

Оглавление

Раздел 1. Введение	4
§1. Предмет и методы молекулярной физики.	4
§2. Масса и размеры молекул.	5
Раздел 2. Основы молекулярно – кинетической теории газа (МКТ)	7
§1. Основные положения МКТ.	7
§2. Основное уравнение МКТ.	11
§3. Законы идеального газа.	15
§4. Уравнение состояния идеального газа.	20
§5. Средняя квадратичная скорость движения молекул и их средняя кинетическая энергия.	22
§6. Барометрическая формула.	24
§7. Температура и ее измерение.	27
§8. Основы теории вероятностей. Функции распределения.	32
§9. Распределение Максвелла.	35
§10. Средние скорости газовых молекул.	41
§11. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул газа.	44
Раздел 3. Явления переноса	48
§1. Теплопроводность.	48
§2. Вязкость (внутреннее трение).	54
§3. Диффузия.	57
Раздел 4. Введение в термодинамику	59
§1. Термодинамическая система. Состояние равновесия. Квазистатический процесс.	59
§2. Полные и неполные дифференциалы.	61
§3. Внутренняя энергия.	63
§4. Количество теплоты. Работа.	65
§5. Первый закон термодинамики.	69
§6. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера.	73
§7. Классическая теория теплоемкости.	77
§8. Применение первого закона термодинамики к различным изопроцессам.	83
§9. Уравнение Пуассона.	90
§10. Скорость звука в газе.	93
§11. Обратимые и необратимые процессы.	96
§12. Тепловые машины.	99
§13. Цикл Карно. Теорема Карно.	102

§14. Холодильные машины.	106
§15. Второй закон термодинамики.	108
§16. Приведенная теплота. Энтропия.	110
§17. Изменение энтропии при необратимых процессах. Принцип возрастания энтропии.	113
§18. Теория о тепловой смерти Вселенной.	117
§19. Основное уравнение термодинамики.	118
§20. Тепловая теорема Нернста.	120
§21. Принцип недостижимости абсолютного нуля. Третий закон термодинамики.	121
Раздел 5. Реальные газы и жидкости.	122
§1. Уравнение состояния реального газа.	122
§2. Изотермы реального газа.	127
§3. Диаграмма Эндрюса.	131
§4. Критическое состояние.	133
§5. Внутренняя энергия реального газа.	136
§6. Эффект Джоуля – Томсона.	138
§7. Методы получения низких температур.	143
§8. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение.	147
§9. Смачиваемость и несмачиваемость. Краевые углы.	152
§10. Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости. Формула Лапласа.	154
§11. Капиллярность. Формула Жюрена.	157
§12. Фаза. Условие равновесия фаз.	160
§13. Влажность.	165
§14. Диаграмма состояния. Тройная точка.	167
§15. Фазовые переходы.	170

Раздел 1. Введение.

§1. Предмет и методы молекулярной физики.

Молекулярная физика – это наука, изучающая свойства макроскопических систем.

Макроскопические системы – это системы, которые существуют вокруг нас и содержат колоссальное скопление частиц. Это – твердые тела, жидкости, газы, состоящие из молекул или атомов.

Колоссальное число частиц – это число, приблизительно равное 10^{23} .

$$N \sim 10^{23}.$$

Для изучения свойств такого рода систем используют 2 метода:

1. Термодинамический.
2. Статистический.

Термодинамический метод использует в своей основе надежно установленные **опытные** факты. При помощи несложных математических преобразований устанавливают определенные физические закономерности.

Статистический метод использует теорию вероятностей – науку о случайных событиях.

В рамках данного метода скорость молекулы, ее энергия и координаты рассматриваются как случайные величины.

Отметим, что, используя только законы механики, нельзя изучить свойства [макросистем](#).

Пример: имеем систему из трех атомов ($N = 3$). Запишем 2-й закон Ньютона для каждого из них:

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} = \sum_{i=1}^2 \vec{F}_{1i}(\vec{r}_2; \vec{r}_3), \\ m_2 \frac{d^2 \vec{r}_2}{dt^2} = \sum_{i=1}^2 \vec{F}_{2i}(\vec{r}_1; \vec{r}_3), \\ m_3 \frac{d^2 \vec{r}_3}{dt^2} = \sum_{i=1}^2 \vec{F}_{3i}(\vec{r}_1; \vec{r}_2). \end{cases} \quad (1)$$

С математической точки зрения данная система является системой обыкновенных дифференциальных уравнений.

Сложность интегрирования системы (1) состоит в том, что координаты атомов $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ и $\vec{r}_3$ переплетаются. Это так называемая проблема «многих тел». Отметим, что задача интегрирования системы (1) становится невозможной для макросистем, где $N \sim 10^{23}$.

Таким образом, при помощи только законов механики нельзя объяснить свойства [макросистем](#).

§2. Масса и размеры молекул.

Для измерения массы атомов, или молекул используется так называемая атомная единица массы (а.е.м.).

Атомной единицей массы называется $1/12$ часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

$$1 \text{ а. е. м} = 1,66 * 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительная атомная масса (A) – это отношение массы данного атома (m_0) к $1/12$ части массы изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

$$A = \frac{m_0}{1/12 m(^{12}_6\text{C})}. \quad (2)$$

A – величина безразмерная и находится в периодической системе Д. Менделеева. Аналогично вводится понятие «**относительная молекулярная масса**»:

$$M = \frac{m_0}{1/12 m(^{12}_6\text{C})}. \quad (3)$$

Пример:

$N_2 : M = 28$; $O_2 : M = 32$; $H_2O : M = 18$; $D_2O : M = 20$ (D – дейтерий – изотоп водорода).

Введем понятие «моля» (N_A).

Моль – это количество вещества, которое содержит столько структурных элементов (атомов, или молекул), сколько их содержится в 12 граммах углерода $^{12}_6\text{C}$.

Опытным путем установлено, что моль любого вещества содержит число частиц, равное:

$$N_A = 6,022 * 10^{23} \text{ моль.}$$

Данное число называется **числом Авогадро**.

Найдем **молярную массу** (μ):

$$\mu = N_A m_0. \quad (4)$$

$$m_0 = A * \text{а. е. м.} = A * 1,66 * 10^{-27} \text{ (кг)}. \quad (5)$$

$$\mu = 6,022 * 10^{23} * A * 1,66 * 10^{-27} = A * 10^{-3} \text{ (кг/моль)}.$$

$$\mu = A * 10^{-3} \text{ кг/моль.} \quad (6)$$

Для вещества, состоящего из молекул:

$$\mu = M * 10^{-3} \text{ кг/моль.} \quad (7)$$

Пример: рассчитаем число частиц в заданной массе вещества.

1 моль содержит N_A частиц. Тогда полное число частиц для массы m равно:

$$N = \frac{m}{\mu} N_A . \quad (8)$$

Размеры атомов, или молекул определяют при помощи единицы, которую называют **Ангстремом** ($\text{\AA}$):

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м.}$$

В частности, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м.}$

Согласно теории Бора атом состоит из положительно заряженного ядра (P^+), вокруг которого вращается отрицательно заряженный электрон (e^-). В качестве примера рассмотрим атом водорода (${}^1_1\text{H}$). (Рис. 1).

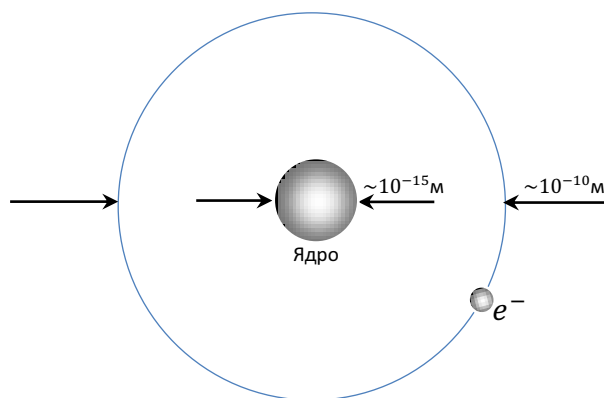


Рис. 1

Для определения размеров ядер вводится единица **Ферми** (Fm):

$$1 Fm = 10^{-15} \text{ м.}$$

Подведем итоги:

Размер атома $\sim 10^{-10} \text{ м.}$

Размер ядра $\sim 10^{-15} \text{ м.}$

Отметим, что масса атомов сконцентрирована в основном в ядре. Между ядром и электронной оболочкой расстояние $\sim 10^{-15} \text{ м.}$ Таким образом, если не учитывать электроны, то материю можно рассматривать в виде точек (ядра атомов P^+), между которыми (по меркам микромира) – огромные расстояния.

Отсюда можно сделать вывод, что окружающие нас макротела практически на 99% состоят из пустоты, т. к. материя сконцентрирована, в основном, внутри ядер.

Раздел 2. Основы молекулярно – кинетической теории газа (МКТ).

§1. Основные положения МКТ.

В рамках термодинамического метода теория строится при использовании надежно установленных опытных данных, которые называются **основными положениями**.

Существует 3 основные положения МКТ:

1. Полная хаотичность движения молекул газа.

Данное положение вытекает из опытов английского ботаника Р. Броуна (1827 г). Он рассматривал в микроскопе движение спор папоротника, диаметр которых в среднем составляет $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ м.

Наблюдая положение отдельной частицы через равные промежутки времени, Броун заметил, что данная частичка постоянно двигается хаотически, будучи взвешенной в воде. При этом Броун получил траекторию в виде ломанной кривой. (Рис. 1).

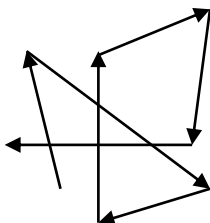


Рис. 1

На протяжении 80 лет данное явление оставалось загадкой.

В 1905 году Альберт Эйнштейн, вместе с польским физиком М. Смоулуховским разработали теорию «**Броуновского движения**».

Для объяснения данного явления было введено понятие «флуктуация».

Флуктуация – это случайное отклонение физической величины от равномерного распределения.

Рассмотрим подробнее явление хаотического движения частицы:

Молекулы жидкости ударяют броуновскую частицу со всех сторон **практически** одинаково. (Рис. 2). В определенный момент времени (t_1) число ударов, в частности, на участке AB (положение 1) может оказаться меньше, чем на других (явление флуктуации). Это приведет к пониженному давлению жидкости на данном участке, и результирующая сила будет направлена в следующую точку (положение 2). В последующий момент

времени (t_2) понижение давления может случиться на участке CD , и частица начнет двигаться в другом направлении (положение 3), и т. д. (Рис. 2).

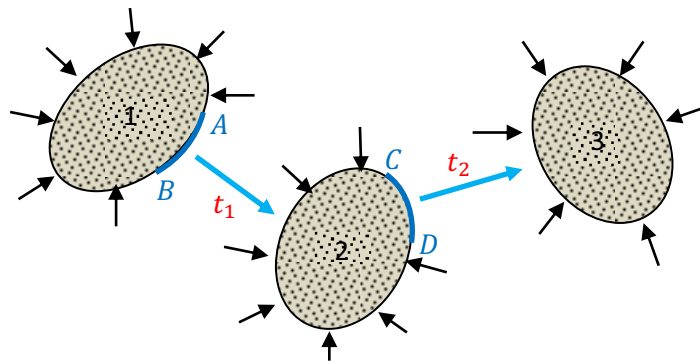


Рис. 2

Аналогичное движение мы наблюдаем также для пылинки, взвешенной в воздухе.

Таким образом, на основе анализа [опытов Броуна](#) установлено, что молекулы жидкостей и газов участвуют в хаотическом движении.

2. Средняя скорость движения молекул газа (c) пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры.

$$c \sim \sqrt{T}. \quad (1)$$

Данное положение МКТ вытекает из опыта Штерна, который был проведен в 1920 г.

