температуре T .

7.1.3 Верхний предел КПД

С помощью неравенства Клаузиуса можно решить вопрос о верхнем пределе КПД тепловых машин, совершающих цикл в случае, когда температура нагревателя и холодильника не остаются постоянными, а изменяются в ходе процесса.

Пусть $T_{1\max}$ и $T_{2\min}$ обозначают соответственно максимальную температуру нагревателя и минимальную температуру холодильника в процессе теплообмена с рабочим телом тепловой машины. Неравенство Клаузиуса (98) будет усилено, если его записать так

$$(101) \quad \int \frac{\delta Q_1}{T_{1\max}} - \int \frac{\delta Q_2}{T_{2\min}} \leq 0.$$

Отсюда

$$(102) \quad -\frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_{2\min}}{T_{1\max}}.$$

Таким образом, верхний предел КПД тепловой машины η_{\max} , для которой Q_1 — полное количество теплоты, полученное от нагревателя за время цикла, а Q_2 — полное количество теплоты, отданное холодильнику, равен

$$(103) \quad \eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \eta_{\max} = \frac{T_{1\max} - T_{2\min}}{T_{1\max}}.$$

7.2 Функции состояния и функции процесса

Напомним, что (*термодинамические*) *параметры состояния* — это физические величины, численное значение которых получается путем соответствующих измерений. Их значения определяют условия, в которых находится система, или, что то же, задают состояние системы в данный момент.

Такие величины, как внутренняя энергия U или энтальпия H , называют *функциями состояния*. Наиболее характерный признак функции состояния заключается в том, что ее значение не зависит от способа получения этого значения. Математически это означает, что при любом способе интегрирования по данному интервалу параметров состояния получается единственный результат. Для малых приращений функций состояния обозначаются с помощью *полных дифференциалов*. Например,

$$(104) \quad \int_{T_1}^{T_2} dU = U(T_2) - U(T_1) \equiv \Delta U.$$

Для круговых процессов

$$(105) \quad \oint dU \equiv 0.$$

Мы познакомились с термодинамическими *функциями процесса*, например с количеством теплоты Q или работой A , зависящие от пути перехода системы из одного состояния в другое. Ввиду того, что их величина зависит от пути перехода, для их приращения используют обозначение δ , например δQ или $\delta A = PdV$. Это означает, что величина PdV не является исчерпывающей, так как для вычисления работы, совершенной системой, необходимо знать вид зависимости давления и величины объема в процессе перехода.

Запишем первое начало термодинамики для одного моля идеального газа в случае его бесконечно малого изменения состояния

$$(106) \quad \delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV.$$

Если рассматривать конечное изменение состояния идеального газа, то уравнение (106) необходимо проинтегрировать. Для этого следует определить (задать) вид зависимости T от V , т. е. интегрировать по определенному пути в TV -плоскости. Поэтому полная величина количества теплоты $Q = \int \delta Q$ зависит от конкретного пути.

Теперь разделим обе части уравнения (106) на температуру T

$$(107) \quad \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV.$$

Считая молярную теплоемкость при постоянном объеме C_V постоянной величиной, уравнение (107) интегрируется для любого изменения состояния системы

$$(108) \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Поскольку правая часть этого уравнения полностью определяется начальными и конечными значениями параметров T и V , то в левая часть (108) имеет одно и то же значение независимо от того, каким конкретным путем произошел переход $1 \rightarrow 2$.

Отсюда для обратимого циклического процесса получим равенство Клаузиуса

$$(109) \quad \oint_{\text{обрат}} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Обращение в нуль интеграла по замкнутому пути означает, что подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал, т. е. является бесконечно малым изменением некоторой *функции состояния* S

$$(110) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{обрат}},$$

которая называется *энтропией*.

Таким образом, каждое состояние идеального газа характеризуется определенным значением энтропии S подобно тому, как оно характеризуется значением внутренней энергии U . Бесконечно малое изменение энтропии, как и внутренней энергии, является полным дифференциалом.

7.3 Энтропия

Мы показали, что у системы, представляющий собой идеальный газ, существует функция состояния — энтропия. Оказывается, что соотношение (110) справедливо для любой термодинамической системы, если она характеризуется одной температурой T (система однородна по температуре), а изменение ее состояния обусловлено только тепловыми взаимодействиями.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменения при переходе системы из одного состояния в другое не зависят от пути. Если известна зависимость энтропии от параметров состояния, то нет необходимости придерживаться определения $dS = \delta Q/T$. В качестве примера вычислим энтропию S одного моля идеального газа. Для всякого бесконечно малого квазистатического процесса

$$(111) \quad dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$(112) \quad S = \int C_V(T) \frac{dT}{T} + R \ln V.$$

Если зависимостью теплоемкости C_V от температуры в процессе можно пренебречь, то

$$(113) \quad S = C_V \ln T + R \ln V + S_0,$$

где S_0 — аддитивная постоянная, определяющая абсолютное значение энтропии. Вычисление абсолютного значения может быть произведено на основании теоремы Нернста, согласно которой при приближении к абсолютному нулю температуры приращение $S - S_0$ стремится к конечному пределу,

не зависящему от значения параметров состояния системы и ее агрегатного состояния.

Если связь энтропии с параметрами состояния не известна, то всегда можно найти такой путь перехода, для которого можно вычислить величину $\delta Q/T$ и вычислить изменение энтропии по формуле

$$(114) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Однако, так можно сделать только в том случае, если система во все моменты времени находится при определенной температуре T , которая выражается по абсолютной шкале Кельвина.

7.4 Закон возрастания энтропии

В термодинамике понятие энтропии было введено немецким физиком Р. Клаузиусом, который показал, что второе начало термодинамики, можно сформулировать строго математически, если ввести функцию состояния — энтропию.

Пусть идеальным газ совершает циклический процесс: прямой необратимый переход I из состояния теплового равновесия 1 в равновесное состояние и обратный квазистатический процесс II . На основании неравенства Клаузиуса можно записать

$$(115) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Так как процесс II квазистатический, то

$$(116) \quad \int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Поэтому

$$(117) \quad S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Если система адиабатически изолирована $\delta Q = 0$, то

$$(118) \quad S_2 - S_1 \geq 0.$$

Это есть **закон возрастания энтропии**

энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; она возрастает, либо остается постоянной.

Таким образом, энтропия определяет характер протекания термодинамических процессов в адиабатических условиях (изолированные системы): возможны только такие процессы, при которых энтропия остается неизменной (обратимые процессы), либо возрастает (необратимые процессы). При этом необязательно, чтобы возрастала энтропия каждого из физических тел, участвующих в процессе. Увеличивается общая сумма энтропий тел, которых процесс вызвал изменения.

7.5 Выводы

Каждая термодинамическая система характеризуется функцией состояния, называемой энтропией.

- Энтропия адиабатически изолированной системы, совершающей обратимый циклический процесс не изменяется

$$(119) \quad \Delta S_{\text{обрат}} = 0, \quad \text{или} \quad S = \text{const.}$$

- Энтропия адиабатически изолированной системы, совершающий необратимый циклический процесс всегда возрастает

$$(120) \quad \Delta S_{\text{необрат}} > 0, \quad \text{или} \quad S_2 > S_1.$$

- Энтропия адиабатически изолированной системы при любых происходящих в ней тепловых процессах не убывает

$$(121) \quad \Delta S \geq 0.$$

- При любом бесконечно малом квазистатическом изменении состояния термодинамической системы приращение энтропии равно

$$(122) \quad dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

- При необратимых процессах оценка количественного изменения энтропии может быть выполнена с помощью формулы

$$(123) \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

7.6 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. 1 кмоль идеального газа совершает цикл Карно в прямом направлении. Температура нагревателя в 3 раза превышает температуру холодильника. Изобразите цикл в координатах VP и TS . Какой физический смысл имеет площадь, ограниченная циклом, в каждом случае?
2. Рассмотрите цикл Отто, в котором 1 моль идеального газа с начальным давлением 1 атм и начальной температурой 300 К адиабатически сжимается до $1/8$ начального объема. Далее газ нагревается при постоянном объеме до 1600 К, потом расширяется адиабатически до начального объема, после чего вновь охлаждается до начальной температуры. Изобразите цикл в координатах VP и TS . Определите количество теплоты и изменение энтропии на каждом участке цикла. Источником тепла является термостат при температуре 3000 К, а теплота отдается при 300 К. Рассчитайте изменение энтропии Вселенной на каждом этапе цикла, если $C_V = 3R$.
3. Рассчитайте изменение энтропии в следующих случаях: 1) при таянии 1 моля льда при нормальном давлении; 2) при кипении воды при нормальном давлении; 2) в процессе изотермического расширения идеального газа; 3) нагревание идеального газа при постоянном объеме; 3) нагревание идеального газа при постоянном давлении

8 Лекция №8 "Классическая теория теплоемкости"

Степени свободы. Равнораспределение кинетической энергии по степеням свободы. Теплоемкость.

"Все степени свободы пробуждать по необходимости".

Объявление в общежитии степеней свободы

Цель лекции — познакомиться с элементами классической теории теплоемкости газов, которая основывается на предположении о равномерном распределении энергии по степеням свободы движения молекулы.

8.1 Степени свободы

В классической теории атомы рассматриваются как материальные точки, а макроскопическое тело, которой они образуют, как система материальных точек. Если число материальных точек равно N и на систему не накладывают дополнительных связей, ограничивающих свободу ее движения, то требуется $3N$ координат для того, чтобы задать в пространстве положение всех точек системы.

При наличии связей число независимых координат уменьшается. В качестве таких независимых координат можно взять те декартовы координаты материальных точек, через которые выражаются все остальные координаты. Пусть число этих независимых координат равно f . Число f называется **числом степеней свободы** макроскопической системы. Вообще говоря, не обязательно пользоваться прямоугольными координатами. Можно взять f любых других величин однозначно определяющих конфигурацию системы.

8.1.1 Поступательное движение

Молекула одноатомного газа (пары металлов, инертные газы — гелий, неон, аргон, криптон и другие) рассматриваемая как материальная точка, имеет три степени свободы $f_{\text{пост}} = 3$ (координаты x , y и z). Говорят, что это три степени свободы поступательного движения молекулы относительно трех координатных осей. Степени свобод поступательного движения определяют кинетические энергии $m_0 v_x^2/2$, $m_0 v_y^2/2$ и $m_0 v_z^2/2$, где m_0 — масса молекул, а полная кинетическая энергия одноатомной молекул равна

$$(124) \quad \varepsilon_{\text{пост}} = \frac{m_0}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

8.1.2 Вращательное движение

Молекулы двухатомного газа (водород, кислород, азот и т. д.) помимо трех поступательных степеней свободы, обладают вращательными степенями свободы. Такие молекулы можно представить, как два атома, связанных

между собой жесткой связью (это верно для не очень высоких температур). Энергией вращательного движения такая молекула обладает вследствие того, что при соударениях молекул часть энергии поступательного движения центра масс молекулы может превращаться в энергию вращательного движения.

Степеням свободы вращательного движения соответствует энергия

$$(125) \quad \varepsilon_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2),$$

где I_x, I_y, I_z — моменты инерции молекулы относительно координатных осей, а $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ — угловые скорости вращения молекулы относительно тех же осей.

Молекула двухатомного газа обладает *двумя* вращательными степенями свободы. Энергию вращения молекулы вокруг собственной оси (ось Y) будем полагать равной нулю, так как равен нулю момент инерции $I_y = 0$. Поэтому, степень свободы вращения вокруг оси Y отсутствует. Таким образом, молекула двухатомного газа имеет пять степеней свободы $f = f_{\text{пост}} + f_{\text{вращ}} = 3 + 2$.

У молекулы трехатомного газа три степени свободы поступательного движения и три степени вращательного движения (если только три атома не расположены на одной прямой). Число степеней свободы нелинейной трехатомной молекулы равно шести: $f = f_{\text{пост}} + f_{\text{вращ}} = 3 + 3$.

8.1.3 Колебательное движение

При высоких температурах появляются колебательное движение атомов друг относительно друга. Поэтому число степеней свободы может быть значительно больше шести. Каждое колебательное движение в молекуле дает две степени свободы: одна из них соответствует кинетической энергии молекулы, другая — потенциальной. Если допустить, что колебания двух атомов, связанных между собой нежесткой связью, имеют гармонический характер, то среднее значение кинетической и потенциальной энергий одинаковы

$$(126) \quad \varepsilon_{\text{кин}} = \varepsilon_{\text{пот}} = \frac{1}{4} \lambda \langle A^2 \rangle,$$

где λ — коэффициент упругости связи и $\langle A^2 \rangle$ — среднее значение квадрата амплитуды гармонических колебаний. Если сила, удерживающая атомы в молекуле, не квазиупругая, то этот результат, вообще говоря, не верен.

8.2 Равнораспределение кинетической энергии по степеням свободы

В состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия молекул различных газов при одинаковой температуре, одинакова. Средняя энергия, которой обладает молекула идеального одноатомного газа, равна

$$(127) \quad \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T.$$

В виду хаотичности теплового движения все направления скорости поступательного движения молекулы равновероятны. Кинетические энергии движения молекулы вдоль координатных осей X , Y , Z в среднем одинаковы. Таким образом, в состоянии теплового равновесия на каждую поступательную степень свободы, в предположении равномерного распределения, в среднем приходится одна и та же кинетическая энергия

$$(128) \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{3} \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы (теорема Максвелла–Больцмана) утверждает, что

такое же количество энергии приходится на одну степень свободы в любом газе, независимо от числа степеней свободы, которыми обладает молекула этого газа.

Таким образом, если число степеней свободы молекулы равно f , тогда внутренняя энергия для одного моля многоатомного идеального газа равна

$$(129) \quad U = N_A f \langle \varepsilon \rangle = \frac{f}{2} RT.$$

8.3 Теплоемкость

Классическая теория теплоемкости основана на предположении, что к атомно-молекулярным системам применимы законы классической механики Ньютона.

Для идеальных газов молярные теплоемкости при постоянном объеме и давлении однозначно выражаются через адиабатическую постоянную γ

$$(130) \quad C_V = \frac{1}{\gamma - 1} R, \quad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R,$$

величину которой можно определить экспериментально, например с помощью метода Клемана–Дезорма.

Внутренняя энергия газа состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и внутреннего (в частности, колебательного) движения молекул и атомов, а также потенциальной энергии их взаимодействия. Для идеальных газов, когда среднее расстояние между молекулами намного превышает средних радиус действия сил межмолекулярного притяжения, потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь.

8.3.1 Одноатомные газы

Для внутренней энергии моля одноатомного идеального газа получаем

$$(131) \quad U = N_A \frac{3}{2} k_B T.$$

Отсюда находим молярную теплоемкость при постоянном объеме

$$(132) \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R \simeq 12,5 \text{ Дж/(К моль)}$$

и при постоянном давлении

$$(133) \quad C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R \simeq 20,8 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$

Показатель адиабаты

$$(134) \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67.$$

8.3.2 Двухатомные газы

В качестве модели молекулы двухатомного газа возьмем две материальные точки, жестко связанные друг с другом. Поэтому для внутренней энергии газа по классической теории получаем

$$(135) \quad U = N_A \frac{5}{2} k_B T.$$

Отсюда находим молярную теплоемкость при постоянном объеме

$$(136) \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} R \simeq 20,8 \text{ Дж}/(\text{К моль})$$

и при постоянном давлении

$$(137) \quad C_P = C_V + R = \frac{7}{2} R \simeq 29,1 \text{ Дж}/(\text{К моль}),$$

а также показатель адиабаты

$$(138) \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

8.3.3 Многоатомные газы

Допустим, что молекула имеет f степеней свободы и вся энергия ее — кинетическая. Тогда внутренняя энергия такого многоатомного газа равна

$$(139) \quad U = N_A \frac{f}{2} k_B T = \frac{f}{2} RT.$$

Молярные теплоемкости при постоянном объеме

$$(140) \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{f}{2} R$$

и при постоянном давлении

$$(141) \quad C_P = C_V + R = \frac{f+2}{2} R.$$

Показатель адиабаты

$$(142) \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}.$$

Кинетическая энергия поступательного движения всех молекул равна

$$(143) \quad \langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{f} U,$$

следовательно

$$(144) \quad PV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{f} U = RT.$$

В таблице 1 приведены экспериментальные значения показателя адиабаты γ для некоторых одноатомных и двухатомных газов.

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что существуют отступления от классической теории теплоемкости газов. Это значит, что лежащий в ее основе закон равномерного распределения энергии по степеням свободы является в общем случае неправильным. Степени свободы молекулы неравноправны. Для степеней свободы поступательного движения всегда $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$. Для степеней свободы колебательного движения лишь при высоких температурах энергия достигает величины $\frac{1}{2} k_B T$. Для степеней свободы вращательного движения, энергия достигает классической величины $\frac{1}{2} k_B T$ лишь при не очень низких температурах и только для тех осей вращения, относительно которых момент инерции молекулы достаточно велик.

Отступления от закона равномерного распределения энергии является следствием того, что движение молекул подчиняется не законам классической механики, а законам квантовой физики.

	$T, \text{ K}$	γ
одноатомные газы		
Hg	527	1,666
He	290	1,66
	93	1,673
Ne	292	1,64
Ar	288	1,65
	98	1,69
двухатомные газы		
H ₂	280	1,407
N ₂	293	1,398
	92	1,419
O ₂	293	1,398
	197	1,411
	92	1,404

Таблица 1: Показатель адиабаты некоторых газов при различных температурах

8.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Сравните значения средней кинетической энергии поступательного движения и вращательного движения молекулы кислорода при нормальных условиях. Используйте следующие данные: $l = 1,12 \times 10^{-10}$ м, $m = 2,66 \times 10^{-26}$ кг, $\omega = 2,0 \times 10^{12}$ рад/с.
2. Используя теорему о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы, выведите следующие формулы для молярной теплоемкости C_V и внутренней энергии U многоатомного идеального газа

$$(145) \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad U = \frac{PV}{\gamma - 1},$$

где показатель адиабаты $\gamma = \frac{6n-3}{6n-5}$ и $\gamma = \frac{n-\frac{3}{2}}{n-1}$ для линейных и нелинейных молекул, соответственно, и n — количество атомов в молекуле.

3. На основе данных, приведенных в таблице 2 для многоатомных газов, объясните почему молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V для SO_2 больше, чем у остальных газов при $T = 300$ К.
4. Исследуя значения молярных теплоемкостей C_V и C_P для двух- и многоатомных газов, приведенных в таблице 2, объясните почему их значения увеличиваются с ростом молекулярного веса.

	C_V	C_P	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$
одноатомные газы				
He	20,8	12,5	8,33	1,67
Ar	20,8	12,5	8,33	1,67
Ne	20,8	12,7	8,12	1,64
Kr	20,8	12,3	8,49	1,69
двухатомные газы				
H ₂	28,8	20,4	8,33	1,41
N ₂	29,1	20,8	8,33	1,40
O ₂	29,4	21,1	8,33	1,40
CO	29,3	21,0	8,33	1,40
Cl ₂	34,7	25,7	8,96	1,35
многоатомные газы				
CO ₂	37,0	28,5	8,50	1,30
SO ₂	40,4	31,4	9,00	1,29
HO ₂	35,4	27,0	8,37	1,30
CH ₄	35,5	27,1	8,41	1,31

Таблица 2: Молярные теплоемкости и показатель адиабаты некоторых газов при температуре $T = 300$ К

9 Лекции №9, 10 "Распределение Максвелла молекул по скоростям"

*Постановка задачи. Вывод формулы распределения.
Распределение по абсолютным скоростям.*

Я дал ему задачу и жду открытия!

Профессор молодому аспиранту

Цель лекции — вывести формулу для функции распределения молекул газа по скоростям.

Эту формулу впервые вывел ДЖЕЙМС КЛЕРК МАКСВЕЛЛ (1831–79), сдавая вступительный экзамен по теоретической физике в аспирантуру известному физика Джорджу ГАБРИЕЛЮ СТОКСУ (1819–1903). Впервые в физике вывод формулы основывался целиком на *статистических*, или *вероятностных*, методах. Именно 21 сентября 1859 г., когда на заседании Британской ассоциации содействия развитию науки Дж. Максвелл доложил о своих выводах, можно считать днем рождения статистической физики.

Прямую экспериментальную проверку распределения Максвелла провел немецкий физик ОТТО ШТЕРН (1888–1969) с помощью разработанного им метода молекулярных пучков лишь в 1920 г.

9.1 Постановка задачи

Требуется определить какая часть молекул *реального* газа обладает скоростью, лежащей в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Газ находится в состоянии теплового равновесия в сосуде постоянного объема, его абсолютная температура равна T , в отсутствии внешних силовых полей.

1. в состоянии теплового равновесия все направления скорости теплового движения молекул газа равновероятны. Если бы это было не так, то тепловое движение не было бы вполне беспорядочным.
2. При парных столкновениях молекул друг с другом меняются не только направления движения молекул, но и модуль их скорости.
3. Важно, чтобы соударений, как и молекул, было как можно больше и, кроме того, сохранялась средняя внутренняя энергия газа в целом. Именно столкновения приводят к вполне определенному *статистическому* распределению молекул по их скоростям (при заданном температуре T).

Рассмотрим газ (число молекул постоянно и равно N) в состоянии теплового равновесия и отсутствия внешних силовых полей. Задача проследить за судьбой отдельной молекулы вообще не ставится. Пусть каким-то образом нам стало известно мгновенное распределение скоростей теплового движения молекул в данный момент времени

$$(146) \quad \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N.$$

Если собрать все эти векторы в одну точку (примем ее за начало прямоугольной системы координат с осями v_x, v_y, v_z), то совокупность всех точек, изображающих мгновенные распределения скоростей молекул, образует трехмерное пространство, — **пространство скоростей**. Каждая **скоростная точка молекулы** этого пространства задает вектор скорости молекулы в некоторый момент времени, см. Рис. 10.

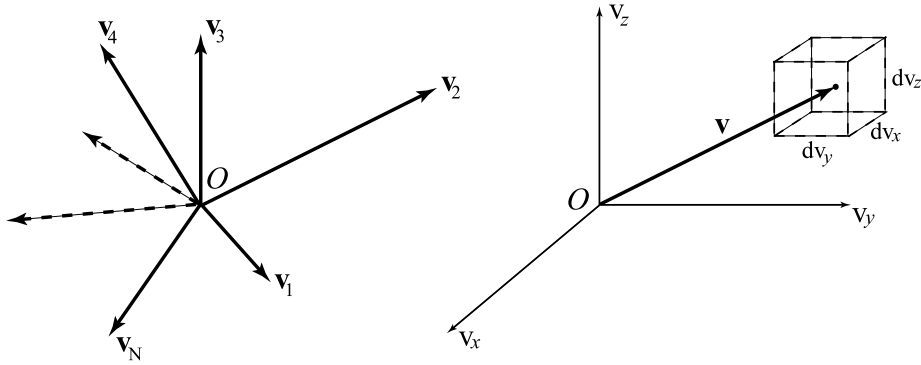


Рис. 10: Пространство скоростей.

Выделим физически бесконечно малый объем в пространстве скоростей в окрестности скоростной точки $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда. Объем параллелепипеда равен

$$(147) \quad d\omega = dv_x dv_y dv_z.$$

При статистической постановке задачи не имеет никакого смысла спрашивать, сколько молекул газа имеют вполне определенную скорость \mathbf{v} с компонентами v_x, v_y и v_z . Имеет смысл лишь вопрос о среднем числе молекул в элементе объема скоростного пространства $d\omega$. Пусть dN определяет среднее число скоростных точек, которые в состоянии теплового равновесия (внутренняя энергия газа в среднем остается постоянной) находятся в объеме $d\omega$. В среднем изменение этого числа (в зависимости от v) имеет статистический, или вероятностный, характер.

Доля молекул, скорости которых лежат в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, имеет смысл вероятности (при условии $N \rightarrow \infty$)

$$(148) \quad dP = \frac{dN}{N} = f(\mathbf{v})d\omega,$$

где $f(\mathbf{v})$ называется **функцией распределения молекул по скоростям**. Математически она есть *функция плотности вероятности распределения* скоростных точек молекул в пространстве скоростей. Так как функция распределения $f(\mathbf{v})$ описывает среднее, или вероятное, распределение молекул по скоростям, то она должна изменяться непрерывно и плавно с изменением скорости \mathbf{v} .

Из условия нормировки вероятности следует условие нормировки функ-

ции плотности вероятности

$$(149) \quad \int f(\mathbf{v})d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_x, v_y, v_z) = 1.$$

Таким образом, задача о распределении молекул по скоростям сводится к определению функции $f(\mathbf{v})$.

9.2 Вывод формулы распределения

Выразим модуль скорости молекулы v через ее проекции вектора скорости на оси координат

$$(150) \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Определим вероятность того, что x -составляющая вектора скорости молекулы лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, а составляющие v_y и v_z могут быть какими угодно

$$(151) \quad dP_x = \varphi(v_x)dv_x,$$

где $\varphi(v_x)$ называется **линейной функцией распределения вероятности** в пространстве скоростей.

Такие же рассуждения справедливы и для компонент v_y и v_z . Причем $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$ должны совпадать с $\varphi(v_x)$ в виду их полного равноправия. Поскольку мы полагаем, что компоненты скорости молекулы не зависят друг от друга и случайны, то вероятность того, что скоростная точка молекулы одновременно окажется внутри трех интервалов $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ и $(v_z, v_z + dv_z)$ выражается произведением трех линейных вероятностей

$$(152) \quad dP_x dP_y dP_z = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)dv_x dv_y dv_z.$$

Отсюда находим, что

$$(153) \quad f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z).$$

Далее, так как положительные и отрицательные направления координатных осей в пространстве скоростей совершенно эквивалентны, то линейная функция распределения должна зависеть только от модуля соответствующей компоненты скорости. Это означает, что функция f зависит только от модуля скорости $|\mathbf{v}|$. Поэтому уравнение (153) можно записать в виде

$$(154) \quad f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z).$$

С помощью этого соотношения определить явный вид функции φ , а с ней и f .

Выполним следующие математические вычисления для того, чтобы найти решение уравнения (154). Логарифмируя, а затем дифференцируя (154), например по v_x , получим

$$(155) \quad \frac{\partial \ln f}{\partial v_x} = \frac{f'}{f} \frac{v_x}{v} = \frac{\partial \ln \varphi}{\partial v_x}.$$

Отсюда

$$(156) \quad \frac{f' 1}{f v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial \ln \varphi(v_x)}{\partial v_x}.$$

Для производных по v_y и v_z получим аналогичные уравнения. Следовательно

$$(157) \quad \frac{f' 1}{f v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial \ln \varphi(v_x)}{\partial v_x} = \frac{1}{v_y} \frac{\partial \ln \varphi(v_y)}{\partial v_y} = \frac{1}{v_z} \frac{\partial \ln \varphi(v_z)}{\partial v_z}.$$

Это равенство возможно тогда и только тогда, когда

$$(158) \quad \frac{1}{v_x} \frac{\partial \ln \varphi(v_x)}{\partial v_x} = -\alpha,$$

где α обозначает положительное число (не зависящее от v_x). Знак минус показывает, что распределение вероятности числа молекул должно уменьшаться с ростом v_x .