Рассмотрим установку Штерна:

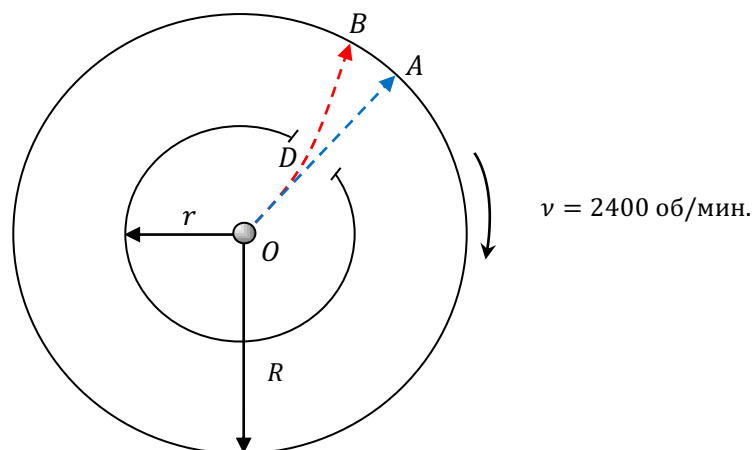


Рис. 3

Для своего опыта Штерн использовал 2 коаксиальных цилиндра. Они имеют общую ось, проходящую через точку O , перпендикулярно плоскости рисунка. (Рис. 3). Через ось проходит платиновая проволока, покрытая серебром. Из установки откачивают воздух.

Цель опыта – измерить скорость атомов серебра.

В малом (внутреннем) цилиндре имеется диафрагма (D) вдоль цилиндра. Через проволоку пропускают электрический ток. При прохождении тока проводник нагревается, и атомы серебра, отрываясь от его поверхности, образуют т. н. **молекулярный пучок**. Пролетая через диафрагму (D), атомы серебра осаждаются на внутренней поверхности большого цилиндра, образуя линию, параллельную диафрагме (D) (положение A).

Затем установку приводят во вращение с частотой $\nu = 2400$ об/мин. В результате след, где оседает серебро, сместится в положение (B).

Затем исследуют внутреннюю поверхность большого цилиндра, предварительно развернув его:

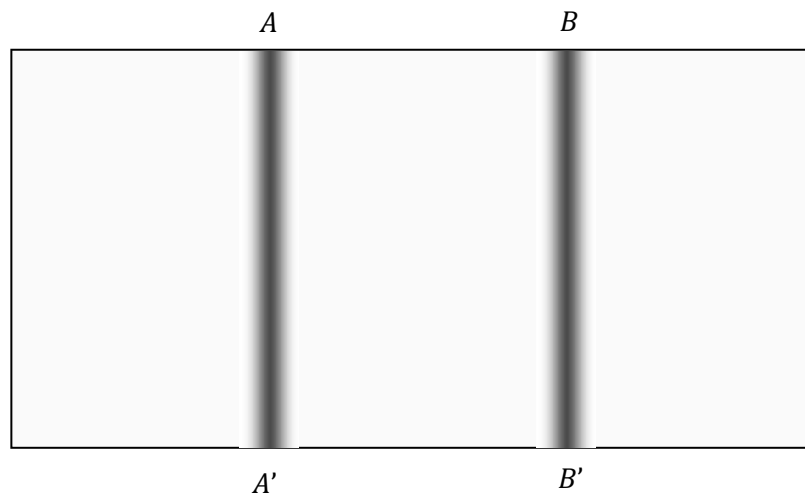


Рис. 4

Размытость полосы BB' объясняется тем, что молекулы серебра в пучке летят с различными скоростями. Рассчитать можно только среднюю скорость их движения, которая соответствует центру следа BB' .

Найдем время τ пролета молекулы от точки D до точки A :

$$\tau = \frac{AD}{c} = \frac{R-r}{c}. \quad (2)$$

За это же время τ большой цилиндр поворачивается на расстояние AB :

$$\tau = \frac{AB}{v}, \quad (3)$$

где v - линейная скорость точки на поверхности большого цилиндра. А именно

$$v = \omega R = 2\pi\nu R. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3) получим:

$$\tau = \frac{AB}{2\pi\nu R}, \quad (5)$$

$$\frac{R-r}{c} = \frac{AB}{2\pi\nu R},$$

$$c = \frac{(R-r)2\pi\nu R}{AB}. \quad (6)$$

Расчет по формуле (6) показал, что средняя скорость движения молекул при комнатной температуре приблизительно равна 500 м/с.

Изменяя величину тока, а следовательно, и температуру поверхности проволоки, Штерн установил, что средняя скорость движения молекул (c) пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры.

3. Средние кинетические энергии поступательного движения молекул разных газов при одинаковой температуре равны между собой.

$$\frac{m_1 c_1^2}{2} = \frac{m_2 c_2^2}{2}. \quad (7)$$

Здесь m_1 – масса, в частности, молекулы азота, m_2 – масса молекулы кислорода.

Это означает, что в случае, в частности, воздуха и молекулы азота, и молекулы кислорода, и атомы гелия имеют одинаковую среднюю кинетическую энергию поступательного движения. Пылинка, взвешенная в воздухе, имеет такую же среднюю кинетическую энергию поступательного движения, как и молекулы азота, кислорода, водяного пара и т.д.

§2. Основное уравнение МКТ.

Рассмотрим идеальный газ.

Идеальным газом называется такая модель газа, для которой выполняются следующие допущения:

1. Молекулы газа считаются материальными точками.
2. Молекулы на расстоянии не притягиваются друг к другу, а взаимодействие происходит только при их столкновении (абсолютно упругий удар).

В первом приближении таким газом можно считать воздух при комнатной температуре.

Рассмотрим емкость в виде шара радиусом R . (Рис. 1):

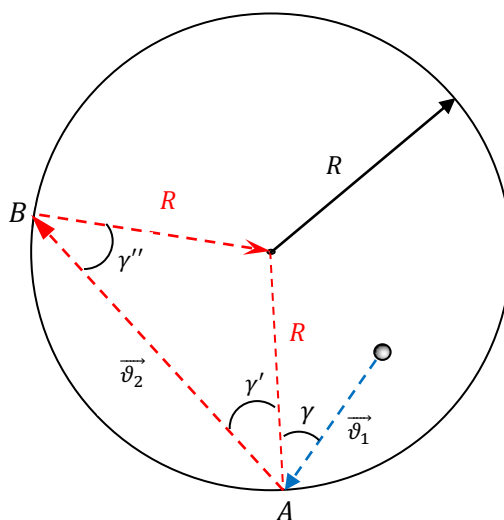


Рис. 1

Число молекул равно N , масса молекулы равна m_0 .

Нужно найти давление газа на стенки емкости.

Вначале ограничимся рассмотрением **разреженного газа**, в котором молекулы пролетают от стенки до стенки без соударений (**технический вакуум**).

Рассмотрим отдельную i – ю молекулу m_0 , летящую со скоростью $\vec{v}_i$. Угол удара о стенку равен углу отлета, т.е.

$$\angle \gamma = \angle \gamma' = \angle \gamma''. \quad (1)$$

Найдем изменение импульса $(\Delta \vec{K}_i)$ i – й молекулы, при ее ударе в точке A .

До удара импульс равен: $\vec{K}_{1i} = m_0 \vec{v}_i$. (2)

После удара: $\vec{K}_{2i} = m_0 \vec{v}_i$. (3)

Изменение импульса при этом равно:

$$\overrightarrow{\Delta K_i} = \overrightarrow{K_{2i}} - \overrightarrow{K_{1i}} . \quad (4)$$

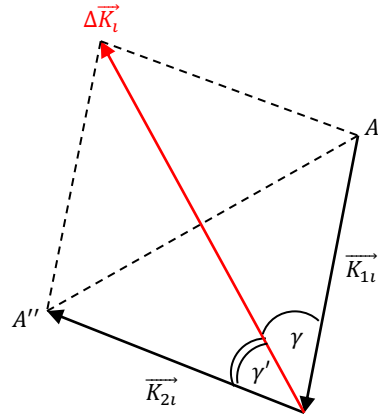


Рис. 2

На Рис. 2. видно, что длина большой диагонали ромба соответствует изменению импульса (4).

$$\Delta \overrightarrow{K_i} = 2m_0 v_i \cos \gamma ,$$

или
$$|\Delta \overrightarrow{K_i}| = 2m_0 v_i \cos \gamma . \quad (5)$$

Формула (5) дает изменение импульса при единичном ударе.

Рассмотрим второй удар в точке B . (Рис. 1).

Здесь AB – основание равнобедренного треугольника:

$$AB = 2R \cos \gamma . \quad (6)$$

Время пролета между двумя ударами:

$$\tau = \frac{AB}{v_i} = \frac{2R \cos \gamma}{v_i} . \quad (7)$$

Тогда число ударов в единицу времени (1с.) равно:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{v_i}{2R \cos \gamma} . \quad (8)$$

Изменение импульса i – й молекулы за единицу времени запишется в виде:

$$|\Delta \overrightarrow{K_i}| = 2m_0 v_i \frac{v_i \cos \gamma}{2R \cos \gamma} = \frac{m_0 v_i^2}{R} . \quad (9)$$

Видно, что изменение импульса определяется квадратом скорости. Следовательно, для получения изменения импульсов всех молекул будем использовать алгебраическое суммирование. А именно:

$$\left| \Delta \vec{K}^1 \right| = \sum_{i=1}^N \left| \Delta \vec{K}_i^1 \right|, \quad (10)$$

$$\left| \Delta \vec{K}^1 \right| = \frac{m_0}{R} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (11)$$

Здесь единица означает изменение импульса за единицу времени. Значение скорости каждой молекулы мы не знаем. Тогда введем понятие **средней квадратичной скорости**:

$$c^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (12)$$

Преобразуем формулу (11) с учетом (12):

$$\left| \Delta \vec{K}^1 \right| = \frac{m_0}{R} N c^2. \quad (13)$$

Согласно второму закону Ньютона изменение количества движения равно импульсу силы:

$$\Delta \vec{K} = F \Delta t. \quad (14)$$

В нашем случае $\Delta t = 1$ с. Тогда

$$\left| \Delta \vec{K}^1 \right| = F \frac{m_0}{R} N c^2 \quad (15)$$

где F – сила, с которой газ действует на стенки емкости, площадь которой равна:

$$S = 4\pi R^2. \quad (16)$$

Окончательно давление газа на стенки емкости запишется в виде:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m_0}{4\pi R^3} N c^2. \quad (17)$$

Разделим числитель и знаменатель на 3:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\frac{1}{3}m_0}{\frac{4\pi R^3}{3}} N c^2.$$

Тогда
$$PV = \frac{1}{3} N m_0 c^2. \quad (18)$$

Это и есть **основное уравнение МКТ**.

Главное его достоинство в том, что оно связывает макропараметры (PV) и микропараметры (m_0) [макроскопической системы](#).

Обобщим полученное уравнение (18) на газ произвольной плотности. Проведем мысленный эксперимент.

Уменьшая радиус R емкости для плотного газа можем достичь такого объема, где молекулы внутри сферы будут летать без соударений.

Введем понятие концентрации:

Концентрация – это число молекул в единице объема.

$$n = \frac{N}{V}. \quad (19)$$

Тогда уравнение (18) имеет вид:

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m_0 c^2}{2}, \quad (20)$$

где
$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{m_0 c^2}{2}. \quad (21)$$

Здесь $\bar{\mathcal{E}}$ – это средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

Основное уравнение МКТ можно использовать в виде:

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\mathcal{E}}. \quad (22)$$

Отсюда получим **молекулярно-кинетическую интерпретацию давления**: давление с точностью до постоянного множителя $\frac{2}{3}$ определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул находящихся в единице объема.

Другими словами, давление определяется и плотностью газа, и средней кинетической энергией поступательного движения отдельной молекулы. Оно является заведомо **скалярной** величиной.