Функциональное уравнение (158) имеет такое решение

$$(159) \quad \ln \varphi(v_x) = -\frac{1}{2} \alpha v_x^2 + \ln C,$$

где C — постоянная интегрирования, значение которой определяется условием нормировки вероятности

$$(160) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \varphi(v_x) = 1.$$

Из формул (159) и (160) следует, что линейная функция плотности вероятности имеет вид¹³

$$(162) \quad \varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}},$$

а объемная или трехмерная функция плотности вероятности —

$$(163) \quad f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}}.$$

Эти формулы показывают, что функциональная зависимость функции распределения тождественна *нормальной, или гауссовой, кривой ошибок*.

Общий вывод состоит в том, что скорости распределены между молекулами по тому же закону, по которому распределяются ошибки наблюдений.

¹³При вычислении нормировочной постоянной необходимо воспользоваться следующим табличным результатом

$$(161) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-\frac{\alpha z^2}{2}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}.$$

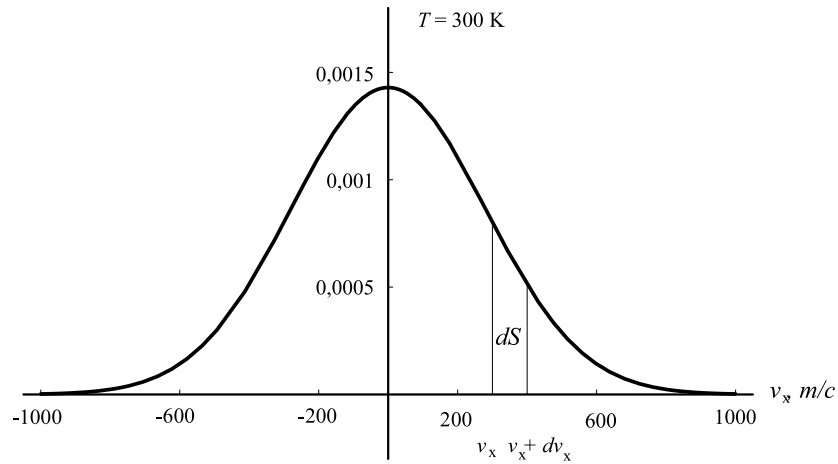


Рис. 11: Линейная функция распределения Максвелла $\varphi(v_x)$ для кислорода O_2 при абсолютной температуре $T = 300$ К. Площадь элементарной трапеции dS определяет вероятность того, что x -составляющая скорости молекулы лежит внутри интервала $(v_x, v_x + dv_x)$. Произведение $dS \cdot N$, где N — число молекул газа, определяет среднее число $\langle N \rangle$ молекул газа, x -составляющая скорости которых лежит в этом интервале.

Теперь для решения задачи необходимо определить только постоянную α . Согласно теореме о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы, на каждую степень свободы поступательного движения молекулы в среднем приходится энергия $\frac{1}{2}k_B T$. Отсюда следует, что

$$(164) \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3m_0} \langle \varepsilon \rangle = \frac{k_B T}{m_0},$$

где $\langle \varepsilon \rangle$ обозначает среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы и m_0 — ее массу.

По определению среднее значение v_x^2 выражается через функцию распределения φ соотношением

$$(165) \quad \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv'_x v'^2_x \varphi(v'_x).$$

Формулы (164) и (165) позволяют определить коэффициент α , и его величина равна

$$(166) \quad \alpha = \frac{m_0}{k_B T}.$$

В результате для функций распределения $\varphi(v_x)$ и $f(v)$, выражающих максвелловский закон распределения скоростей, окончательно получаем

$$(167) \quad \varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2k_B T}}$$

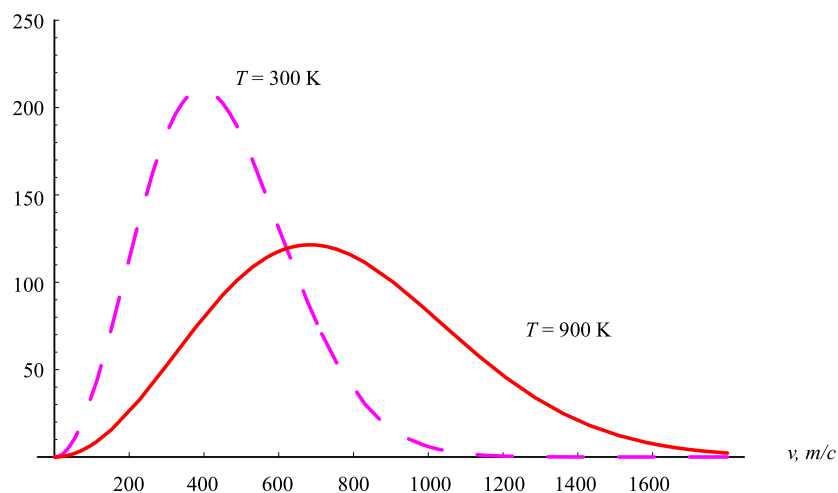


Рис. 12: Распределение Максвелла для кислорода O_2 по абсолютному значению скорости для двух значений абсолютной температуры. На рисунке изображен график функции $N \cdot F(v)$, где N — число молекул газа. Площадь, ограниченная каждой кривой и осью абсцисс, численно равна числу частиц молекул газа, которое в рассматриваемом случае равно $N = 10^5$.

и

$$(168) \quad f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}.$$

Функция распределения Максвелла не зависит от взаимодействия между молекулами и применимо не только к газам, но и к жидкостям и к твердым телам. Она применима и для броуновских частиц, взвешенных в жидкости или газе.

9.3 Распределение по абсолютным скоростям

Найдем функцию распределения молекул газа по абсолютным значениям их скоростей, т. е. без учета их направленности. Новая функция распределения $F(v)$ определяет вероятность, с которой скоростные точки молекул газа распределены внутри бесконечно тонкого шарового слоя со средним радиусом v и толщиной dv , см. Рис. 13. Объем этого слоя равен

$$(169) \quad d\omega = 4\pi v^2 dv.$$

Объемная плотность $f(v)$ внутри шарового слоя постоянна, так как она зависит только от абсолютного значения скорости, но не от ее направления. Поэтому вероятность того, что абсолютное значение скорости молекулы заключено между v и $v + dv$ равно

$$(170) \quad dP = F(v)dv = 4\pi v^2 f(v)dv,$$

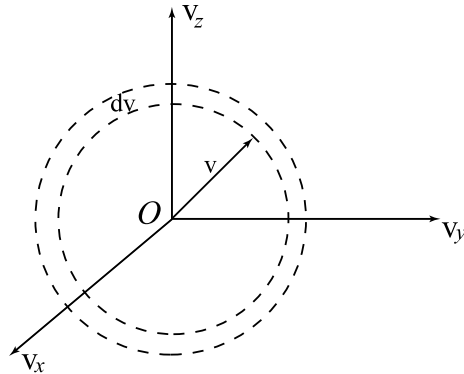


Рис. 13: Пространство скоростей.

или

$$(171) \quad F(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}.$$

Функция $F(v)$ удовлетворяет условию нормировки

$$(172) \quad \int_0^{\infty} dv F(v) = 1.$$

Графики функций $\varphi(v_x)$ и $F(v)$ представлено на Рис. 11 и Рис. 12. Кривая асимметрична и проходит через нуль в начале координат. Асимметрия кривой Максвелла означает, что наиболее вероятная скорость не равна средней арифметической всех скоростей молекул. Дело в том, что средняя скорость благодаря преобладанию в газе быстрых молекул со скоростями, превышающими наиболее вероятную, оказывается больше последней.

9.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Когда форма контакта на границе раздела между газом и окружающей средой меняется, то и меняется функция распределения. Исследуйте, вместо выше рассмотренных изотермических условий, когда полная внутренняя энергия газа остается постоянной *в среднем*, адиабатные условия, исключающие обмен энергией в любой форме. Какой вид примет формула для функции распределения в этом случае?
2. Выведите формулы (162), (163) и (166).
3. Выведите формулы для наиболее вероятной $v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$, средней квадратичной $v_{кв} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$ и средней арифметической скоростей $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$ молекул газа. Вычислите эти скорости для газа, у

которого при нормальном атмосферном давлении плотность равна $\rho = 1$ г/л. Почему каждая из них может быть использована для общего представления о скоростях теплового движения молекул?

4. Выведите формулу для среднего числа молекул газа, кинетические энергии которых заключены между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$

$$(173) \quad dN = 2\pi N (\pi k_B T)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon.$$

Изобразите примерный график этой функции. Найдите наиболее вероятное значение кинетической энергии ε_m ; соответствует ли ε_m наиболее вероятной скорости?

5. Опишите схему опыта Отто Штерна по проверке закона распределения скоростей Максвелла для молекулярных и атомных газов.
6. Распределение молекул по скоростям в пучке, выходящем из небольшого отверстия в сосуде, описывается функцией плотности вероятности

$$(174) \quad F(v) = C v^3 e^{-\frac{m_0^2}{2k_B T} v^2},$$

где T — температура газа внутри сосуда. Определите наиболее вероятные значения:

- а) скорости молекул в пучке; сравните полученную величину с наиболее вероятной скоростью молекул в сосуде;
- б) кинетической энергии молекул в пучке.

10 Лекции №11 "Распределение Максвелла–Больцмана"

*Барометрическая формула. Вывод распределения Больцмана в МКТ.
Каноническое распределение Гиббса.*

Джеймс Максвелл распределил молекулы по скоростям,
Людвиг Больцман — по энергиям,
а Уиллард Гиббс — по любому признаку.

Афоризм

Цель лекции — вывести функцию распределения по механической энергии молекул идеального газа в состоянии теплового равновесия, находящегося в потенциальном силовом поле, — *распределение Максвелла–Больцмана*.

Огромная заслуга здесь принадлежит австрийскому физику-теоретику Людвигу БОЛЬЦМАНУ (1844–1906). Заметим, что наиболее значительный вклад ученого в физику — это обоснование необратимости термодинамических процессов и создание основ статистической механики.

10.1 Барометрическая формула

Рассмотри закон изменения атмосферного давления P с высотой h над поверхностью земли. Будем считать воздух идеальным газом, а поле тяжести — однородным. В состоянии теплового равновесия температура T всей атмосферы должна быть одинакова.

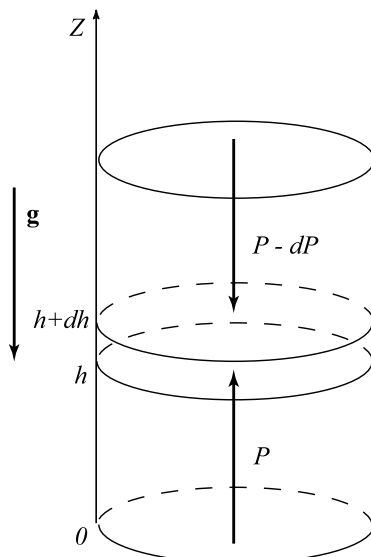


Рис. 14: Иллюстрация к выводу барометрической формулы.

Пусть на поверхности ($h = 0$) атмосферное давление равно P_0 , на высоте h давление равно P . При увеличении высоты на dh давление уменьшится

на величину, см. Рис. 14,

$$(175) \quad -dP = \rho gh,$$

где ρ — плотность воздуха на данной высоте.

С помощью уравнения состояния идеального газа найдем, что

$$(176) \quad \rho = \frac{m_0 P}{k_B T},$$

где m_0 — масса молекулы воздуха. Тогда

$$(177) \quad dP = -\frac{m_0 g}{k_B T} P dh.$$

Считая атмосферу изотермической, для больших разностей высот неверно, интегрируем выражение (177)

$$(178) \quad \int_{P_0}^P \frac{dp}{p} = -\frac{m_0 g}{k_B T} \int_0^h dz$$

и получаем **барометрическую формулу**

$$(179) \quad P = P_0 e^{-\frac{m_0 gh}{k_B T}}.$$

или

$$(180) \quad P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}.$$

Так как давление прямо пропорционально концентрации молекул, то *барометрическую формулу* можно написать в виде

$$(181) \quad n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{k_B T}} = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}.$$

Эта формула показывает, что в состоянии теплового и механического равновесия атмосферы концентрация ее молекул убывает с увеличением высоты по экспоненциальному закону.

10.1.1 Распределение Больцмана

Количество молекул в единице объема на высоте h можно представить, введя в выражение (179) потенциальную энергию молекулу в однородном поле тяжести

$$(182) \quad \varepsilon_{\text{пот}}(h) = m_0 gh,$$

в виде

$$(183) \quad n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(h)}{k_B T}}.$$

В таком виде барометрическая формула выражает среднее количество молекул в единице объема, обладающих потенциальной энергией, превышающей $mgh = \varepsilon_{\text{пот}}$.

Аналогичное соотношение можно получить и для неоднородного поля тяжести. В общем случае, физическая природа силового поля также не играет роли. Оно не обязательно должно быть гравитационным, а может быть электрическим или, скажем, полем центробежных сил инерции. Важно, что поле должно быть стационарным и потенциальным. В непотенциальных полях механическое равновесие газа невозможно.