Единицы измерения давления:

- 1) 1 Па = 1 Н/м². Система СИ.
- 2) 1 атм. (физическая атмосфера) – давление столба ртути высотой 760 мм.

$$P = \rho g h = 13,6 * 10^3 * 9,8 * 0,76 = 1,01 * 10^5 (\text{Па}).$$

- 3) 1 ат. (техническая атмосфера) – давление груза массой 1кг на площадку в 1 см³. Сила давления направлена по нормали к площадке.

$$1 \text{ ат.} = \frac{mg}{S} = \frac{1 * 9,8}{10^{-4}} = 0,98 * 10^5 (\text{Па}).$$

- 4) 1 мм. рт. ст. (миллиметр ртутного столба) – давление столба ртути высотой 1мм.

$$1 \text{ мм. рт. ст.} = \frac{1 \text{ атм.}}{760} = 133,3 \text{ Па.}$$

- 5) 1 бар. = 10⁵ Па.

§3. Законы идеального газа.

Законы идеального газа были открыты опытным путем еще в 18-м веке. Однако, располагая основным уравнением МКТ, можно все газовые законы получить теоретически.

Воспользуемся 2-м основным положением МКТ для преобразования основного уравнения МКТ:

$$PV = \frac{1}{3}Nm_0c^2. \quad (1)$$

Согласно 2-му основному положению МКТ

$$c \sim \sqrt{T}. \quad (2)$$

Или $c^2 \sim aT. \quad (3)$

Тогда $PV = \frac{1}{3}Nm_0aT.$

Или $PV = \frac{1}{3}maT, \quad (4)$

где m – масса всего газа, a – некоторая постоянная.

1. Закон Бойля – Мариотта.

В современной интерпретации данный закон звучит следующим образом:

Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления на объем остается величиной постоянной.

$$PV = const. \quad (5)$$

Или $P_1V_1 = P_2V_2. \quad (6)$

Так как $T = const.$, то это уравнение описывает **изотермический процесс**. (Рис. 1).

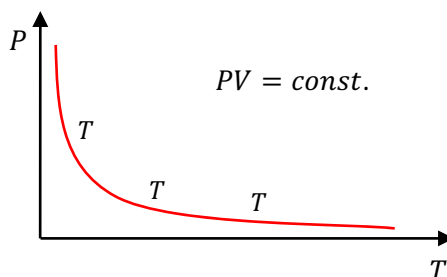


Рис. 1

В каждой точке кривой температура одинакова.

Выведем [закон Бойля - Мариотта](#) (6), используя [уравнение \(4\)](#). Для этого запишем уравнение (4) для двух последовательных состояний, сохраняя массу m и температуру T постоянными:

$$\begin{cases} P_1 V_1 = \frac{1}{3} m a T, \\ P_2 V_2 = \frac{1}{3} m a T. \end{cases} \quad (7)$$

Из (7) получим закон [Бойля – Мариотта](#):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

2. Закон Гей-Люссака.

Для данной массы газа при постоянном давлении объемы относятся как абсолютные температуры.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (8)$$

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

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (9)$$

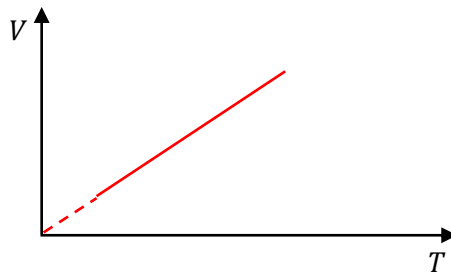


Рис. 2

На Рис. 2. изображен **изобарический процесс**. При этом процессе объем линейно зависит от температуры.

Выведем закон [Гей-Люссака](#) (8), используя [уравнение \(4\)](#). Для этого запишем уравнение (4) для двух последовательных состояний, сохраняя массу и давление постоянными:

$$\begin{cases} P V_1 = \frac{1}{3} m a T_1, \\ P V_2 = \frac{1}{3} m a T_2. \end{cases} \quad (10)$$

Из (10) имеем:

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

Получим закон **Гей-Люссака для шкалы Цельсия t** :

$$T = 273,15 + t.$$

При этом, в качестве первого состояния ($V_1 T_1$) возьмем состояние при 0°C , а второе ($V_2 T_2$) – в качестве переменного:

$$\frac{V_0}{V} = \frac{273,15}{273,15+t} = \frac{1}{1+\alpha t},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ град}^{-1}.$$

Или

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (11)$$

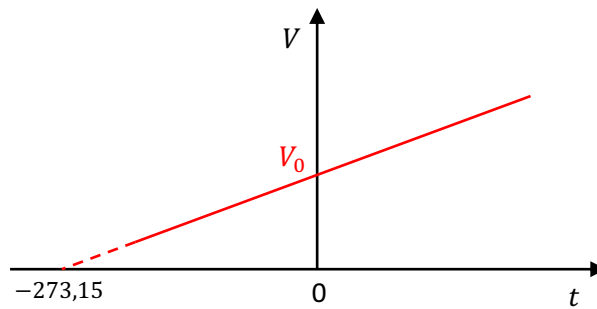


Рис. 3

3. Закон Шарля.

Для данной массы газа при постоянном объеме давления относятся как абсолютные температуры.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (12)$$

$$V = const.$$

Или

$$\frac{P}{T} = const. \quad (13)$$

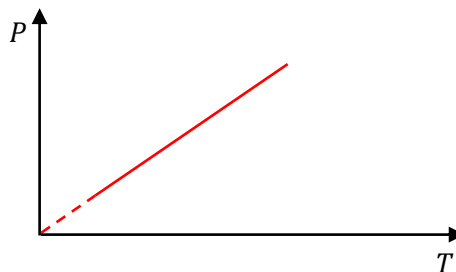


Рис. 4

На Рис. 4. показан **изохорический процесс**.

Выведем [закон Шарля](#) (12), используя [уравнение \(4\)](#). Для этого запишем уравнение (4) для двух последовательных состояний, сохраняя массу и объем постоянными:

$$\begin{cases} P_1 V_1 = \frac{1}{3} m a T_1, \\ P_2 V_2 = \frac{1}{3} m a T_2. \end{cases} \quad (14)$$

Отсюда имеем, что $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$.

Для шкалы Цельсия [закон Шарля](#) имеет вид:

$$P = P_0(1 + \alpha t). \quad (15)$$

4. Объединенный газовый закон.

Для данной массы газа произведение давления на объем, деленное на абсолютную температуру, остается неизменным.

$$\frac{PV}{T} = \text{const}. \quad (16)$$

Данный закон применим для всех процессов в [идеальном газе](#).

Выведем [объединенный газовый закон](#) (16), используя [уравнение \(4\)](#). Для этого запишем уравнение (4) для двух последовательных состояний, сохраняя массу постоянной:

$$\begin{cases} P_1 V_1 = \frac{1}{3} m a T_1, \\ P_2 V_2 = \frac{1}{3} m a T_2. \end{cases} \quad (17)$$

Имеем, что $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$. (18)

5. Закон Дальтона.

Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_k, \quad (19)$$

где k – число компонент смеси газов.

Парциальным называется такое давление, которое оказывала бы на стенки сосуда одна компонента смеси при условии, что остальные компоненты отсутствуют.

Воспользуемся [основным уравнением МКТ в виде](#):

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}. \quad (20)$$

[Концентрация](#) смеси равна сумме концентраций компонент:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (20), получим, что

$$P = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon} + \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon} + \dots + \frac{2}{3}n_k\bar{\varepsilon}. \quad (22)$$

Формула (22) выражает [давление](#) всей смеси.

Воспользуемся [3-м основным положением МКТ](#):

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_1 = \bar{\varepsilon}_2 = \dots = \bar{\varepsilon}_k. \quad (23)$$

С учетом (23), (22) запишем следующим образом:

$$P = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2 + \dots + \frac{2}{3}n_k\bar{\varepsilon}_k. \quad (24)$$

С учетом формулы (20) можно убедиться, что слагаемые в правой части формулы (24) – это парциальные давления. Причем, первое слагаемое – это парциальное давление первой компоненты, второе слагаемое – это парциальное давление второй компоненты и т. д. В результате получим [закон Дальтона](#) (19).

6. Закон Авогадро.

В равных объемах разных газов при одинаковых давлении и температуре, находится одинаковое число молекул.

$$N_1 = N_2. \quad (25)$$

Докажем это утверждение, воспользовавшись [основным уравнением МКТ](#) в виде:

$$PV = \frac{2}{3}N \frac{m_0 c^2}{2}. \quad (26)$$

Запишем его для разных газов при одинаковых P и T :

$$\begin{cases} PV = \frac{2}{3}N_1 \frac{m_1 c_1^2}{2}, \\ PV = \frac{2}{3}N_2 \frac{m_2 c_2^2}{2}. \end{cases} \quad (27)$$

Дополнительно учтем [3-е основное положение МКТ](#):

$$\frac{m_1 c_1^2}{2} = \frac{m_2 c_2^2}{2}. \quad (28)$$

Решая систему (27), с учетом (28), получим:

$$\frac{N_1}{N_2} = 1. \quad (29)$$

§4. Уравнение состояния идеального газа.

Уравнение состояния связывает между собой **макроскопические параметры**, характеризующие макросостояние системы. Для идеального газа – это такие параметры, как давление (P), объем (V) и температура (T).

Для получения данного уравнения в качестве начального приближения воспользуемся объединенным газовым законом:

$$\frac{PV}{T} = \text{const.} \quad (1)$$

Клапейрон записал его для единицы массы:

$$\frac{PV}{T} = B. \quad (2)$$

Недостатком данного уравнения является то, что даже для единичной массы (1 кг.) константа B не является универсальной. Т. е. для каждого газа она имеет свое значение.

Д. И. Менделеев уточнил уравнение (2), используя следующий опытный факт:

1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,41 л.

$$V_0 = 22,41 \text{ л.}$$

Под **нормальными условиями** понимаем следующие условия:

$\begin{aligned} P_0 &= 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \\ T_0 &= 0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K} \end{aligned}$
--

Запишем объединенный газовый закон (1) для одного моля газа:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}. \quad (3)$$

Вычислим данную константу:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = R = \frac{1,01 \cdot 10^5 \cdot 22,41 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,31 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right). \quad (4)$$

Данная константа R называется **универсальной газовой постоянной**. Она применима для любого газа.

С учетом (4) уравнение (3) запишется:

$$PV = RT. \quad (5)$$

Полученное уравнение является **уравнением состояния идеального газа для 1 моля, или уравнением Менделеева – Клапейрона**.

Обобщим данное уравнение на произвольную массу. При нормальных условиях ν молей будут занимать объем νV_0 .

С учетом этого, уравнение (3) запишется следующим образом:

$$\frac{PV}{T} = \nu R, \quad (6)$$

где $\nu = \frac{m}{\mu}$. (7)

где μ - это масса моля.

Окончательно **уравнение Менделеева – Клапейрона** примет вид:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (8)$$

§5. Средняя квадратичная скорость движения молекул и их средняя кинетическая энергия.

Согласно [второму основному положению МКТ](#) средняя скорость движения молекул газа с пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры.

$$c \sim \sqrt{T}.$$

Или
$$c^2 = aT. \quad (1)$$

Найдем данный множитель a . Для этого запишем [основное уравнение](#) и [уравнение Менделеева – Клапейрона](#) для одного [моля](#) газа:

$$\begin{cases} PV = \frac{1}{3} N_A m_0 c^2, \\ PV = RT. \end{cases} \quad (2)$$

Приравнивая правые части найдем:

$$c^2 = \frac{3RT}{N_A m_0}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) найдем новую физическую константу (k):

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right).$$

Полученная константа называется **постоянной Больцмана**.