Напомним, что *потенциальное поле* — силовое поле, в котором работа сил поля, действующих на перемещающуюся в нем частицу зависит только от ее начального \mathbf{r}_1 и конечного \mathbf{r}_2 положений и не зависит от формы ее траектории

$$(184) \quad A = \varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r}_1) - \varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r}_2) = -\Delta\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r}).$$

Элементарная работа, совершаемая потенциальной силой \mathbf{F} при перемещении $d\mathbf{r}$ частицы в поле, равна

$$(185) \quad \delta A = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -d\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r}).$$

Например, рассмотрим неоднородное поле, например поле центробежных сил инерции (газ в равномерно вращающейся центрифуге с угловой скоростью ω , ρ — расстояние от вертикальной оси вращения¹⁴)

$$(186) \quad F(\rho) = m_0\omega^2\rho, \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\text{пот}}(\rho) = -F(\rho) \cdot d\rho.$$

Тогда найдем, что

$$(187) \quad \varepsilon_{\text{пот}}(\rho) = -\frac{1}{2}m_0\omega^2\rho^2 + C.$$

Если барометрическую формулу (183) преобразовать к виду

$$(188) \quad k_B T d(\ln n) = -d\varepsilon_{\text{пот}},$$

то полученное выражение будет верно и для неоднородного потенциального поля, так как не осталось признаков однородности и физической природы поля. Интегрируя, получаем

$$(189) \quad n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{k_B T}},$$

где постоянный коэффициент n_0 определяется условием нормировки. Эта формула называется **законом распределения Больцмана** или **распределением Больцмана**.

Рассмотренный выше вывод распределения Больцмана является *гидростатическим*, так как по существу мы отвлекаемся от молекулярной структуры газа, рассматривая его как *сплошную среду*. Это допустимо лишь для достаточно плотных газов при наличии большого числа столкновений: средний пробег молекулы между двумя последовательными соударениями должен быть мал по сравнению с толщиной атмосферного слоя dh в формуле (177).

¹⁴Для определения относительных молекулярных масс коллоидальных частиц исследуют распределение их концентрации в поле центробежной силы, возникающей при вращении центрифуги.

10.2 Вывод распределения Больцмана в МКТ

Рассмотрим вывод распределения Больцмана в МКТ. Покажем, что в состоянии термодинамического равновесия влияние силового поля сказывается *только* на изменение средней концентрации молекул газа от точки к точке. Скорости молекул в каждой точке пространства распределены по закону Максвелла с температурой T , общей для всего газа.

Рассмотрим молекулу, скорость которой направлена от поверхности земли вверх. Вертикальная составляющая начальной скорости равна v_{z0} . Изменение этой составляющей с высотой можно определить с помощью закона сохранения энергии

$$(190) \quad \frac{1}{2} m_0 v_{z0}^2 = \frac{1}{2} m_0 v_z^2 + mgh.$$

Фактически молекула наверняка столкнется на этом пути с другими молекулами и изменит направление движения. Однако среди огромного множества молекул, которые будут достигать высоты h , всегда найдется какая-то молекула, обладающая скоростью и направлением движения согласно формуле (190), если бы она достигала высоты h без столкновения с другими молекулами.

Максимальная высота, которую достигают молекулы с начальной вертикальной компонентой скорости v_{z0} равна

$$(191) \quad h = \frac{v_{z0}^2}{2g}.$$

Из этой формулы мы определим насколько должна начальная скорость превышать величину v_{z0} для того, чтобы молекула достигла высоты $h + dh$

$$(192) \quad v_{z0} + dv_{z0} = \sqrt{2g(h + dh)}.$$

Средняя концентрация молекул на нулевом уровне (поверхности земли), имеющих скорости в интервале от v_{z0} до $v_{z0} + dv_{z0}$ равно

$$(193) \quad n_0 \varphi(v_{z0}) dv_{z0},$$

где φ — функция распределения молекул по z -составляющей скорости, которая может отличаться от соответствующей функции распределения Максвелла.

Среднее число молекул в единице объема, покидающих нулевой уровень и достигающих рассматриваемой поверхности в единицу времени, равно

$$(194) \quad n_0 \varphi(v_{z0}) v_{z0} dv_{z0}.$$

В соответствии с формулой (190), полагая $v_z = 0$,

$$(195) \quad v_{z0} dv_{z0} = gdh,$$

найдем, что в среднем разность между количеством молекул, которые в единицу времени приходят снизу в слой dh уходят из него вверх, равна

$$(196) \quad Z_0 = n_0 \varphi(v_{z0}) gdh.$$

С другой стороны, эту же разность Z_0 можно вычислить с помощью барометрической формулы, проинтегрировав равенство (181) и умножив результат на среднее арифметическое значение z -компоненты скорости молекулы, которая равна $\langle v_z \rangle = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}$. В итоге получим,

$$(197) \quad Z_0 = dn = n_0 \frac{m_0 N_A g}{RT} e^{-\frac{m_0 N_A g h}{RT}} \langle v_z \rangle dh.$$

Таким образом, сравнивая формулы (196) и (197) и учитывая (191), получим

$$(198) \quad \varphi(v_{z0}) = \frac{m_0}{k_B T} e^{-\frac{m_0 g h}{k_B T}} \langle v_z \rangle = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_0 v_{z0}^2}{2k_B T}}.$$

Эта функция тождественна линейной функции распределения Максвелла. Таким образом, распределение молекул по скоростям не изменяется в однородном поле силы тяжести. Этот вывод остается верным и в общем случае.

Следовательно, среднее число молекул в единице объема на высоте h от поверхности со скоростью v_z , $v_z + dv_z$ определяется следующим выражением

$$(199) \quad dn(v_z) = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{k_B T}} \varphi(v_z) dv_z = n_0 \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{\frac{m_0 v_z^2}{2} + m_0 g h}{k_B T}} dv_z.$$

10.2.1 Распределение Максвелла–Больцмана

Функция распределения молекул в однородном поле тяжести на высоте h от поверхности со скоростью v_x , $v_x + dv_x$, v_y , $v_y + dv_y$ и v_z , $v_z + dv_z$ определяется следующим выражением

$$(200) \quad \begin{aligned} f_{\text{МБ}}(v_x, v_y, v_z, h) &= C e^{-\frac{m_0 g h}{k_B T}} \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) \\ &= C \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} + m_0 g h}{k_B T}} \end{aligned}$$

Полученное распределение называется **распределением Максвелла–Больцмана**. Постоянная C определяется из условия нормировки функции распределения с учетом граничных условий

$$(201) \quad \int d\mathbf{v} \int dh f_{\text{МБ}}(v_x, v_y, v_z, h) = C \int_0^H dh e^{-\frac{m_0 g h}{k_B T}} = 1,$$

где H — максимальная высота от поверхности, где поле тяжести еще считается однородным.

В общем случае стационарного потенциального поля распределение молекул Максвелла–Больцмана по энергии будет иметь следующий вид

$$(202) \quad f_{\text{МБ}}(E) = A e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{k_{\text{Б}}T}} f(v) = A \left(\frac{m_0}{2\pi k_{\text{Б}}T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{k_{\text{Б}}T}},$$

где A — нормировочная постоянная и E — механическая энергия молекулы идеального газа в потенциальном поле

$$(203) \quad E = \frac{1}{2} m_0 v^2 + \varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r}).$$

Таким образом, наличие в функции распределения двух независимых множителей, кинетической и потенциальной энергий молекулы, означает, что максвелловское распределение скоростей, которое устанавливается всегда при достижении газом равновесного состояния, не зависит от энергии молекул в поле внешних сил. В свою очередь распределение Больцмана, которое также устанавливается всегда при постоянной температуре, не зависит от распределения скоростей.

10.3 Каноническое распределение Гиббса

Американский физик Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903), один из основоположников химической термодинамики и статистической физики, в ходе глубоко и точного анализа вывел формулы для обобщенной функций распределения вероятности состояний макроскопических систем в различных физических условиях.

Рассматривается произвольная макроскопическая система, которая окружена средой, температура T которой поддерживается постоянной. Такую среду называют *термостатом*, а о физической системе говорят как о системе, находящейся в термостате с температурой T . Она имеет постоянный объем и заданной число частиц, но в результате термического контакта обладает переменной энергией.

Функция распределения в состоянии термодинамического равновесия для любой физической системе, находящейся в термостате с температурой T , зависит лишь от полной энергии E этой системы (*каноническое распределение Гиббса*)

$$(204) \quad f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{k_{\text{Б}}T}},$$

где, по условию нормировки,

$$(205) \quad Z = \int dE g(E) e^{-\frac{E}{k_{\text{Б}}T}}.$$

Величина Z называется **классической суммой состояний** или **статистическим интегралом**, а $g(E)$ — **статистическим весом** или **плотностью состояний**; $g(E)$ характеризует величину *фазового объема* системы,

например объема в пространстве координат и импульсов, соответствующего данному интервалу энергии.

Для классического неидеального газа в энергию E наряду с кинетической энергией ε молекулы и ее потенциальной энергии $\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})$ во внешнем поле входит потенциальная энергия взаимодействия молекул друг с другом.

Распределение Больцмана представляет собой частный случай канонического распределения Гиббса для идеального газа во внешнем потенциальном поле, так как при отсутствии взаимодействия между частицами распределение Гиббса распадается на распределение Больцмана для отдельных частиц. Распределение Больцмана при $\varepsilon_{\text{пот}} = 0$ дает распределение Максвелла.

10.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. С помощью барометрической формулы (183) оцените число молекул в единице объема, энергия которых превышает заданную величину E .
2. Исходя из распределения Максвелла, найдите среднюю вертикальную z -компоненту скорости молекул газа.
3. Докажите, что средняя потенциальная энергия молекулы атмосферного воздуха $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = k_B T$, считая, что температура атмосферы Земли постоянная и равна T , а поле тяжести однородным.
4. Теплоизолированный герметический сосуд высоты H , заполнен газом, подвешен в вертикальном положении в однородном поле тяжести. Температура газа в сосуде постоянная и равна T . Найдите среднюю потенциальную энергию молекулы $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$.

$$\text{Ответ: } \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \frac{1 - \left(1 + \frac{m_0 g H}{k_B T}\right) e^{-\frac{m_0 g H}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{m_0 g h}{k_B T}}} k_B T.$$

5. Цилиндр радиуса R и высоты H , наполненный химически однородным газом (общее число молекул равно N), равномерно вращается в однородном поле тяжести вокруг своей оси с угловой скоростью ω . Найдите распределение среднего числа молекул с координатами между ρ и $\rho + d\rho$, z и $z + dz$ концентрации молекул газа внутри цилиндра. Ось вращения Z цилиндра направлена вертикально.

$$\text{Ответ: } dN = \frac{Ng \left(\frac{m_0 \omega}{k_B T}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{m_0 g H}{k_B T}}\right) \left(e^{\frac{m_0 \omega^2 R^2}{k_B T}} - 1\right)} e^{-\frac{m_0 \omega^2 \rho^2}{k_B T}} \rho d\rho e^{-\frac{m_0 g z}{k_B T}} dz.$$

6. Зависит ли средняя кинетическая энергия молекул в разных слоях газа, находящегося в равновесии в поле тяжести, от положения этих слоев в поле тяжести? Ответ обоснуйте.

11 Лекции №12 "Статистический смысл энтропии"

Закон возрастания энтропии. Термодинамическая вероятность состояния. Статистические флуктуации. Статистический характер второго закона.

"Эта формула сохранит свою силу даже тогда, когда все памятники будут погребены под мусором тысячелетий".

Вальтер Тирринг

Второе начало термодинамики может рассмотрено в рамках статистической физики, построенной на анализе микроскопических механизмов (свойства частиц и взаимодействия между ними) тепловых явлений. Это более глубокое рассмотрение позволяет выяснить физическую сущность энтропии и понять природу второго начала. Основная идея заключается в том, что процессы, запрещенные вторым началом термодинамики, в статистической физике являются не невозможными, а крайне мало вероятными. Между энтропией и вероятностью осуществления макроскопического состояния существует однозначная связь.

Цель лекции — изучить связь энтропии и вероятности, которая впервые была установлена Л. Больцманом в 1872 г., и выявить статистически-вероятностный характер второго начала термодинамики.

11.1 (Вспомним) закон возрастания энтропии

Энтропия S макроскопической системы есть функция состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной. Изменение энтропии системы в двух равновесных состояниях равно приведенному количеству теплоты, которое необходимо передать системе, чтобы перевести ее из начального состояния в конечное по *любому* квазистатическому пути

$$(206) \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{или} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{квст.}}$$

Отсюда следует, что в частности, энтропия моля идеального газа выражается формулой

$$(207) \quad S = N_A \left(c_V \ln T + k_B \ln \frac{V}{N_A} + s_0 \right),$$

где c_V — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, приходящаяся на одну молекулу, а s_0 — постоянная, не зависящая от числа частиц.

Если квазистатический процесс — адиабатический, т. е. $\delta Q = 0$, следовательно

$$(208) \quad dS \Big|_{\text{адиаб.}} = 0, \quad \Rightarrow \quad S \Big|_{\text{адиаб.}} = \text{const.}$$

Таким образом, квазистатический адиабатический процесс есть процесс, протекающий без изменения энтропии.

Если тепловой процесс протекает *необратимым* образом, то изменение энтропии системы равно

$$(209) \quad S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{или} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{необр.}},$$

где T — температура окружающей среды, при которой она передает системе теплоту δQ .

Если при этом термодинамическая система адиабатически изолирована, то $\delta Q = 0$, и

$$(210) \quad S_2 - S_1 \geq 0.$$

Таким образом, **закон возрастания энтропии** гласит, что энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; она либо возрастает, либо остается постоянной.

Все процессы в замкнутой системе протекают в направлении возрастания энтропии. В конце концов система всегда переходит в состояния термодинамического равновесия, в котором ее энтропия S достигает максимума. Что означает закон возрастания энтропии с точки зрения статистической физики?

11.2 Термодинамическая вероятность состояния

С точки зрения статистической физики состояние газа можно описать следующим микроскопическим образом.

11.2.1 Вероятность распределения молекул по объему

Рассмотрим сосуд, который содержит N молекул идеального газа и разделен перегородкой на две части. Решим задачу: найти вероятность того, что в первой части будет содержаться n молекул.

Для начала предположим, что мы можем отличать одну молекулу от других молекул, пронумеровав их числами $1, 2, \dots$. Пусть V_0 — объем всего сосуда, а V — объем какой-либо его части. Математическая вероятность нахождения какой-либо определенной молекулы в объеме V равна

$$(211) \quad p = \frac{V}{V_0},$$

а вероятность нахождения в оставшемся объеме $V_0 - V$ равна

$$(212) \quad q = \frac{V_0 - V}{V_0} = 1 - p.$$

Математическая вероятность того, что в объеме V окажется n *определенных* молекул идеального газа, а в объеме $V_0 - V$ находятся соответственно $N - n$ других молекул, равна

$$(213) \quad P_n = p^n (1 - q)^{N-n}.$$

Так как молекулы идеального газа тождественны, то с макроскопической точки зрения не имеет значения, какие именно молекулы находятся в выделенном объеме V . Поэтому для определения вероятности того, что в объеме V находится n молекул (безразлично каких), необходимо указать общее число вариантов с требуемыми числами n и $N - n$.

Возьмем какое-либо распределение, в котором в объеме V содержится n молекул, а в объеме $V_0 - V$ соответственно — $N - n$ молекул. Зафиксировав положение всех молекул, произведем затем всевозможные их перестановки. Так как при таких перестановках числа молекул n и $N - n$ в объемах V и $V_0 - V$ не меняются, то в результате получаются всевозможные комбинации молекул с требуемыми числами n и $N - n$. Число таких комбинаций равно $N!$. Среди них будут и такие комбинации, которые получаются одна из другой в результате перестановки молекул либо в пределах только объема V , либо в пределах только объема $V - V_0$. Число перестановок в пределах первого объема равно $n!$, а в пределах второго объема — $(N - n)!$. Разделив полное число перестановок $N!$ на $n!(N - n)!$, получим число z всех *микрораспределений* по объемам V и $V_0 - V$ с требуемыми числами заполнения n и $N - n$

$$(214) \quad z = \frac{N!}{n!(N - n)!}.$$

В случае идеального газа все эти z распределений равновероятны. Искомая математическая вероятность того, что числа молекул (безразлично каких) в объемах V и $V_0 - V$ будут равны соответственно n и $N - n$, равна

$$(215) \quad P_n = \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n q^{N-n},$$

причем

$$(216) \quad \sum_{n=0}^N P_n = 1.$$

Из этого выражения следует, что среднее число молекул в объеме V равно

$$(217) \quad \langle n \rangle \equiv \sum_{n=1}^N n P_n = Np,$$

а, например, среднее $\langle n(n - 1) \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle$ равно

$$(218) \quad \langle n(n - 1) \rangle = N(N - 1)p^2.$$

11.2.2 Микро- и макросостояния

Ясно, что этот результат можно обобщить. Разделим объем V_0 на определенное количество t малых ячеек с объемом V_1, V_2, \dots, V_m . При приближенном микроскопическом описании состояния газа в сосуде будем считать, что положения молекул известно, если указано, в какой объемной ячейки

она находится. В такой приближении состояние газа характеризуется указанием чисел молекул и их номеров в каждой объемной ячейке. Состояние газа, описанное таким образом, называется **микросостоянием**. Перемещение молекулы в пределах одной и той же объемной ячейки не меняет микросостояния, а при переходе из одной ячейки в другую приводит к его изменению. Математическая вероятность микросостояния, когда в 1-ой ячейке находится N_1 молекул с определенными номерами, а во 2-ой ячейке — N_2 также определенных молекул и т. д., равна

$$(219) \quad p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}, \quad \text{где} \quad p_i = \frac{V_i}{V_0}, \quad i = \overline{1, m}.$$

Для полного определения состояния газа достаточно указать общее число молекул каждой объемной ячейки, но не их номера. Состояние газа описанное таким образом, называется **макросостоянием**. Каждое микросостояние задается соответствующим распределением молекул по объемным ячейкам

$$(220) \quad \begin{array}{cccc} \text{ячейки} & 1 & 2 & \dots & m \\ \text{число молекул} & N_1 & N_2 & \dots & N_m \end{array}$$

В отличие от микросостояния любая перестановка молекул без изменения чисел N_1, N_2, \dots, N_m не меняет макросостояния, и не зависит от того, происходит она в пределах одной ячейки или в пределах всего газа.

Число равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует данное макросостояние, называется **статистическим весом** или **термодинамической вероятностью** данного состояния

$$(221) \quad G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}.$$

В частности, эта формула показывает, что статистический вес (термодинамическая вероятность) у равномерного распределения оказывается наибольшей и, соответственно, у очень неравномерных распределений крайне мал.

Таким образом, математическая вероятность P макросостояния газа равна

$$(222) \quad P = G p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}.$$

Можно доказать, что отношение математических вероятностей двух состояний равно отношению их статистических весов.

Если объемы ячеек выбраны одинаковыми, скажем $\frac{V}{V_0}$, то математическая вероятность записывается в форме

$$(223) \quad P = G \left(\frac{V}{V_0} \right)^N,$$

которая показывает, что за количественную меру вероятности осуществления макросостояния системы можно принять его статистический вес.

11.3 Статистические флуктуации

С микроскопической точки зрения термодинамическое равновесие является динамическим. В результате хаотического теплового движения количество молекул, которые находятся в любой части пространства малого объема, не остается постоянным, а испытывает случайные отклонения от некоторого среднего значения. Такие же случайные изменения испытывает и плотность газа и внутренняя энергия в этом объеме.

Случайные, хаотические изменения числа молекул, плотности и других физических величин, обусловленные тепловым движением, называются **статистическими флуктуациями**. Количественные характеристики флуктуации определяются методами теории математической статистики и теории вероятности.

Выделим в закрытом сосуде объема V_0 в отсутствие силовых полей, содержащем N частиц идеального газа, и вычислим флуктуацию числа частиц n в объеме V , являющейся его малой частью.

Простейшей мерой флуктуации случайной физической величины служит ее *дисперсия*¹⁵. Дисперсия числа частиц n в рассматриваемом объеме определяется как среднее значение квадрата отклонения n от среднего значения

$$(224) \quad Dn = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle,$$

где угловые скобки обозначают статистическое усреднение и $\langle n \rangle$ — среднее значение числа частиц.

Наряду с дисперсией в качестве меры рассеяния (той же размерности, что и сама случайная величина) используется квадратичный корень из дисперсии

$$(225) \quad \sigma_n = \sqrt{Dn},$$

называемый *квадратичным отклонением* n .

Безразмерной характеристикой флуктуации служит *относительная квадратичная флуктуация*, равная

$$(226) \quad \delta n \equiv \frac{\sigma_n}{\langle n \rangle}.$$

Дисперсию Dn можно выразить через $\langle n^2 \rangle$ и $\langle n \rangle^2$ следующим образом

$$(227) \quad Dn = \langle n^2 \rangle - 2\langle n \rangle \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2.$$

С учетом формул (217) и (218) найдем, что

$$(228) \quad Dn = Np(1-p) = \langle n \rangle(1-p).$$

Если положить $V \ll V_0$, то $p \ll 1$, следовательно

$$(229) \quad Dn = \langle n \rangle.$$

¹⁵ В теории вероятностей большое значение имеет теорема дисперсии: дисперсия суммы независимых случайных величин равна сумме дисперсий этих величин. Это свойство выделяет дисперсию среди других характеристик распределения вероятностей случайной величины. В математической статистике важную роль для характеристики качества статистических оценок играет их дисперсия.

Для относительной квадратичной флуктуации найдем

$$(230) \quad \delta n = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}.$$

Таким образом, в объемах с большим средним числом частиц $\langle n \rangle$ относительные флуктуации малы и, поэтому, трудно доступны наблюдению. Лишь при малых количествах молекул, порядка нескольких десятков, чему соответствуют объемы порядка 10^{-18} см³, флуктуации числа молекул достигают 10%. В этом случае они могут быть легко обнаружены (особенно вблизи критических точек, например в критической точке равновесия жидкость–пар) по рассеянию света или рентгеновских лучей. Флуктуации давления проявляются в броуновском движении взвешенных в жидкости малы частиц под влиянием нескомпенсированных точно ударов молекул жидкости.

Основы теории флуктуации были заложены в работах американского физика Дж. У. Гиббса (1902), А. Эйнштейна (1905–06) и польского физика М. Смолуховского (1906).

Статистические флуктуации — это непрерывно возникающие и исчезающие отступления от равномерного распределения молекул по объему (флуктуации плотности), случайные скопления на очень малое время более быстрых или более медленных молекул (флуктуации энергии, вызывающие флуктуации температуры).

Благодаря флуктуациям плотности и энергии в малых объемах нарушается термодинамическое равновесие, поэтому полное равновесие никогда не наступает. Следовательно флуктуации имеют принципиальное значение, ограничивая пределы применимости равновесной термодинамики лишь макроскопическими системами, содержащими много частиц. Для таких систем флуктуации намного меньше самих флуктуирующих величин.

11.4 Статистический характер второго закона

Вблизи состояния термодинамического равновесия флуктуации в ту или другую стороны равновероятны. Если искусственно создать неравновесное состояние (состояние с малой вероятностью) в замкнутой термодинамической системе, то она будет стремиться в состояние равновесия, обладающего наибольшей математической вероятностью. С другой стороны, согласно второму началу термодинамики, все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии.

Больцман выдвинул гипотезу, что между энтропией S системы в каждом ее состоянии и вероятностью P того же состояния существует однозначная связь

$$(231) \quad S = C \ln P,$$

или

$$(232) \quad P = e^{\frac{S}{C}}.$$

Это соотношение означает, что изменение математической вероятности dP данного состояния при изменении энтропии dS (быстрота изменения вероятности по отношению к приращению энтропии) прямо пропорциональна

вероятности P этого состояния, соответствующего значению S

$$(233) \quad \frac{dP}{dS} = CP(S).$$

Численное значение постоянной C можно определить, если сравнить две величины: разность энтропии какой-либо системы, скажем, идеального газа в двух состояниях и натуральный логарифм отношения ее математических вероятностей тех же состояниях. Расчет показывает, что

$$(234) \quad C = k_B.$$

Фундаментальное соотношение между энтропией системы и ее вероятностью

$$(235) \quad S = k_B \ln P$$

называется **формулой Больцмана**. Таким образом, статистическая физика связывает энтропию с вероятностью осуществления данного макроскопического состояния системы:

$$(236) \quad S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Пользуясь формулой Больцмана можно вычислить отношение вероятностей пребывания физического тела в двух различных состояниях по изменению энтропии при переходе из одного состояния в другое. Так переход теплоты от более холодного тела к более горячему вообще невозможен согласно второму началу термодинамики. Однако при статистическом рассмотрении имеет некоторую вероятность.

Статистическое толкование второго начала термодинамики приводит к тому, что энтропия замкнутой макроскопической системы может не только возрастать, но и убывать. Правда, вероятность таких процессов в обычных условиях ничтожно мала.

Принципиально не запрещены, благодаря статистическим флуктуациям, самопроизвольный переходы термодинамической системы из более равновесного состояния в менее неравновесное, обладающее меньшей энтропией. Наличие флуктуаций показывает, что закон возрастания энтропии выполняется только в среднем для большого промежутка времени.

Для системы с большим числом частиц, в которых относительно большие флуктуации не встречаются, практически с абсолютной достоверностью состояние системы будет стремиться к состоянию с большей энтропией, т. е. к наиболее вероятному состоянию — состоянию термодинамического равновесия.

11.5 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. В кубическом сосуде объемом $V = 1$ л в отсутствии силовых полей находится N молекул идеального газа. Найти вероятность P того, что эти молекулы соберутся в одной половине сосуда. Оцените величину N , при которой такое событие можно ожидать один раз на протяжении эпохи порядка возраста наблюдаемой части Вселенной ($T \sim 10^{10}$ лет).

Ответ: $P = \frac{1}{2^N}$, где $N = \log_2 \frac{T}{\tau} \sim 70$ $\tau \sim 10^{-4}$ с — время разлета, т. е. среднее время, которое требуется молекуле газа, чтобы пролететь расстояние порядка размеров сосуда.

2. Оцените величину объема V в идеальном газе, в котором средняя квадратичная флуктуация числа частиц составляет $\alpha = 10^{-6}$ от среднего числа частиц в том же объеме. Определите также среднее число частиц $\langle n \rangle$ в таком объеме. Газ находится в нормальных условиях.

Ответ: $V = \frac{1}{n\alpha^2} = 3,7 \cdot 10^{-8}$ см³, где $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ — число молекул в единице объема в нормальных условиях; $\langle n \rangle = \frac{1}{\alpha^2} = 10^{12}$.

3. В идеальном газе выделен объем V , содержащий N частиц. Давление P и температура T газа постоянны. Какова относительная флуктуация плотности в этом объеме?