Запишем формулу (3) с учетом (k):

$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (4)$$

Это и есть **средняя квадратичная скорость движения молекул**. При этом неизвестная константа a равна:

$$a = \frac{3k}{m_0}.$$

Найдем **среднюю кинетическую энергию поступательного движения для 1 моля газа**, используя формулу (4):

$$\overline{\mathcal{E}_0} = \frac{m_0 c^2}{2}, \quad (5)$$

или

$$\overline{\mathcal{E}_0} = \frac{m_0}{2} \frac{3kT}{m_0} = \frac{3}{2} kT.$$

$$\overline{\mathcal{E}_0} = \frac{3}{2} kT. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что средняя кинетическая энергия молекулы и температура газа имеют одну физическую сущность.

Используя [постоянную Больцмана](#) k модифицируем [уравнение Менделеева – Клапейрона](#):

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (7)$$

Известно, что $\frac{m}{\mu} = \nu = \frac{N}{N_A}.$ (8)

Подставим (8) в (7): $PV = \frac{N}{N_A} RT.$ (9)

При этом $k = \frac{R}{N_A}.$ (10)

Окончательно получим: $PV = NkT.$ (11)

Введем [концентрацию](#): $n = \frac{N}{V}.$

Тогда $P = nkT.$ (12)

Уравнения (11) и (12) – **уравнения Менделеева – Клапейрона**.

Запишем (12) для нормальных условий:

$$n_0 = \frac{P_0}{kT_0}. \quad (13)$$

Из формулы (13) следует, что **концентрация всех газов при нормальных условиях** одинакова и равна:

$$n_0 = \frac{1,01 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,15} = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ (м}^{-3}\text{)}.$$

Полученное число называется **числом Лошмидта**. Оно применимо только к нормальным условиям. По этой причине оно не является универсальным.

§6. Барометрическая формула.

Найдем зависимость давления атмосферы от высоты подъема.

Хаотическое движение молекул газа и гравитация (притяжение Земли) взаимосвязаны.

Проведем следующие мысленные эксперименты:

1. Допустим, что гравитация исчезла или существенно уменьшилась. Тогда вся атмосфера планеты улетит в космос.
2. Допустим, что тепловое движение молекул прекратилось. Тогда под действием гравитации атмосфера в виде тонкого слоя будет лежать на поверхности Земли.

Можно сделать вывод, что установившееся распределение молекул внутри атмосферы существует благодаря наличию и гравитации, и теплового движения молекул одновременно. Сосуществование этих двух явлений является необходимым условием наличия нашей земной атмосферы именно такой, к которой мы привыкли.

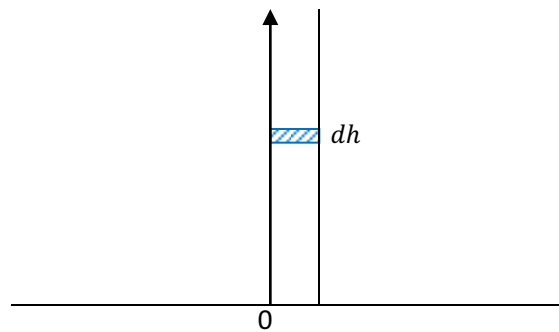


Рис. 1

Выделим столб воздуха внутри атмосферы. Рассмотрим бесконечно тонкий слой воздуха внутри выделенного столба толщиной dh . (Рис. 1).

Запишем гидростатическую формулу:

$$P = \rho gh . \quad (1)$$

Отметим, что формулу (1) можно применять только тогда, если плотность среды одинакова. Но для этого бесконечно тонкого слоя dh формулу (1) можно применить, так как в нем плотность является постоянной:

$$dP = -\rho g dh . \quad (2)$$

Знак $(-)$ означает, что с увеличением высоты (h) давление (P) уменьшается.

ρ (плотность) – это масса единицы объема:

$$\rho = m_0 n . \quad (3)$$

Воспользуемся [уравнением Менделеева – Клапейрона](#):

$$P = nkT. \quad (4)$$

Имеем, что
$$dP = -m_0 \frac{P}{kT} g dh. \quad (5)$$

С математической точки зрения уравнение (5) – это обыкновенное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными. Разделяя их, получим:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{m_0 g}{kT} dh. \quad (6)$$

Перед интегрированием сделаем 2 допущения:

- 1) $T = const$. Атмосфера является изотермической. Это очень грубое допущение.
- 2) $g = const$. Толщина атмосферы существенно меньше радиуса Земли. И постоянство g допустимо.

С учетом условий (1) и (2) проинтегрируем дифференциальное уравнение (6):

$$\int \frac{dP}{P} = -\frac{m_0 g}{kT} \int dh. \quad (7)$$

Получим, что
$$\ln P = -\frac{m_0 g}{kT} h + c. \quad (8)$$

Для нахождения постоянной интегрирования c будем считать, что на поверхности Земли давление равно P_0 , т.е.

$$h = 0, P = P_0. \quad (9)$$

Тогда
$$\ln P_0 = c. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (8) найдем:

$$\ln P = -\frac{m_0 g h}{kT} + \ln P_0. \quad (11)$$

Преобразуя получим
$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{m_0 g h}{kT}, \quad (12)$$

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (13)$$

Или
$$P = P_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (14)$$

Формула (14) выражает **зависимость давления атмосферы от высоты** и называется **барометрической формулой**.

Представим данную зависимость графически:

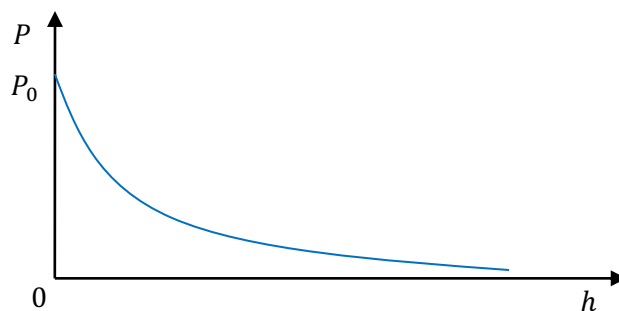


Рис. 2

Из Рис. 2. видно, что с увеличением высоты атмосферное давление падает по экспоненте.

[Барометрическую формулу](#) иногда удобнее использовать в следующем виде:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (15)$$

Воспользуемся [уравнением Менделеева – Клапейрона](#):

$$\begin{cases} P = nkT, \\ P_0 = n_0 kT. \end{cases} \quad (16)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (17)$$

Представим формулу (17) графически для различных газов (тяжелых и легких):

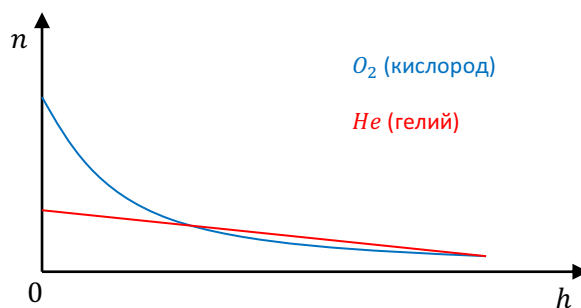


Рис. 3

Из Рис. 3. видно, что в нижних слоях атмосферы преобладают тяжелые газы (O_2 , N_2 , H_2O), а в верхних слоях – легкие (H_2 , He).

§7. Температура и ее измерение.

Выясним физический смысл абсолютной температуры, используя формулу:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT. \quad (1)$$

Формула (1) выражает значение средней кинетической энергии одной молекулы одноатомного газа.

Абсолютная температура с точностью до постоянного множителя $\frac{3}{2}k$ определяется **средней** кинетической энергией 1 молекулы.

Другими словами, температура и средняя кинетическая энергия – это одно и то же.

Средняя энергия:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (2)$$

Отметим, что понятие «средняя энергия» имеет принципиальное значение.

Средняя энергия является макроскопическим параметром, так как отражает свойства всей системы молекул. По этой причине не имеет смысла говорить о температуре одной, двух, трех и т. д. молекул.

Отметим, что измерить среднюю кинетическую энергию молекулы прямым путем невозможно. Следовательно, измерения температуры можно проводить только косвенным путем. А именно, используя другие величины, которые взаимосвязаны с данной энергией.

Для измерения температуры необходимо выбрать термометрическое тело и термометрическую величину. Например, в качестве термометрического тела можно выбрать ртуть. При этом термометрическая величина – это ее объем. По величине объема ртути можно судить о значении температуры.

Если взять идеальный газ, то термометрической величиной будет давление. В случае металла термометрической величиной будет его сопротивление (термометр сопротивления).

Важно при этом, чтобы указанные термометрические величины от температуры зависели линейно.

Рассмотрим ртутный термометр.

Ртуть помещаем в тонкий капилляр с резервуаром, который герметически закрываем, предварительно откачав из него воздух. (Рис. 1).

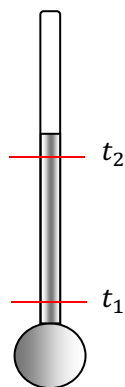


Рис. 1

Вторым этапом в измерении температуры является выбор шкалы.

Различают шкалы **эмпирические** и **абсолютную шкалу**.

Рассмотрим способ построения эмпирической шкалы.

В начале, выбираем две реперные (опорные) точки. В частности, первой точкой можно выбрать температуру плавления льда, а другой – кипение воды при нормальном давлении. Затем опускаем термометр поочередно в тающий лед и кипящую воду. Фиксируем две крайние точки t_1 и t_2 на термометре и приписываем им определенные численные значения. Так мы получили две точки: t_1 – таяние льда и t_2 – кипение воды. (Рис. 1). Расстояние между этими точками можно разбить на любое количество делений. В результате получим шкалу для измерения температуры.

В настоящее время для практических целей используют 3 эмпирические шкалы:

1. Шкала Фаренгейта (F).

По шкале Фаренгейта вода кипит при 212° , а лед тает при 32° (интервал содержит 180 градусов).

Фаренгейт создал эту шкалу в 1709 году.

2. Шкала Реомюра (R).

По шкале Реомюра вода кипит при 80° , а лед тает при 0° (интервал содержит 80 градусов).

Реомюр создал эту шкалу в 1730 году.

3. Шкала Цельсия (C).

По шкале Цельсия вода кипит при 100° , а лед тает при 0° (интервал содержит 100 градусов).

Цельсий создал эту шкалу в 1742 году.

Между этими шкалами существуют формулы пересчета:

$$t(R) = 0,8 t(C),$$

$$t(F) = 32 + 1,8 t(C).$$

Для построения **абсолютной шкалы** в качестве начала отсчета (первая реперная точка) используют абсолютный ноль ($T = 0$). В рамках МКТ понятие «абсолютный ноль» введем следующим образом.

Воспользуемся формулой для средней кинетической энергии:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Из данной формулы видно, что в состоянии $T = 0$ средняя энергия $\bar{\varepsilon} = 0$.

Это означает, что **абсолютный ноль** – это состояние, при котором прекращается всякое тепловое движение, включая электронный газ. Такое состояние недостижимо на опыте.

В настоящее время минимальная температура, которую удалось достичь на опыте, составляет 1 нК.

$$T_{min} = 10^{-9} \text{ К} = 1 \text{ нК}.$$

Второй реперной точкой является так называемая **тройная точка воды** – состояние, при котором лед, вода и насыщенный водяной пар сосуществуют в равновесии. Такое состояние наблюдается при температуре 0°C и давлении 4 мм. рт. ст. В 1954 году было решено приписать данной точке температуру в 273,16 К.

Найдем взаимосвязь между абсолютной шкалой и шкалой Цельсия. С этой целью воспользуемся газовым термометром, который схематически можно представить следующим образом:

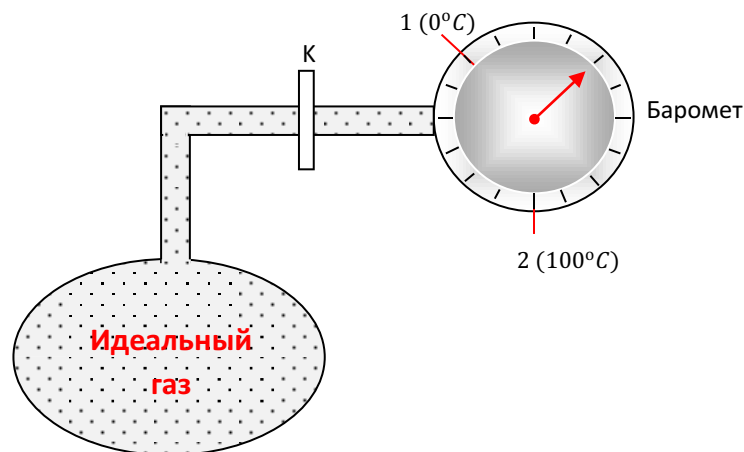


Рис. 2

На Рис. 2. изображена колба с газом, которая соединена краном (К) с барометром. Поместим данный термометр сначала в тающий лед, а затем в кипящую воду при

нормальном давлении. При помощи барометра можно точно определить отношение данных давлений:

$$\frac{P_2}{P_1} = 1,3661.$$

Затем воспользуемся [законом Шарля](#):

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

Имеем, что
$$\frac{T_2}{T_1} = 1,3661. \quad (4)$$

Необходимо что бы градус Цельсия равнялся градусу Кельвина ($1^\circ\text{C} = 1\text{K}$). Тогда весь интервал на шкале разобьем на 100 частей:

$$\begin{cases} \frac{T_2}{T_1} = 1,3661, \\ T_2 - T_1 = 100. \end{cases} \quad (5)$$

Решая систему (5), получим, что

$$T_1 = 373,15^\circ\text{K},$$

$$T_2 = 273,15^\circ\text{K}.$$

Тогда формула пересчета имеет вид:

$$T = 273,15 + t. \quad (6)$$

Отметим, что точки кипения воды и плавления льда трудно удержать при [нормальном давлении](#) на одном уровне. По этой причине в 1954 году начали использовать новую реперную точку – [тройную точку воды](#), приписав ей значение, равное 273,16.

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

Рассмотрим прибор для измерения температуры, который называется **термопара** (термодинамическая пара). Это один из основных приборов для измерения температуры.

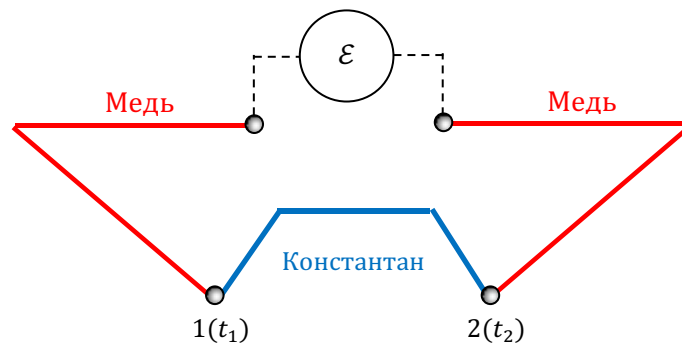


Рис. 3

Термопара состоит из двух разнородных проводников, в частности, меди и сплава константана.

Если контакты 1 и 2 находятся в разных температурах, то в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС $\mathcal{E}$), которая пропорциональна разности температур $t_2 - t_1$. Для измерения термо-ЭДС в цепь подключают потенциометр или милливольтметр.

Термопару необходимо вначале проградировать (найти шкалу). В целях удобства первый контакт помещают в тающий лед ($t_1 = 0^\circ$). Второй контакт помещают в среду с заранее известной температурой t', t'', t''' и т. д.

Полученный график и является градуировкой. (Рис. 4). Отметим, что градуировка всех широко используемых термопар находится в справочной литературе.

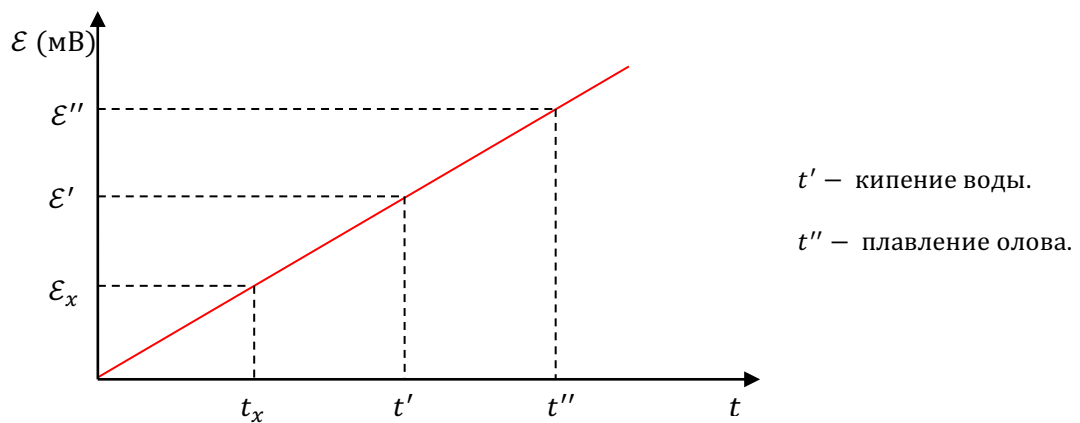


Рис. 4

Для измерения температуры контакт (1) помещаем в тающий лед, а контакт (2) помещаем в среду, где измеряем температуру. Милливольтметр покажет ЭДС ($\mathcal{E}_x$). Далее по графику определяем искомую температуру (t_x).

§8. Основы теории вероятностей. Функции распределения.

Отметим, что макросистемой называется система, состоящая из колоссального числа частиц ($N \sim 10^{23}$). Поэтому координаты, импульс, энергия каждой частицы в отдельности, строго говоря, нам не известны. Указанные величины в рамках статистического метода рассматриваются как случайные.

Вероятностью случайного события называется отношение числа испытаний (n), благоприятствующих данному событию, к общему числу испытаний (N):

$$W = \frac{n}{N}. \quad (1)$$

Более строгое определение вероятности можно дать, используя понятие предела:

$$W = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}. \quad (2)$$

Из определения следует, что вероятность W находится на отрезке от 0 до 1.

$$0 \leq W \leq 1. \quad (3)$$

Рассмотрим 2 крайних случая:

1. Вероятность равна нулю (событие является невозможным).
2. Вероятность равна единице (событие является достоверным).

Возьмем произвольную случайную величину x . Это может быть скорость, энергия, координата частицы.

Функцией распределения $f(x)$ случайной величины x называется величина $f(x)$, которая, будучи умноженной на dx , дает вероятность $dW(x)$ обнаружения данной величины на интервале от x до $x + dx$.

$$f(x)dx = dW(x); \quad (x, x + dx). \quad (4)$$

Другими словами, дает вероятность того, что случайная величина равна x , т. к. интервал $(x, x + dx)$ – бесконечно малый.

При этом вероятность можно определить согласно (1):

$$dW = \frac{dn}{N}. \quad (5)$$

Приравнявая (4) и (5), получим: $f(x)dx = \frac{dn}{N}, \quad (6)$

$$f(x) = \frac{1}{N} \frac{dn}{dx}. \quad (7)$$

Функция $f(x)$ и есть **функция распределения**.

Рассмотрим пример.

Будем рассматривать в качестве случайной величины рост (длину) отдельного студента.

Наша цель – найти функцию распределения $f(h)$. Т. е. $x = h$.

Сделаем интервал случайной величины шириной Δh . Тогда формулы (6) и (7) имеют вид:

$$f(h)\Delta h = \frac{\Delta n}{N}, \quad (8)$$

где Δn – число студентов, имеющих рост на интервале $(h, h + \Delta h)$.

$$f(h) = \frac{\Delta n}{\Delta h N}. \quad (9)$$

Если предварительно измерить рост каждого из N студента, то согласно (9) легко построить т. н. гистограмму. (Рис. 1):

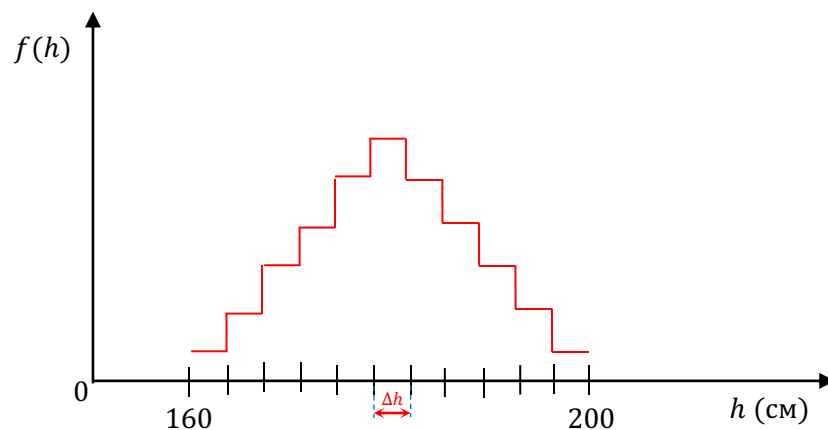


Рис. 1

Введем так называемую «**нормировку**» функции распределения.

Допустим, что случайная величина x может изменяться от 0 до ∞ . Найдем вероятность того, что при отдельном испытании данная величина окажется на данном отрезке. Это будет вероятность достоверного события ($W = 1$). При этом указанную вероятность можно так же рассчитать по следующей формуле:

$$W = \int_0^{\infty} f(x)dx, \quad (10)$$

или

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = 1. \quad (11)$$

Формула (11) – это **условие «нормировки»**.

Имея в наличии функцию распределения, можно рассчитать среднее значение случайной величины (x), используя понятие т. н. математического ожидания. А именно, среднее арифметическое значение рассчитывается следующим образом:

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} xf(x)dx. \quad (12)$$

Аналогично среднее квадратичное находится по формуле:

$$\overline{x^2} = \int_0^{\infty} x^2 f(x) dx. \quad (13)$$

Отметим, что именно средние значения (11) и (12) измеряются на опыте.

Рассмотрим **теорему умножения вероятностей**.

Допустим, что мы имеем два независимых события A и B . При этом вероятность события A равна $W(A)$. Вероятность события B равна $W(B)$. Рассмотрим сложное событие C , которое состоит в том, что независимые друг от друга события A и B произойдут одновременно. Согласно теореме умножения вероятностей, вероятность сложного события равна произведению вероятностей независимых событий:

$$W(C) = W(A) * W(B). \quad (14)$$

§9. Распределение Максвелла.

Рассмотрим однородный идеальный газ, находящийся при температуре T . Масса одной молекулы равна m_0 . Найдем функцию распределения молекул по скоростям. Для этого рассмотрим пространство скоростей, в котором выделим элементарный объем в виде куба. (Рис. 2).

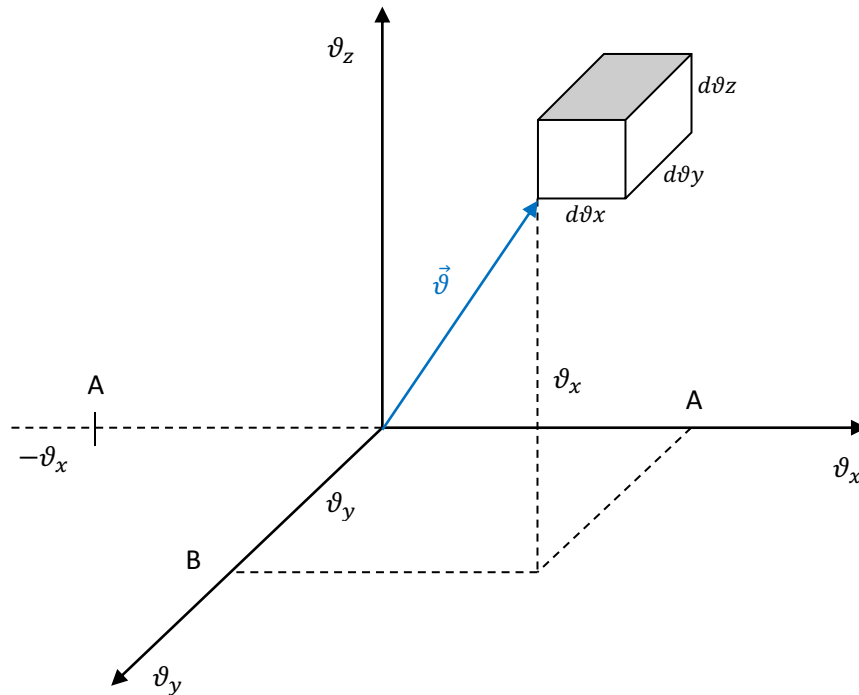


Рис. 2

Каждая ось является проекцией скорости отдельной молекулы. Тогда, объем выделенного куба равен:

$$dQ = d v_x d v_y d v_z. \quad (1)$$

Проведем радиус-вектор от начала координат до куба. Данный радиус-вектор представляет собой скорость $\vec{v}$ отдельной молекулы. При этом указанную скорость $\vec{v}$ будем рассматривать как случайную величину. Вначале найдем вероятность того, что молекула газа имеет скорость $\vec{v}$.