Ответ: $\delta\rho = \frac{\sigma_\rho}{\langle \rho \rangle} = \sqrt{\left(\frac{k_B T}{V}\right)^2 \frac{N}{P^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

4. Почему статистические флуктуации ограничивают чувствительность физических приборов?
5. Используя формулу Больцмана $S = k_B \ln P$ и термодинамическое выражение (207) для энтропии идеального газа решите следующую задачу: два одинаковых сосуда, в которых находится по молю одного и того же идеального газа при одинаковых условиях, сообщаются между собой через отверстие. Какое число молекул n ($n \ll N_A$) должно перейти из одного сосуда в другой, чтобы возникшее состояние стало в $\alpha = e$ раз менее вероятным, чем исходное?

Ответ: $n = \sqrt{N_A \ln \alpha}$.

12 Лекции №13 "Уравнение Ван-дер-Ваальса"

Межмолекулярное взаимодействие. Вывод уравнения.

Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса.

"В программу обучения жонглера обязательно должно входить незнание законов физики".

Станислав Ежи Лец

Цель лекции — вывести уравнение Ван-дер-Ваальса, уравнение состояния реального газа, учитывающее действие межмолекулярных сил притяжения и отталкивания.

Так как точного способа учета сил взаимного притяжения и отталкивания нет, то влияние молекулярных сил на вид уравнения состояния газа можно учесть пользуясь моделью Ван-ван-Ваальса: модель газа, в которой молекулы считаются твердыми упругими шарами, между которыми действуют силы взаимного притяжения.

12.1 Межмолекулярное взаимодействие

Межмолекулярное взаимодействие — это взаимодействие электрически нейтральных молекул или атомов, которое определяет существование и свойства жидкостей и молекулярных кристаллов, отличие реальных газов от идеальных. Проявляется в различных физических явлениях.

Впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик Я.Д. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС (1837–1923) для объяснения таких свойств реальных газов как конденсация и критическое состояние.

Межмолекулярные силы имеют электрическую природу и складываются из сил притяжения (ориентационных — действуют между полярными молекулами, обладающими дипольными и квадрупольными электрическими моментами; индукционных — действуют между полярной и неполярной молекулами и дисперсионных — действуют между неполярными молекулами) и сил отталкивания — действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда происходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекулы.

Агрегатное состояние вещества зависит от физических условий, в которых оно находится, главным образом от температуры T и давления P . Определяющей величиной является отношение

$$(237) \quad \varepsilon(T, P) = \frac{\text{(средняя потенциальная энергия взаимодействия)}}{\text{(средняя кинетическая энергия теплового движения)}}.$$

Для твердых тел $\varepsilon(T, P) \gg 1$, для газов $\varepsilon(T, P) \ll 1$, а для жидкостей $\varepsilon(T, P) \sim 1$. Переход из одного агрегатного состояния в другое сопровождается скачкообразным изменением $\varepsilon(T, P)$, связанным со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и взаимодействий.

При этом все три типа межмолекулярного притяжения одинаковым образом убывают с расстоянием и, поэтому, их можно описать одним слагаемым в потенциале межмолекулярного взаимодействия.

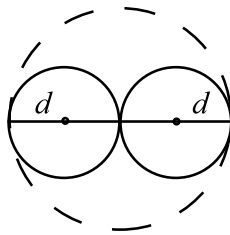


Рис. 15: Иллюстрация к выводу эффективного поперечного сечения в модели твердых шаров.

12.1.1 Размеры молекул

Размеры молекул можно приблизительно определить, зная плотность ρ , молярную массу μ вещества и число Авогадро N_A . Если допустить, что молекулы воды H_2O имеет сферическую форму, то **эффективный диаметр** ее можно оценить из формулы

$$(238) \quad d \sim \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho N_A}}.$$

Эффективный диаметр окажется равным $d \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см (0,3 нм). Размеры молекулы растут с увеличением атомов в них и лежат в пределах 10^{-8} – 10^{-5} см.

Наличие эффективного диаметра молекул означает, что между молекулами действуют силы отталкивания, радиус действия которых составляет по порядку величины 10^{-10} м.

В модели твердых шаров молекулы-шары между столкновениями движутся по инерции прямолинейно и равномерно. В моменты столкновений между молекулами развиваются очень большие силы отталкивания, изменяющие их скорости по величине и направлению.

При рассмотрении различных явлений, возникающих при столкновении частиц широко используется понятие эффективного сечения. При столкновении молекула изменяет скорость и направление своего движения, т. е. упруго рассеивается. В соответствии с этим говорят об эффективном сечении упругого рассеяния.

Эффективным поперечным сечением молекулы при упругом рассеянии ее на других таких же молекулах называют величину, см. рис. 15,

$$(239) \quad \sigma_0 = \pi d^2,$$

где d — диаметр молекулы.

В действительности наблюдается некоторое уменьшение поперечного сечения рассеяния молекул с увеличением относительной скорости сталкивающихся частиц. Это объясняется действием сил притяжения, с которыми молекулы действуют друг на друга в промежутках между столкновениями. Силы притяжения несколько сближают молекулы, пролетающие мимо друг друга, и делают возможным некоторые столкновения, которые при

отсутствии этих сил не могли бы произойти. Это ведет к увеличению эффективного сечения рассеяния

$$(240) \quad \sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T} \right),$$

где σ_0 — сечение при отсутствии сил притяжения, формула (239), и S — постоянная Сезерленда, имеющая размерность температуры.

Из формулы Сезерленда (240) следует, что эффективный диаметр зависит от температуры

$$(241) \quad d = d_0 \left(1 + \frac{S}{T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Для некоторых газов эта формула (240) дает верную зависимость $\sigma(T)$ в довольно широких диапазонах температур. Для N_2 , в интервале температур $-76^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$, постоянная Сезерленда равна $S = 103$ К. Для CO_2 , $S = 240$ К в интервале температур $-21^\circ\text{C} - 302^\circ\text{C}$. Для водорода H_2 эта формула применима плохо, так как при комнатных температурах $S \approx 80$ К, а при $t \simeq 800^\circ\text{C}$, $S \approx 200$ К.

12.1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие зависит от расстояния r между двумя молекулами и описывается потенциальной энергией взаимодействия $E_p(r)$

$$(242) \quad E_p(r_1) - E_p(r_2) = \int_{r_1}^{r_2} F(r') dr',$$

где F — сила межмолекулярного взаимодействия.

Такое описание связано с тем, что соотношение между средней кинетической энергией и средней потенциальной энергией взаимодействия определяет агрегатное и многие свойства вещества.

Если принять, что $E_p(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, то потенциал межмолекулярного взаимодействия

$$(243) \quad U(r) \equiv E_p(r) = \int_r^{\infty} F(r') dr'.$$

Ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие складывается из отталкивания атомов, обусловленное перекрытием их электронных оболочек, и дисперсионного притяжения.

Дисперсионное притяжение между неполярными молекулами возникает в результате корреляции в движении электронов и является чисто квантовомеханическим эффектом. Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия убывает с расстоянием

$$(244) \quad U_{\text{дисп}}(r) \sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6},$$

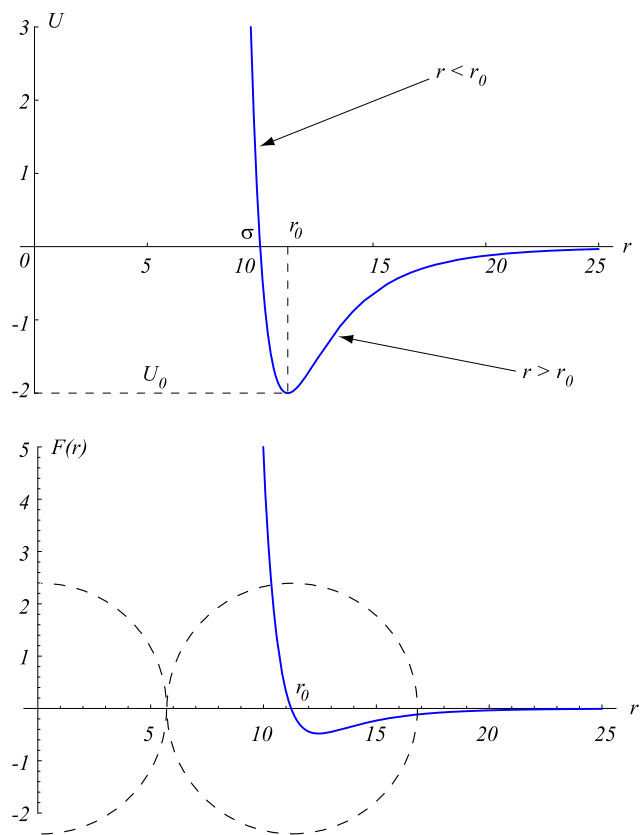


Рис. 16: На рисунках показаны зависимости межмолекулярного потенциала U Леннард-Джонса и силы F межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между центрами молекул. Параметры потенциала $U_0 = 2$, $\sigma = 10$, $r_0 = 11.23$. Расстояние r_0 , которое приблизительно равно диаметру молекулы, определяет положение устойчивого равновесия двух молекул, а расстояние σ — положение потенциальной ямы. При $r < r_0$ между молекулами действуют силы отталкивания, а при $r > r_0$ ван-дер-ваальсовские силы притяжения.

где α_1 и α_2 — поляризуемости взаимодействующих молекул.

Дисперсионные силы

$$(245) \quad F_{\text{дисп}} = -\frac{dU_{\text{дисп}}}{dr} \sim \frac{1}{r^7}$$

действуют между всеми молекулами и атомами, так как механизм их появления не зависит от наличия у молекул постоянных дипольных молекул. Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Только при взаимодействии молекул с большим дипольным моментом (например молекул воды) ориентационные силы в 3 раза превышают дисперсионные. При взаимодействии таких полярных молекул, как CO, HI, HBr и др., дисперсионные силы в десятки раз превосходят все остальные.

Силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальных особенностей молекул. Ван-дер-ваальсово отталкивание

атомов при их сближении складывается из отталкивания электронов и электростатического отталкивания ядер. К хорошему согласию с экспериментальными данными приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону

$$(246) \quad U_{\text{от}}(r) \sim \frac{1}{r^{12}}.$$

Для пары молекул зависимость потенциальной энергии имеет вид потенциальной ямы. Устойчивое состояние этой пары возникает при сближении атомов на определенное расстояние r_0 , отвечающее минимуму ε потенциальной энергии.

Ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие можно приближенно описывать с помощью формулы Леннард-Джонса (потенциалом 6–12 Леннард-Джонса)

$$(247) \quad U(r) = U_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где U_0 и σ — глубина (потенциальная энергия достигает минимума $U_0 \equiv U(r_0)$; положение устойчивого равновесия) и положение потенциальной ямы и определяются из различных экспериментальных данных (например, коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости). Глубина потенциальной ямы определяет энергию связи молекул $\sim 0,1$ – 1 кДж/моль) и ее положением σ — наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами¹⁶.

Зависимость потенциальной энергии $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами показана на рис. 16. На расстоянии r_0 между центрами молекул силы притяжения и отталкивания равны друг другу. Это соответствует минимуму потенциальной энергии. При сближении молекул силы отталкивания нарастают очень быстро. Кривая потенциальной энергии переходит в положительную область и круто поднимается вверх.

Горизонтальная прямая E изображает полную механическую энергию системы двух молекул, складывающуюся из положительной кинетической и потенциальной энергий. Точка пересечения линии E с кривой потенциальной энергии соответствует точке поворота: вся кинетическая энергия перейдет в потенциальную, — достигается наибольшее возможное сближение молекул d . После сближения молекул на расстояние d они вновь расходятся под влиянием сил отталкивания, и положительная потенциальная энергия превращается в кинетическую энергию разлетающихся после рассеяния молекул.

12.2 Вывод уравнения

Учет конечных размеров молекул и сил притяжения между ними позволяет ввести поправки в уравнением Менделеева–Клапейрона и получить таким образом уравнение состояния реального газа.

¹⁶ Для ксенона $U_0 = 0.008$ эВ, $\sigma = 4$ Å; для неона $U_0 = 12 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\sigma = 2,8$ Å

12.2.1 Поправка на собственный объем молекул

Для учета собственного объема молекул необходимо из объема V , занятого газом, вычесть некоторую величину b , пропорциональную собственному объему молекул.

Две молекулы могут сблизиться на расстояние, не меньшее чем сумма их радиусов, см. рис. 15. Тогда из всего объема, занятого газом, надо исключить некоторую его часть b , пропорциональную объему сферы, описанную радиусом, равным сумме радиусов соударяющихся молекул

$$(248) \quad b = \alpha n \frac{4}{3} \pi d^3 = 8\alpha n V_0,$$

где n — концентрация молекул, V_0 — собственный объем одной молекулы и α — коэффициент, учитывающий количество соударяющихся одновременно молекул. Если допустить, что в подавляющем большинстве случаев происходят парные соударения, то $\alpha = 0,5$. Тогда

$$(249) \quad b = 4nV_0.$$

12.2.2 Учет внутреннего давления

Вторая поправка, которую необходимо ввести в уравнение состояния, учитывает взаимное притяжение молекул, создающее некоторое дополнительное (внутреннее или молекулярное) давление P_i . Это давление — средняя сила (отнесенная к единице площади), с которой молекулы в поверхностном слое (его толщина равна радиусу действия сил молекулярного притяжения) втягиваются внутрь газа

$$(250) \quad P_i = \frac{a}{V^2},$$

где a — поправка Ван-дер-Ваальса на давление, характерная для рассматриваемого газа.