Воспользуемся свойством изотропности пространства.

Изотропность означает, что все направления в пространстве являются равновероятными или эквивалентными. Математически это можно записать в виде:

$$W(v_x) = W(-v_x). \quad (2)$$

Согласно (2) вероятность того, что молекула имеет проекцию скорости v_x , равна вероятности того, что она имеет проекцию скорости $-v_x$. Это означает, что функция W является четной. Четность данной функции можно представить следующим образом:

$$W = W(v_x^2). \quad (3)$$

Т. е. она зависит от квадрата проекции v_x^2 .

Воспользуемся определением [функции распределения](#). Вероятность того, что проекция скорости молекулы лежит на интервале от v_x до $v_x + dv_x$ запишется следующим образом:

$$dW(v_x^2) = f(v_x^2)dv_x. \quad (4)$$

Аналогично получим для двух других проекций:

$$dW(v_y^2) = f(v_y^2)dv_y, \quad (5)$$

$$dW(v_z^2) = f(v_z^2)dv_z. \quad (6)$$

Воспользуемся [теоремой умножения вероятностей](#). События, которые фигурируют в вероятностях (4),(5) и (6) являются независимыми, так как все 3 направления равновероятны и не зависят друг от друга. Получим, что вероятность сложного события (молекула имеет одновременно три проекции v_x, v_y и v_z) запишется в виде произведения вероятностей (4),(5) и (6):

$$dW(v^2) = dW(v_x^2)dW(v_y^2)dW(v_z^2), \quad (7)$$

где
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (8)$$

Подставив (4),(5) и (6) в (7) получим вероятность сложного события:

$$dW(v^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)dv_xdv_ydv_z, \quad (9)$$

где
$$dv_xdv_ydv_z = dQ.$$

Полученная вероятность (9) выражает вероятность того, что случайно выбранная молекула газа имеет радиус-вектор скорости $\vec{v}$ (рис 1). Ее можно записать в следующем виде:

$$dW(v^2) = f(v^2)dQ. \quad (10)$$

Сопоставляя (9) и (10), получим, что:

$$f(v^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2). \quad (11)$$

Объединяя (8) и (11), видим, что функция f - это экспонента (или любая показательная функция). А именно:

$$\begin{cases} f(\vartheta^2) = e^{\alpha \vartheta^2}, \\ f(\vartheta_{x^2}) = e^{\alpha \vartheta_x^2}, \\ f(\vartheta_{y^2}) = e^{\alpha \vartheta_y^2}, \\ f(\vartheta_{z^2}) = e^{\alpha \vartheta_z^2}. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь α - некоторый неопределенный параметр $\alpha > 0$.

Запишем (10) с учетом (12):

$$dW(\vartheta^2) = e^{\alpha \vartheta^2} dQ. \quad (13)$$

Рассмотрим сферическую систему координат. (рис. 3):

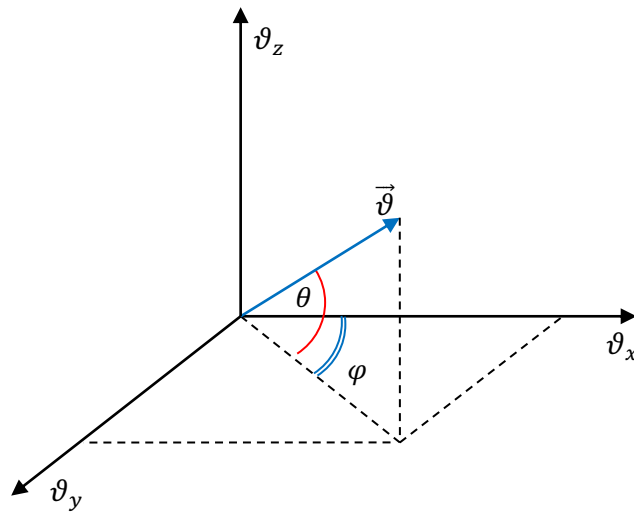


Рис. 3

Изотропность пространства дает, что вероятность (13) зависит только от модуля скорости $\vec{\vartheta}$ и не зависит от направления.

Рассмотрим объем в виде шара радиуса ϑ в пространстве скоростей. (Рис. 4):

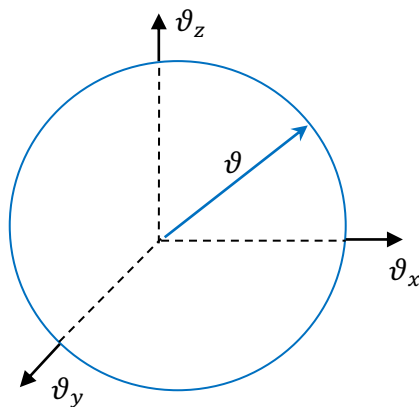


Рис. 4

Его объем равен
$$Q = \frac{4}{3}\pi v^3, \quad (14)$$

Дифференцируя (14) получим
$$dQ = 4\pi v^2 dv. \quad (15)$$

Подставим (15) в (13):
$$dW(v^2) = e^{\alpha v^2} 4\pi v^2 dv. \quad (16)$$

Здесь функция $e^{\alpha v^2} 4\pi v^2$ представляет собой т. н. радиальную [функцию распределения](#).

А именно
$$\rho(v^2) = e^{\alpha v^2} 4\pi v^2. \quad (17)$$

Функция ρ определяет вероятность того, что скорость молекулы находится на интервале от v до $v + dv$. При этом указанная скорость имеет область допустимых значений:

$$0 \leq v < \infty. \quad (18)$$

Как известно, любая [функция распределения](#) должна удовлетворять условию [нормировки](#):

$$\int_0^\infty \rho(v^2) dv = 1. \quad (19)$$

Этот интеграл выражает вероятность достоверного события.

Подставив (17) в (19) получим:

$$\int_0^\infty e^{\alpha v^2} 4\pi v^2 dv = 1. \quad (\alpha > 0). \quad (20)$$

Интеграл (20) расходится (стремится к бесконечности). Искусственно подставим знак (—) в показатель экспоненты:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv = 1. \quad (21)$$

Отметим, что интеграл (21) в общем случае может быть равным произвольной величине. Что бы он равнялся именно 1, необходимо домножить уравнение (21) на неизвестный множитель N , который найдем, вычисляя интеграл $\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv$.

Имеем, что
$$N \int_0^\infty e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv = 1,$$

или
$$4\pi N \int_0^\infty e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv = 1. \quad (22)$$

Интеграл в (22) является табличным:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}. \quad (23)$$

$$I_1 = |n = 1| = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}. \quad (24)$$

Зная I_1 , можно найти нормировочный множитель N из формулы (22):

$$4\pi N \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = 1.$$

Имеем, что

$$N = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}. \quad (25)$$

С учетом [нормировки](#) **радиальная функция распределения** запишется следующим образом:

$$\rho(\vartheta^2) = N e^{-\alpha \vartheta^2} 4\pi \vartheta^2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \vartheta^2 e^{-\alpha \vartheta^2}. \quad (26)$$

Найдем α . Учтем, что функция распределения ρ должна зависеть от [температуры](#), так как с повышением температуры скорость всех молекул увеличивается. Ранее в рамках [термодинамического метода](#) мы получили формулу для [средней квадратичной скорости](#):

$$c^2 = \frac{3kT}{m_0}. \quad (27)$$

С другой стороны, среднюю квадратичную скорость можно рассчитать, используя полученную функцию распределения (26):

$$c^2 = \int_0^\infty \vartheta^2 \rho(\vartheta^2) d\vartheta. \quad (28)$$

Формула (27) получена при помощи эксперимента. Формула (28) – теоретически. Имеем, что

$$c^2 = \int_0^\infty \vartheta^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \vartheta^2 e^{-\alpha \vartheta^2} d\vartheta = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty \vartheta^4 e^{-\alpha \vartheta^2} d\vartheta. \quad (29)$$

С учетом (23) вычислим

$$I_2 = |n = 2| = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}. \quad (30)$$

Подставляя (30) в (29), получим:

$$c^2 = \frac{3}{2\alpha}. \quad (31)$$

Сопоставляя (27) и (31), имеем, что

$$\alpha = \frac{m_0}{2kT}. \quad (32)$$

С учетом (32) **функция распределения Максвелла** (26) запишется следующим образом:

$$\rho(\vartheta^2) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \vartheta^2 e^{-\frac{m_0 \vartheta^2}{2kT}}. \quad (33)$$

Представим полученное распределение графически. (Рис. 5):

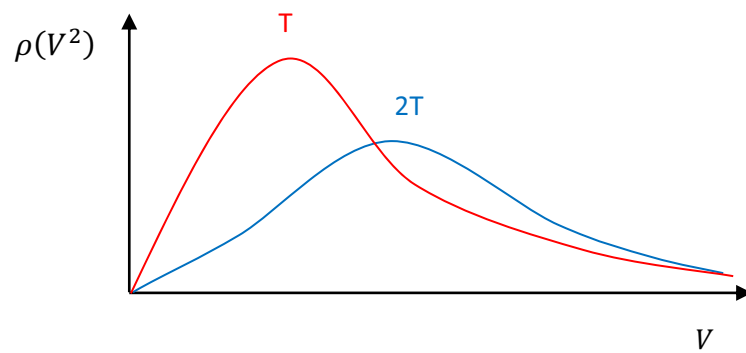


Рис. 5

Видим, что с увеличением температуры функция распределения смещается в сторону больших скоростей.

§10. Средние скорости газовых молекул.

Из предыдущих разделов мы уже знаем, что средняя квадратичная скорость молекул находится по формуле:

$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (1)$$

Она определяется как
$$c^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (2)$$

Рассчитаем среднюю арифметическую скорость:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i. \quad (3)$$

Воспользуемся функцией распределения Максвелла:

$$\rho(v^2) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\alpha v^2}, \quad (4)$$

где
$$\alpha = \frac{m_0}{2kT}. \quad (5)$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \rho(v^2) dv. \quad (6)$$

Подставляя (4) в (6), получим

$$\bar{v} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv. \quad (7)$$

Интеграл $\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv$ является табличным:

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}. \quad (8)$$

Для
$$n = 1: I = \frac{1}{2\alpha^2}. \quad (9)$$

Тогда
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi\alpha}}. \quad (10)$$

Окончательно получим
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (11)$$

Формула (11) выражает **среднюю арифметическую скорость молекул**. Эта скорость не равна средней квадратичной скорости.

Рассмотрим наиболее вероятную скорость. (Рис. 1):

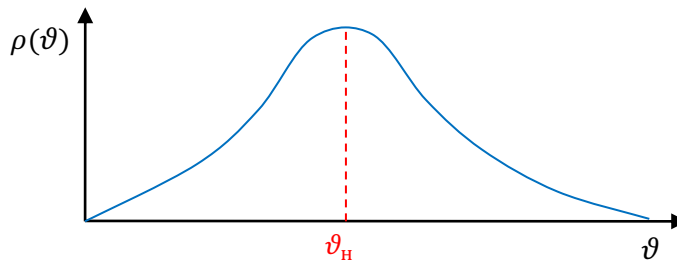


Рис. 1

Наиболее вероятная скорость v_H соответствует максимальному значению функции распределения $\rho_{max}(v^2)$.