Если давление газа на стенку сосуда, которое можно измерить манометром, обозначить как P , тогда суммарное давление $P + P_i$ будет определять давление идеального газа $P_{\text{ид. газ}}$, имеющего точно такую же температуру и плотность, что и реальный газ

$$(251) \quad P + P_i = nk_B T = P_{\text{ид. газ}}.$$

Эта формула (251) показывает, что действие сил притяжения приводит к уменьшению давления реального газа по сравнению с идеальным газом.

Таким образом, с учетом двух поправок уравнение Менделеева–Клапейрона превращается в уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(252) \quad \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = \nu RT,$$

где ν — молей газа.

Следует отметить, что уравнение (252) применимо при выполнении условий

$$(253) \quad b \ll V, \quad \frac{a}{V^2} \ll P.$$

При пересчете на один моль уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$(254) \quad \left(P + \frac{a_\mu}{V^2}\right)(V_\mu - b_\mu) = RT,$$

где $V_\mu = V/\nu$ и поправки имеют следующую размерность: $[a_\mu] = \text{Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$ и $[b_\mu] = \text{м}^3/\text{моль}$.

12.3 Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса

1. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V которого не зависит от температуры

$$(255) \quad U = \nu \left(C_V T - \frac{a_\mu \nu}{V} \right) + U_0.$$

2. Работа, совершаемая газом при изотермическом квазистатическом расширении от V_1 до V_2

$$(256) \quad A = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b_\mu}{V_1 - \nu b_\mu} + a_\mu \nu^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

3. Разность молярных теплоемкостей

$$(257) \quad C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a_\mu(V - \nu b_\mu)}{RTV_\mu^3}}.$$

4. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

$$(258) \quad S = \nu \left[R \ln \left(\frac{V - \nu b_\mu}{\nu} \right) + C_V \ln T + s_0 \right].$$

5. Уравнение политропы

$$(259) \quad T(V_\mu - b_\mu)^{n-1} = \text{const}, \quad n = 1 + \frac{R}{C_V - C}.$$

6. Изменение свободной энергии $F = U - TS$ при изотермическом квазистатическом расширении

$$(260) \quad \Delta F = -a_\mu \nu \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b_\mu}{V_1 - \nu b_\mu}.$$

7. КПД цикла Отто

$$(261) \quad \eta = 1 - \left(\frac{V_1 - \nu b_\mu}{V_2 - \nu b_\mu} \right)^{\frac{R}{C_V}}.$$

12.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Принимая постоянную a Ван-дер-Ваальса для воды равной $5,45 \cdot 10^6$ атм·см⁶/моль², найти внутреннее давление воды P_i .
2. Доказать, что теплоемкость газа C_V , подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, не зависит от объема, а является функцией только температуры. Найти выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость которого не зависит от температуры.
3. Два моля газа Ван-дер-Ваальса при температуре T занимают объем V . Найти работу, которую совершит газ при квазистатическом изотермическом расширении до объема $2V$. Постоянные a и b считать известными.
4. Моль азота расширяется в вакуум от начального объема 1 л до конечного 10 л. Найти понижение температуры ΔT при таком процессе, если постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота равна $1,35 \cdot 10^6$ атм·см⁶/моль².
5. Найти $C_P - C_V$ для моля газа Ван-дер-Ваальса.
6. Найти выражение для энтропии ν молей газа Ван-дер-Ваальса, считая, что его теплоемкость C не зависит от температуры.

13 Лекции №14 "Изотермы реального газа"

*Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические макропараметры.
Изотермы реального газа. Критическое состояние вещества.*

Чужими руками хорошей работы не сделаешь

П.Л. Капица

Цель лекции — выполнить анализ изотерм уравнения Ван-дер-Ваальса, с помощью которых качественно изучить процесс поведения вещества при его превращениях из жидкого состояния в газообразное; рассмотреть свойства вещества в критическом состоянии.

13.1 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм

$$(262) \quad PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0, \quad T = \text{const}.$$

Рассмотрим это уравнение с математической точки зрения, отвлекаясь пока от физического содержания его решений. При фиксированном значении температуры это уравнение представляет собой кубическое уравнение относительно V , в которое давление P входит как параметр. Как известно число действительных решений кубического уравнения зависит от знака его дискриминанта D . Это уравнение имеет либо одно действительное решение ($D > 0$), либо три действительных решения ($D < 0$), либо (при $D = 0$) одно действительное решение и одно двухкратное решение или одно действительное трехкратное решение. Каждому решению в плоскости VP соответствует точка, в которой изобара $P = \text{const}$ пересекает изотерму.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса с параметрами a и b для углекислоты CO_2 приведены на Рис. 17. Когда температура достаточно высока (в данном случае выше чем $31,05^\circ\text{C}$) при любых давлениях изобара пересекает изотерму в одной точке. Это соответствует случаю, когда изотерма имеет вид монотонно убывающей кривой. При более низких температурах (меньших, чем $31,05^\circ\text{C}$) изотермы содержат волнообразный участок. На рис. 18 показано, что для таких изотермы и надлежащих значениях давления $P = P_1$ уравнение (262) имеет три корня V_1 , V_2 и V_3 .

При температуре $t_{\text{кр}} = 31,05^\circ\text{C}$ эти три корня становятся равными. Такая изотерма и соответствующая ей температура называются **критическими**. Критическая изотерма монотонно убывает с ростом объема, за исключением одной точки, которая является точкой перегиба этой изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Эта точка называется критической. соответствующее ей давление $P_{\text{кр}}$, объем $V_{\text{кр}}$ и температура $T_{\text{кр}}$ называются критическими. При этом говорят, что вещество находится в **критическом состоянии**.

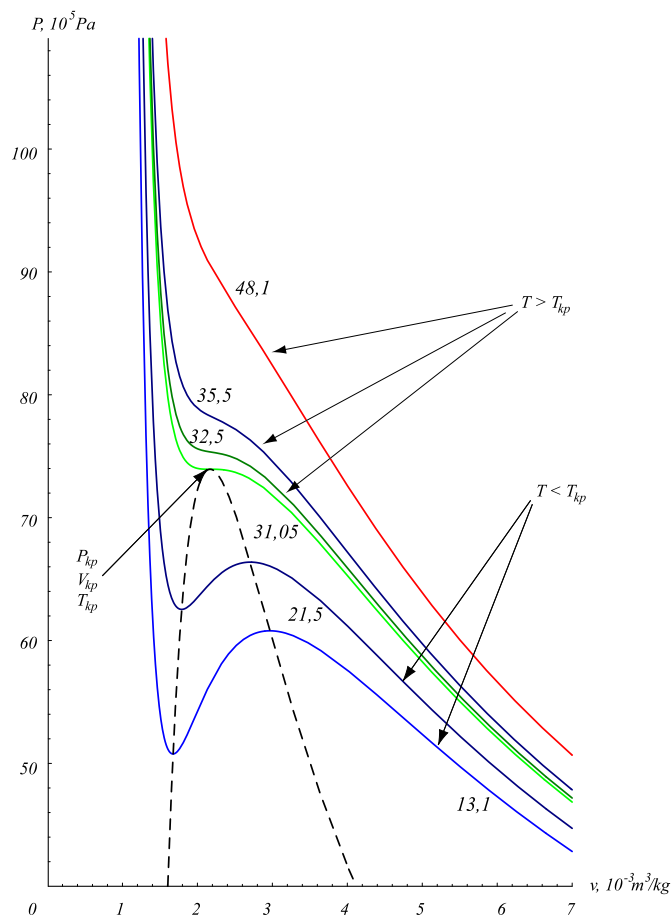


Рис. 17: Изотермы Ван-дер-Ваальса для углекислоты CO_2 при различных значениях температуры. На горизонтальной оси приведены значения удельного объема $v = V/m$. Значения температуры указаны по шкале Цельсия. Критические значения параметров равны $P_{кр} = 73,94 \text{ атм}$, $v_{кр} = 2,17 \text{ см}^3/\text{г}$, $T_{кр} = 304,2 \text{ К}$. Газовая постоянная R определяется в соответствии с экспериментальными значениями критических параметров $R = \frac{8}{3} \frac{P_{кр} v_{кр} \mu}{T_{кр}} = 6,1886 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, где $\mu = 44 \text{ г}/\text{моль}$ — молярная масса CO_2 . Пунктирная кривая показывает область неустойчивого состояния вещества.

13.1.1 Критические макропараметры

Для нахождения значения критических параметров $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ необходимо учесть, что в критической точке уравнение (262) переходит в

$$(263) \quad P_{кр}V^3 - (RT_{кр} + bP_{кр})V^2 + aV - ab = 0.$$

Поскольку здесь мы имеем одно трехкратное решение $V = V_{кр}$, это уравнение (263) должно приводиться к виду

$$(264) \quad P_{кр}(V - V_{кр})^3 = 0.$$

Возводя в куб (264) и сравнивая коэффициенты в обоих уравнениях при одинаковых степенях V , можно выразить критические параметры через коэффициенты Ван-дер-Ваальса a и b , а также газовую постоянную R

$$P_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_{кр} = 3b.$$

Отношение, которое следует из этих формул,

$$(265) \quad K_{кр} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}V_{кр}} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

называется **критическим коэффициентом**. Эксперимент показывает, что критические коэффициенты для реальных газов имеют различные значения и все они больше 2,67. Например, для углекислоты CO_2 экспериментальное значение для критического коэффициента равно 4,49.

Критическая температура и критическое состояние не являются связанными исключительно с уравнением Ван-дер-Ваальса. К понятию критического состояния можно прийти путем анализа экспериментальных изотерм реального газа.

Английский физик Томас Эндрюс (1813–1885) в течение 1861–1869 гг. исследовал ход изотерм углекислоты CO_2 при различных температурах. На основе этих исследований он ввел понятие критической температуры. Экспериментальным путем было обнаружено, что сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической.

13.2 Изотермы реального газа

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть распространено и на область жидкого состояния. Таким путем можно получить удовлетворительное описание фазового перехода газа в жидкость и обратно с качественной точки зрения. Однако не все состояния физически однородного вещества, совместимые с решениями уравнения Ван-дер-Ваальса, могут быть получены на опыте.

13.2.1 Термодинамическая устойчивость

Под **устойчивостью термодинамического равновесия** системы понимают стабильность ее состояния относительно малых изменений ее мак-

ропараметров (объема, давления, температуры и др.). Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в положительном значении теплоемкости C_V

$$(266) \quad C_V \geq 0,$$

а другое — в убывании давления с ростом объема при постоянной температуре

$$(267) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=\text{const}} < 0.$$

На рис. 18 приведена одна из изотерм Ван-дер-Ваальса для углекислоты в области субкритических температуры. Согласно соотношению (267) участки изотермы gaf и dch соответствуют устойчивому состоянию, а участок fbd — неустойчивому состоянию. Двум ветвям gaf и dch соответствуют различным состояниям углекислоты — жидкому и газообразному соответственно.

Опыт показывает, что при изотермическом сжатии разреженного газа при температуре ниже критической, начиная с некоторой точки c , давление в сосуде перестает повышаться, и в нем появляются две физически однородные части или фазы: газообразную и жидкую. Процесс изотермического сжатия двухфазной системы изображается горизонтальным участком abc . При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках a и c соответственно. По мере дальнейшего сжатия количество газа непрерывно уменьшается, а жидкости — увеличивается. В точке a все вещество перейдет в жидкое состояние.

Процесс изотермического сжатия двухфазной системы впервые был обнаружен в конце 18 в. голландским ученым ван Марумом (1750–1837), который провел серию опытов с целью проверки закона Бойля–Мариотта. Он обнаружил, что при давлении 7 атм произошел процесс сжижения газообразного аммиака: сжатие вещества приводило лишь к увеличению количества жидкой и уменьшению газообразной фаз.

13.2.2 Правило Максвелла

Положение горизонтального участка abc изотермы реального газа можно определить с помощью термодинамического равенства Клаузиуса

$$(268) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Из состояния газообразного состояния c вещество можно перевести в жидкое состояние a двумя изотермическими процессами: (1) по горизонтальному участку изотермы cba , соответствующему двухфазному состоянию вещества; (2) и по участку $cdbfa$ изотермы Ван-дер-Ваальса, содержащему термодинамически неустойчивый участок dbf .

Применяя равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу $cdfaabc$, а также первое начало термодинамики для замкнутого изотермического процесса ($T = \text{const}$), получим, что

$$(269) \quad \int_{abc} PdV = \int_{afbdc} PdV.$$

Это соотношение означает, что прямую abc надо провести так, чтобы площади фигур $bfab$ и $bdcb$ равнялись друг другу. Это правило называется **правилом Максвелла**.