С математической точки зрения определение наиболее вероятной скорости молекул сводится к решению задач на экстремум.

Из формулы (4) видно, что $\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi$ – постоянный множитель.

Тогда
$$\frac{d\rho}{dv} = 0. \quad (12)$$

Или
$$[v^2 e^{-\alpha v^2}]' = 0,$$

$$2v e^{-\alpha v^2} - 2\alpha v^3 e^{-\alpha v^2} = 0.$$

$v_1 = 0$ – этот корень соответствует минимуму скорости (начало координат).

Далее имеем, что
$$1 - \alpha v^2 = 0.$$

Решение v_2 соответствует максимуму, т. к. $\frac{d^2\rho}{dv^2}$ в этой точке отрицательна.

Или
$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}. \quad (13)$$

Наиболее вероятная скорость с учетом формулы (5), запишется:

$$V_H = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}. \quad (14)$$

Имеем 3 средние скорости:

$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \text{ – средняя квадратичная скорость.}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \text{ – средняя арифметическая скорость.}$$

$$v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \text{ – наиболее вероятная скорость.}$$

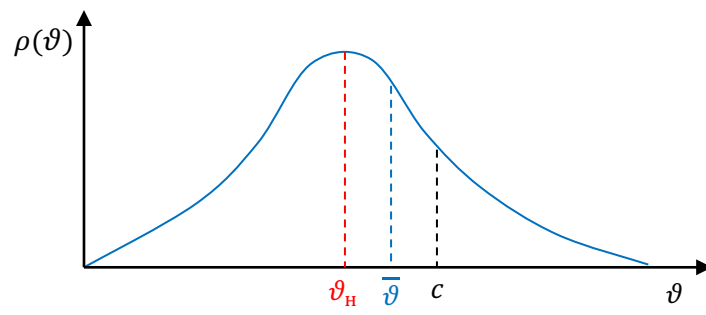


Рис. 2

§11. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул газа.

Согласно [модели идеального газа](#) молекула – это материальная точка. Однако в действительности молекула представляет собой сложное структурное образование, состоящее из отрицательно заряженных электронов, вращающихся вокруг положительно заряженных ядер. С учетом этого рассмотрим столкновение 2 молекул.

Молекулы в процессе удара не могут бесконечно близко приближаться одна к другой, так как между их ядрами действуют силы кулоновского отталкивания.

Имеем, что при ударе молекулы сближаются на некоторое минимальное расстояние σ .

Проведем мысленный эксперимент. Заменим рассмотренное выше соударение ударом двух **упругих шаров** диаметром σ каждый. (Рис.1):

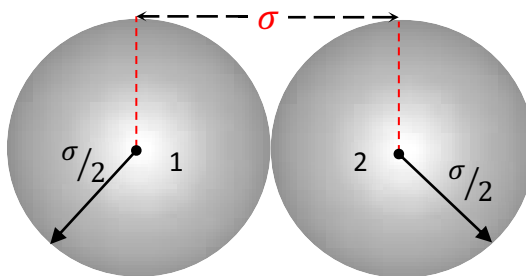


Рис. 1

Таким образом можно перенести модель удара двух упругих шаров на удар двух молекул [идеального газа](#). Т.е. представим соударение двух молекул как упругое соударение шаров диаметром σ каждый.

Введем понятие эффективного диаметра молекул.

Эффективный диаметр – это минимальное расстояние, на которое сближаются центры молекул в процессе их соударения.

В частности, эффективный диаметр молекулы кислорода O_2 приблизительно равен $3 \text{ \AA}$.

$$O_2: \sigma \approx 3 \text{ \AA}.$$

Отметим, что эффективный диаметр – это грубое приближение. В действительности та же молекула кислорода представляет собой т. н. «гантель». (Рис. 2).

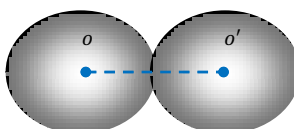


Рис. 2

Используя понятие эффективного диаметра молекул, вычислим среднее число соударений одной молекулы за 1 секунду. С этой целью в пространстве мысленно выделим цилиндр диаметром 2σ , где σ – это эффективный диаметр. (Рис.2):

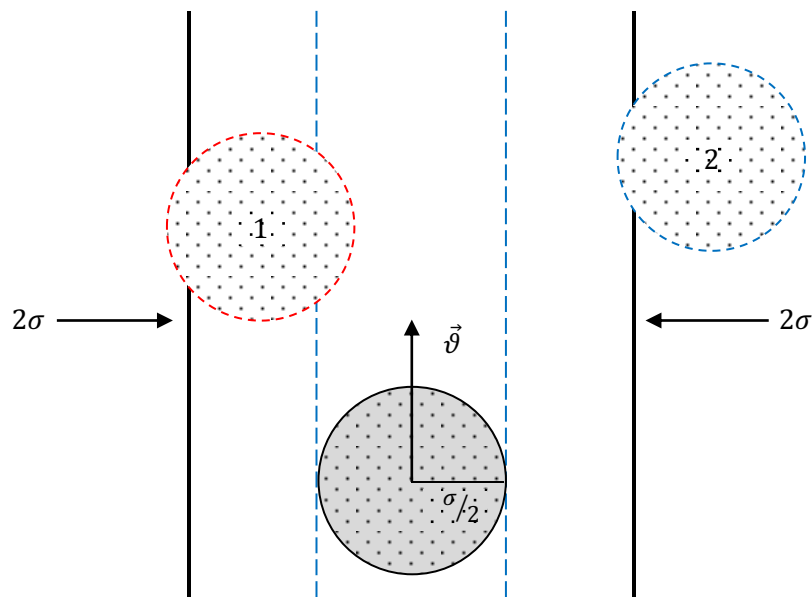


Рис. 2

Внутри цилиндра перемещается молекула, вдоль его оси. На пути данной молекулы будут встречаться молекулы разного типа: те, которые попадают в этот цилиндр (1), и те, которые не попадают в него (2).

Сделаем грубое предположение. Будем считать, что выбранная молекула движется, а все остальные покоятся. В этом случае выбранная молекула испытает соударения только с молекулами типа 1. А именно, только с теми молекулами, которые попадают в цилиндр диаметра 2σ . Таким образом, среднее число соударений будет равно числу молекул в данном цилиндре:

$$\bar{\nu} = N. \quad (1)$$

Допустим, что концентрация молекул равна n . Тогда полное число молекул внутри указанного цилиндра будет равно:

$$N = nQ, \quad (2)$$

где Q – объем данного цилиндра.

За единицу времени выбранная молекула пролетит расстояние, равное L :

$$L = \bar{v}, \quad (3)$$

где $\bar{v}$ – средняя арифметическая скорость.

Тогда
$$Q = \pi \sigma^2 \bar{v}. \quad (4)$$

Таким образом, **среднее число соударений** будет равно:

$$\bar{\nu} = \pi \sigma^2 \bar{v} n. \quad (5)$$

Заметим, что в действительности выбранная молекула не движется вдоль прямой линии. Ее траектория – ломаная линия. Однако, за единицу времени, она пройдет то же расстояние $L = \bar{v}$. Величина объема (4) при этом не изменится.

Учтем движение остальных молекул. В формуле (5) будем использовать вместо скорости $\bar{v}$ скорость относительного движения ($\bar{v}_{\text{отн.}}$) выбранной молекулы относительно, в частности, молекулы типа 1:

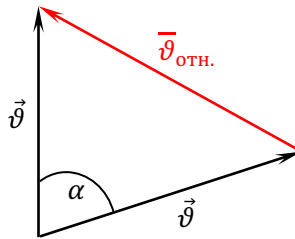


Рис. 3

Найдем $\bar{v}_{\text{отн.}}$, используя теорему косинусов:

$$(\bar{v}_{\text{отн.}})^2 = (\bar{v})^2 + (\bar{v})^2 - 2 \bar{v} \bar{v} \cos \alpha. \quad (6)$$

Угол α изменяется от 0 до 2π . Это означает, что встречающиеся на пути молекулы могут соударяться с выбранной под какими угодно углами α .

Усредним формулу (6):
$$(\bar{v}_{\text{отн.}})^2 = 2(\bar{v})^2, \quad (7)$$

так как $\overline{\cos \alpha} = 0$ при условии, что $0 \leq \alpha \leq 2\pi$.

Тогда среднее квадратичное значение $\bar{v}_{\text{отн.}}$ равно

$$\bar{v}_{\text{отн.}} = \sqrt{2} \bar{v}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5), получим, что **среднее число соударений равно**:

$$\bar{\nu} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{v} n. \quad (9)$$

Используя [число Лошмидта](#), оценим среднее число соударений для молекул азота (N_2) при нормальных условиях. Имеем что $\bar{\nu} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ (миллиард соударений в секунду).

Рассчитаем среднюю длину свободного пробега молекул ($\bar{\lambda}$).

Длиной свободного пробега называется расстояние между двумя последовательными соударениями. (Рис. 4).

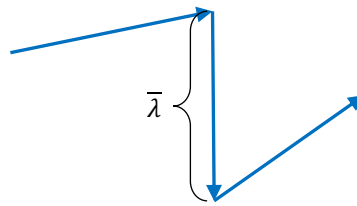


Рис. 4

Видно, что после каждого соударения длина пробега изменяется. По этой причине расчеты можно проводить только для среднего значения $\bar{\lambda}$.

За единицу времени молекула пролетает расстояние, равное $\vec{v}$ (скорости). При этом испытывает $\bar{\nu}$ соударений. Тогда средняя длина свободного пробега будет равна:

$$\bar{\lambda} = \frac{\vec{v}}{\bar{\nu}}. \quad (10)$$

С учетом формулы (9) запишем:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}. \quad (11)$$

Оценим $\bar{\lambda}$ для нормальных условий. Произведя аналогичные расчеты, получим, что длина свободного пробега равна приблизительно $\frac{1}{10}$ микрона, т.е.:

$$\bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ м.}$$

Заметим, что уменьшая концентрацию молекул в процессе откачки, увеличиваем тем самым длину свободного пробега. Если длина свободного пробега окажется соизмеримой с размерами емкости, то такое состояние называется **техническим**

вакуумом: $\bar{\lambda} \sim D$.

В случае технического вакуума молекула пролетает от одной стенки емкости до другой практически без соударений.

Раздел 3. Явления переноса.

§1. Теплопроводность.

Теплопроводность – это один из видов теплопередачи. Существует 3 способа теплопередачи:

1. Теплопроводность.
2. Конвекция.
3. Лучеиспускание.

Теплопроводность – это передача тепла за счет взаимодействия между молекулами.

В частности, в идеальном газе кинетическая энергия (тепло) от быстрых молекул к медленным передается за счет соударений между молекулами. А именно, быстрая молекула при ударе с медленной передает ей часть своей кинетической энергии.

В твердых телах атомы тесно связаны друг с другом и колеблются в узлах кристаллической решетки с частотой $\nu \sim 1$ ТГц. (Рис. 1).