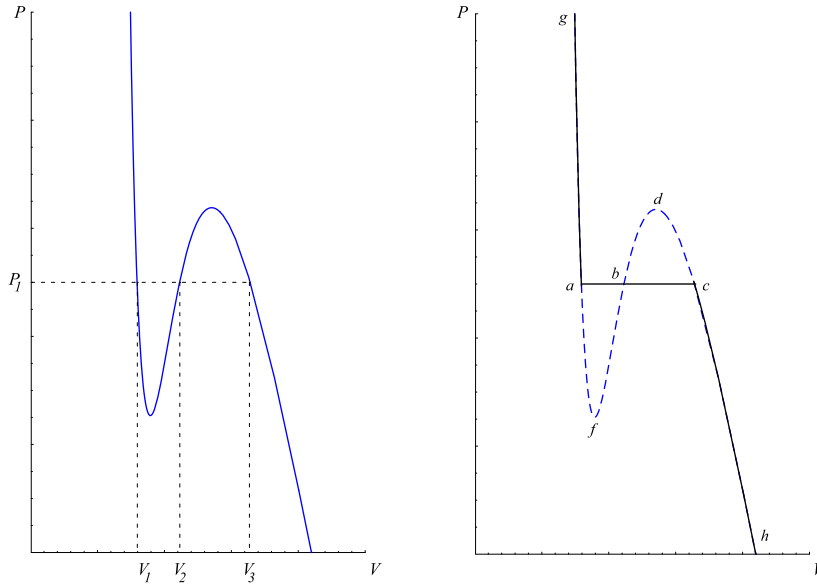


Рис. 18: Изотерма Ван-дер-Ваальса является графическим изображением уравнения третьей степени относительно объема V . Данному значению давления P_1 соответствуют три значения объема — V_1 , V_2 и V_3 . Горизонтальный участок ac изображает переход из газообразного состояния в жидкое через двухфазное состояние жидкость–газ. Участки изотермы Ван-дер-Ваальса cd и af изображают, соответственно, метастабильные состояния вещества — пересыщенный пар и перегретую жидкость. Положение горизонтального участка ac на изотерме определяется правилом Максвелла: площади фигур, ограниченные замкнутыми кривыми afb и bcd , должны быть равны.

13.2.3 Метастабильные состояния

При специальных условиях могут быть реализованы метастабильные состояния, которые изображаются участками изотермы Ван-дер-Ваальса cd и fa . Участок cd изображает состояние *пересыщенного пара*, а участок fa — состояние *перегретой жидкости*.

Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала процесс парообразования идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется **испарением**. При достижении температуры кипения образование пара начинает происходить и изнутри жидкости: в ней возникают, растут и поднимаются к ее поверхности пузырьки пара, увлекая за собой и саму жидкость. Такой процесс называется **кипением**.

Кипение возможно только тогда, когда внутри жидкости имеются пузырьки воздуха. Если нагреть жидкость до температуры кипения, то давление насыщенного пара превосходит давление вне пузырька. Пузырек на-

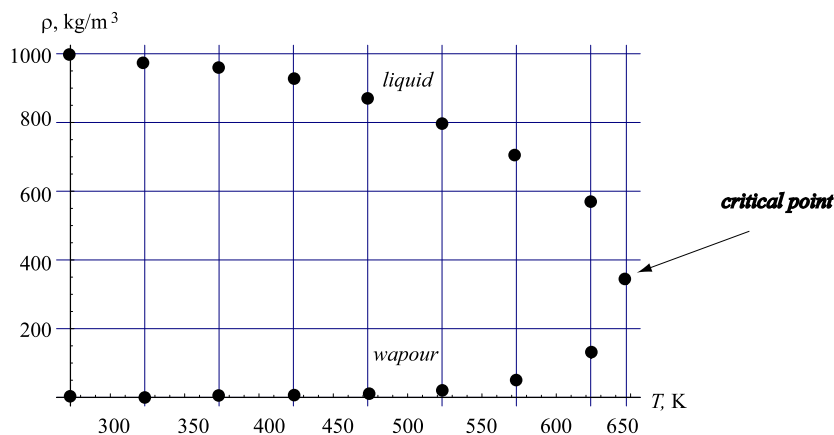


Рис. 19: Полученная на опыте кривая зависимости плотности воды и ее насыщенного пара от абсолютной температуры. В критической точке (*critical point*) плотность жидкой фазы равна плотности газообразной фазы. Таким образом, в критическом состоянии теряется различие между жидким (*liquid*) и газообразным (*vapour*) состояниями H_2O . Это значит, что вещество не оказывает сопротивление уменьшению объема и не стремится увеличить свой объем: оно становится безразличным к своей плотности.

чинает расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и поднимается вверх за счет архимедовой силы. Если же пузырьков нет или они есть, но достаточно малы, то парообразование внутри жидкости (кипение) становится невозможным. Такую физически однородную жидкость жидкость можно нагреть выше температуры кипения. Таким образом, жидкость, температура которой при заданном внешнем давлении превосходит температуру кипения, называется **перегретой**. Перегретая жидкость метастабильна или малоустойчива. При наличии зародышей парообразования (пузырьков воздуха) перегретая жидкость становится неустойчивой и переходит в более устойчивое при данной температуре состояние — пар.

Давление **пересыщенного пара** P больше давление насыщенного пара при той же температуре. Например, пересыщенный водяной пар можно получить быстрым адиабатическим расширением влажного воздуха, т.е. при адиабатическом расширении насыщенного водяного пара он охлаждается и становится пересыщенным. Это метастабильное состояние вещества. Эффективность капель жидкости, как центров конденсации, зависит от их размеров. Если размеры меньше определенного размера, то они испарятся. Наличие мелких частиц в пересыщенном паре способствует конденсации пара в жидкость, в виду того что капелька жидкости, образовавшаяся на частице не будет иметь сферическую форму. Такие капли являются весьма эффективными центрами конденсации. При наличии центров конденсации пересыщенный пар становится неустойчивым и переходит в более устойчивое состояние в данных условиях — жидкости.

Таким образом, ограниченная термодинамическая устойчивость фазы пересыщенного пара и перегретой жидкости означает, что каждая из этих фаз может существовать до тех пор, пока не граничит с другой.

13.3 Критическое состояние вещества

Для однородного вещества критическая температура определяется как температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и ее паром, находящимися в равновесии. При критической температуре плотность жидкости и ее насыщенного пара становятся одинаковыми, см. Рис. 19 и Таблицу 3, видимая граница между ними исчезает (опыт, демонстрирующий исчезновение мениска в критической точке в ампуле заполненной смесью жидкости и ее паров) и теплота парообразования обращается в нуль. Критическая температура — одна из важных физико-химических характеристик вещества.

Температура, К	Давление, бар	$\rho_{\text{вод. пар}}, \text{ кг/м}^3$	$\rho_{\text{вода}}, \text{ кг/м}^3$
273,15	0,006	$4 \cdot 10^{-3}$	999,9
323,15	0,122	$8,3 \cdot 10^{-2}$	988,0
373,15	1,013	0,6	958,0
423,15	4,750	2,5	917,0
473,15	15,54	8,0	863,0
523,15	39,76	19,9	799,0
573,15	85,88	46,2	712,0
623,15	165,34	113,6	575,0
647,25	217,72	329,0	329,0

Таблица 3: Зависимость от абсолютной температуры плотности насыщенного водяного пара и воды. В критической точке (значения параметров состояния выделены жирным шрифтом) плотности жидкой и газообразной фаз равны.

Критическая точка двухфазного равновесия вода–водяной пар является конечной точкой на кривой испарения (кривая зависимости давления насыщенного пара P от его температуры T) и характеризуется критическими значениями температуры $T_{\text{кр}} = 647,3 \text{ К}$, давления $P_{\text{кр}} = 218,4 \text{ атм}$ и объема $V_{\text{кр}} = 56 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{моль}$. Критическая точка воды представляет собой частный случай фазового перехода и характеризуется потерей термодинамической устойчивости по плотности. По одну сторону вещество однородно (при $T > T_{\text{кр}}$), а по другую на кривой испарения расслаивается на две фазы — жидкую и газообразную.

В окрестности критической точки наблюдаются специфические явления в поведении вещества, называемые **критическими явлениями**. Например, в критической точке жидкость–пар плотность вещества от точки к точке заметно меняется. Так, при критической температуре сжимаемость вещества сильно возрастает, в связи с чем энергия теплового движения его частиц становится достаточной для "внезапного" сильного увеличения числа микроскопических флуктуаций плотности. Размеры флуктуаций плотности доходят до тысяч Å ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ м}$) и сравниваются с длиной волны света. В результате среда, практически прозрачная при температурах выше и ниже

критической, в критическом состоянии становится совершенно непрозрачной, большая часть падающего света рассеивается, и вещество приобретает опаловую (молочно-мутную) окраску. Такое явление называют **критической опалесценцией**¹⁷. Рост флуктуации плотности приводит также к дисперсии звука и его сильному поглощению, замедлению скорости установления теплового равновесия (например, для гептана C_7H_{16} равновесное распределение плотности вещества в поле тяжести при сохранении строго постоянной температуры устанавливается в течение не менее суток; если после установления равновесия температура изменится хотя бы на сотые доли градуса, требуется также не менее суток, чтобы установилось новое состояние равновесия), изменению характера броуновского движения, аномалия вязкости, теплопроводности и др.

13.4 Вопросы для самостоятельной работы и задачи

1. Найти выражение для давления, температуры и объема газа в критической точке и установить связь между этими величинами, предполагая, что вещество подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$\text{Ответ: } P_{кр} = \frac{a}{27b^2}, T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}, V_{кр} = 3b, \frac{RT_{кр}}{P_{кр}V_{кр}} = \frac{8}{3}.$$

2. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных параметрах

$$\theta = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \pi = \frac{P}{P_{кр}}, \quad \omega = \frac{V}{V_{кр}}.$$

$$\text{Ответ: } \left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) \left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta.$$

3. Найти постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса для азота, если $t_{кр} = -146,9^\circ C$, $P = 33,55$ атм.
4. Если температура газа ниже так называемой температуры Бойля, то при изотермическом сжатии его произведение сначала убывает, проходит через минимум, а затем начинает возрастать (так ведет себя при комнатных температурах большинство газов). Если же температура газа выше температуры Бойля, то при изотермическом сжатии произведение монотонно возрастает (так ведут себя при комнатных температурах водород и гелий). Убедитесь в этом и выразите температуру Бойля через критическую температуру для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$\text{Ответ: } T_B = \frac{a}{Rb} = \frac{27}{8} T_{кр}.$$

5. Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, постройте в приведенных параметрах зависимость произведения $\pi\omega = \frac{PV}{P_{кр}V_{кр}}$ от

$$\zeta = \frac{\rho}{\rho_{кр}}, \text{ где } \rho_{кр} = \frac{8\mu P_{кр}}{3RT_{кр}} \text{ — плотность вещества в критической точке,}$$

¹⁷ Критическая опалесценция была объяснена в 1907 г. польским физиком М. Смолуховским.

для следующих значений приведенной температуры: $\theta = \theta_B$, $\theta = \frac{1}{2}\theta_B$, $\theta = \frac{1}{4}\theta_B$, где $\theta_B = \frac{27}{8}$ — температура Бойля.

14 Экзаменационные вопросы

1. **Температура** (Постановка задачи. Нулевое начало термодинамики. Измерение температуры. Газовый термометр постоянного объема. Выводы.).
2. **Уравнение состояния** (Постановка задачи. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния и его следствия. Законы Дальтона. Выводы.).
3. **Первое начало термодинамики** (Постановка задачи. Работа. Эквивалентность теплоты и работы. Закон сохранения энергии. Выводы.).
4. **Теплоемкость** (Постановка задачи. Теплоемкость и ее свойства. Уравнение Роберта Майера. Политропический процесс. Выводы.).
5. **Циклические процессы. 1.** (Постановка задачи. Термодинамика цикла Карно. КПД цикла Карно. Выводы.).
6. **Циклические процессы. 2.** (Постановка задачи. Термодинамика цикла Отто. КПД цикла Отто. Выводы.).
7. **Второе начало термодинамики** (Постановка задачи. Теорема Карно. Различные формулировки второго начала термодинамики и их эквивалентность. Абсолютная шкала температур. Выводы.).
8. **Энтропия** (Постановка задачи. Функции состояния и функции процесса. Энтропия и ее свойства. Закон возрастания энтропии. Выводы.).
9. **Классическая теория теплоемкости** (Постановка задачи. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Теплоемкость многоатомного идеального газа. Выводы.).
10. **Распределение Максвелла. 1.** (Постановка задачи. Вывод формулы для линейно функции распределения. Выводы.).
11. **Распределение Максвелла. 2.** (Постановка задачи. Вывод формулы для распределения по абсолютной скорости. Характеристические скорости. Выводы.).
12. **Распределение Максвелла–Больцмана** (Постановка задачи. Барометрическая формула. Вывод распределения Больцмана в МКТ. Выводы.).
13. **Статистический смысл энтропии** (Постановка задачи. Термодинамическая вероятность состояния. Статистические флуктуации. Статистический характер второго закона. Выводы.).
14. **Уравнение Ван-дер-Ваальса. 1.** (Постановка задачи. Межмолекулярное взаимодействие. Вывод уравнения. Выводы.).
15. **Уравнение Ван-дер-Ваальса. 2.** (Постановка задачи. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса. Выводы.).
16. **Изотермы реального газа** (Постановка задачи. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Изотермы реального газа. Критическое состояние вещества. Выводы.).

Список литературы

- [1] А.К. Кикоин, И.К. Кикоин, Молекулярная физика, М. "Наука", 1976.
- [2] Р.В. Телеснин, Молекулярная физика, М. "Высшая школа", 1973.
- [3] И.В. Савельев, Курс общей физики: Термодинамика и молекулярная физика, М. "Наука", 1975.
- [4] Д.В. Сивухин, Общий курс физики, Т. II: Термодинамика и молекулярная физика, М. "Наука", 1975.
- [5] Ф. Рейф, Статистическая физика, М. "Наука", 1992.
- [6] Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике: Кинетика. Теплота. Звук, М. "Мир", 1977.
- [7] Дж. Фен, Машины, энергия, энтропия. М. "Мир", 1986.
- [8] К.В. Глаголев и А.Н. Морозов, Физическая термодинамика (МГТУ им. Баумана, кафедра физики).