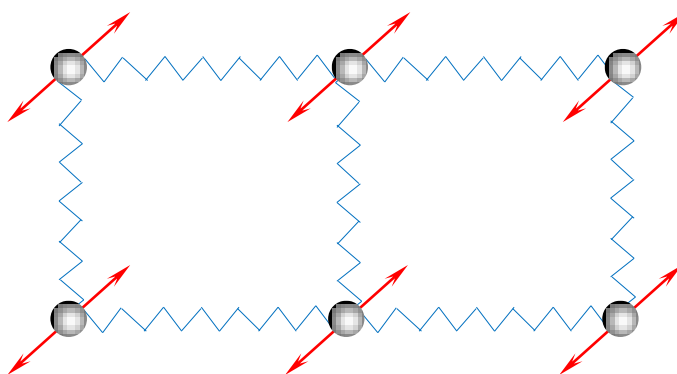


Рис. 1

Химическую связь между атомами в кристаллической решетке можно представить в виде пружинок. Кинетическая (вибрационная) энергия передается от атома к атому за счет этих связей (пружинок). Известно, что металлы очень хорошо проводят тепло, т. е. гораздо лучше диэлектриков. Это объясняется тем, что в металлах имеется т. н. свободный электронный газ (свободные электроны). Эти электроны и переносят дополнительно много кинетической энергии.

Конвекция – это перенос тепла по средствам механического перемещения отдельных слоев жидкости или газа. В частности, холодные и теплые океанические течения; ветер,

обусловленный перемещением горячих и холодных слоев воздуха и т. д. Все это – наглядные примеры передачи тепла за счет конвекции.

Лучеиспускание – это передача энергии за счет электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение поглощается веществом, повышая кинетическую энергию атомов, из которых данное вещество состоит. В частности, за счет солнечных лучей нагревается земная атмосфера.

Фурье, анализируя опытные данные, получил, что количество теплоты, передаваемое через площадку ΔS за время Δt , определяется по формуле:

$$Q = \kappa \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1)$$

Здесь площадка ΔS перпендикулярна оси Ox .

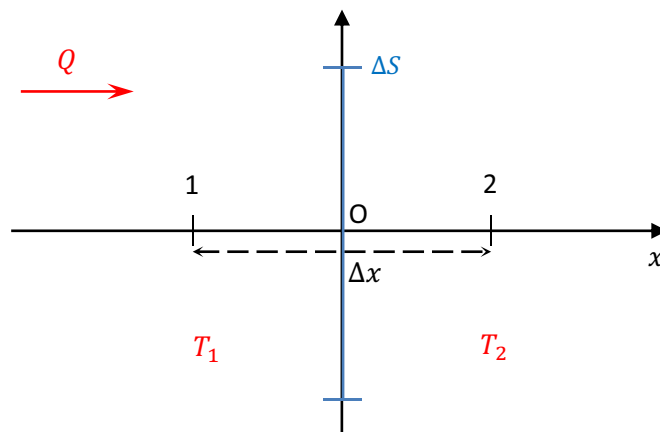


Рис. 2

Выясним физический смысл величин в формуле Фурье:

$\frac{dT}{dx}$ – **градиент температуры** – определяет перепад температуры на единицу длины вдоль оси Ox . Если температура уменьшается линейно, то

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_1 - T_2}{\Delta x},$$

где Δx - это расстояние между точками 1 и 2. (Рис 2).

Если градиент с течением времени не изменяется, то такая теплопроводность называется стационарной.

κ – коэффициент теплопроводности. Характеризует теплопроводящие свойства конкретного материала.

Коэффициент теплопроводности (κ) численно равен количеству теплоты, передаваемой через единичную площадку за единицу времени при единичном градиенте температуры.

Приведем значения κ для некоторых материалов:

Материал	Коэффициент теплопроводности (Вт/м * К)
Медь	~380
Сталь	~ 80
Бетон	~ 3
Кирпич	~ 2
Снег	~ 1,5
Лед	~ 1,0
Воздух	~ 0,03
Дерево	~ 1,0
Стекло	~ 1,8
Алмаз	2400

Из таблицы видно, что строительные материалы (бетон, кирпич, дерево) являются хорошими теплоизоляторами. Металлы – хорошие проводники тепла. Алмаз – исключение, т. к. обладает исключительно высокой твердостью. Снег – хороший теплоизолятор, т. к. обладает пористостью. Внутри пор находится воздух. Все пористые материалы – хорошие теплоизоляторы.

Рассчитаем [коэффициент теплопроводности идеального газа](#). Будем полагать, что в процессе хаотического движения $1/3$ от общего числа молекул перемещается вдоль оси Ox , другая $1/3$ часть - вдоль оси Oy , и последняя $1/3$ часть – вдоль оси Oz . В положительном направлении x перемещается $1/6$ часть молекул. (Рис. 3).

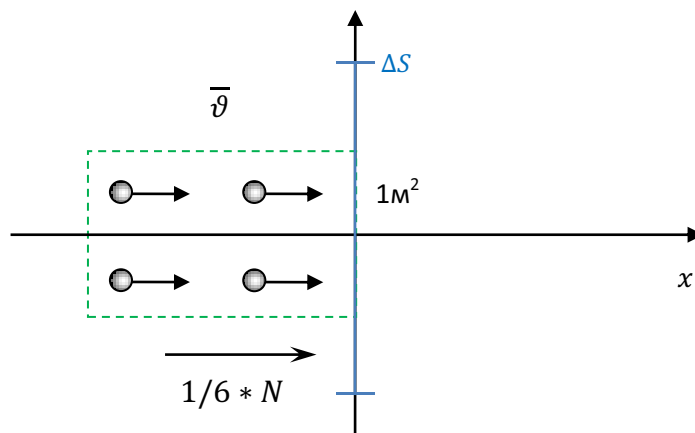


Рис. 3

Найдем число молекул, которые перемещаются через единичную площадку $\Delta S_0 = 1 \text{ м}^2$ за единицу времени $\Delta t = 1 \text{ с}$. Допустим, что [средняя арифметическая скорость молекул](#) равна $\bar{v}$. Выделим мысленно только те молекулы, которые перемещаются в положительном направлении Ox , Рассмотрим объем в виде прямоугольного параллелепипеда длиной $\bar{v}$. (Рис. 3).

Ограничимся рассмотрением только молекул, летящих в положительном направлении Ox . Будем полагать, что данные молекулы не сталкиваются друг с другом. Это т. н. модель бесстолкновительного движения. Можно сделать вывод, что единичную площадку 1 м^2 пересекут молекулы, находящиеся внутри выделенного объема и имеющие скорость, направленную в положительном направлении Ox . Допустим, что концентрация молекул – n . Тогда число молекул внутри данного объема, летящих вдоль положительного направления Ox , будет равно:

$$N_1 = n\bar{v}\Delta S_0 \frac{1}{6}. \quad (2)$$

Другими словами, N_1 – число молекул, пересекающих площадку 1 м^2 за 1с слева направо.

$$N_1 = \frac{1}{6}n\bar{v}. \quad (3)$$

В обратном направлении выбранную площадку за 1с пересекает такое же число молекул:

$$N_2 = \frac{1}{6}n\bar{v}. \quad (4)$$

Отметим, что формулы (3) и (4) применимы только для указанной выше модели движения без столкновений.

В связи с вышесказанным отношением по обе стороны площадки ΔS расстояния OB и OA равны средней длине свободного пробега.

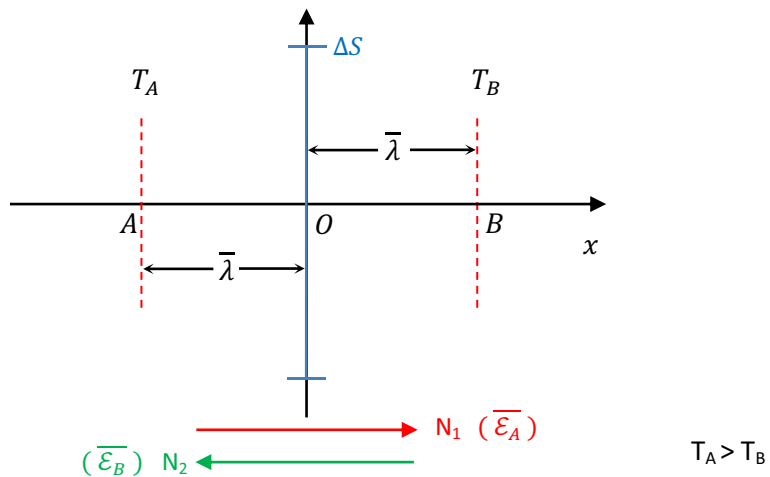


Рис. 4

Только внутри выбранной окрестности AB применимы формулы (3) и (4), т. к. на расстоянии $\bar{\lambda}$ молекула летит без столкновений. (Рис. 4).

Известно, что теплопроводность – это передача кинетической энергии в процессе соударений молекул. Допустим, что температура в точке A – T_A , в точке B – T_B . Будем полагать, что газ одноатомный. Тогда средняя кинетическая энергия молекул на расстоянии OA от площадки равна:

$$\overline{\varepsilon_A} = \frac{3}{2} kT_A. \quad (5)$$

На расстоянии OB :

$$\overline{\varepsilon_A} = \frac{3}{2} kT_B. \quad (6)$$

Имеем, что в положительном направлении Ox передается больше кинетической энергии, чем в обратном направлении.

Найдем количество теплоты Q_1 передаваемое за единицу времени через единичную площадку вдоль Ox в положительном направлении:

$$Q_1 = N_1 \overline{\varepsilon_A}. \quad (7)$$

Подставив (3) и (5) в (7), получим:

$$Q_1 = \frac{1}{6} n \overline{\vartheta} \frac{3}{2} kT_A. \quad (8)$$

В обратном направлении:

$$Q_2 = \frac{1}{6} n \overline{\vartheta} \frac{3}{2} kT_B. \quad (9)$$

При этом

$$Q_1 > Q_2.$$

С учетом, что $Q_1 > Q_2$, найдем результирующий поток тепла Q_0 :

$$Q_0 = Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6} n \overline{\vartheta} \frac{3}{2} k(T_A - T_B). \quad (10)$$

Найдем разность температур $T_A - T_B$, воспользовавшись понятием [градиента](#).

$\frac{dT}{dx}$ – перепад температуры на единицу длины вдоль Ox .

Тогда

$$T_A - T_B = \frac{dT}{dx} AB = \frac{dT}{dx} 2\overline{\lambda}. \quad (11)$$

Подставим (11) в (10):

$$Q_0 = \frac{1}{6} n \overline{\vartheta} \frac{3}{2} k 2\overline{\lambda} \frac{dT}{dx}. \quad (12)$$

Обобщим полученный результат на произвольную площадку ΔS и на произвольное время Δt :

$$Q = Q_0 \Delta S \Delta t. \quad (13)$$

Подставим (12) в (13):

$$Q = \frac{1}{6} n \overline{\vartheta} \frac{3}{2} k 2\overline{\lambda} \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (14)$$

Отметим, что формула (14) выражает количество передаваемой теплоты теоретически. Сравним с [законом Фурье](#):

$$Q = \kappa \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1)$$

Формула (1) (закон Фурье) получена при использовании опытных данных.

Сопоставим результаты теории (14) и опыта (1). Из сопоставления следует, что

$$\kappa = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} \frac{3}{2} k 2 \bar{\lambda} . \quad (15)$$

Преобразуем (15), воспользовавшись понятием плотности:

$$\rho = m_0 n . \quad (16)$$

А также используем дополнительно удельную теплоемкость одноатомного газа при постоянном объеме:

$$C_V^0 = \frac{3}{2} \frac{R}{\mu} . \quad (17)$$

Здесь $k = \frac{R}{N_A} . \quad (18)$

Перепишем (15) с учетом (16), (17) и (18):

$$\kappa = \frac{1}{6} \frac{\rho}{m_0} \bar{\vartheta} \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} 2 \bar{\lambda} .$$

В полученной формуле $(N_A m_0)$ - это [молярная масса](#) (μ), а $\left(\frac{3}{2} \frac{R}{\mu}\right)$ - это C_V^0 .

Тогда **коэффициент теплопроводности идеального газа** имеет вид:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{\vartheta} \bar{\lambda} C_V^0 , \quad (19)$$

где [средняя арифметическая скорость](#) равна

$$\bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} . \quad (20)$$

§2. Вязкость (внутреннее трение).

Рассмотрим течение газа внутри трубы вдоль оси y . (рис. 1).

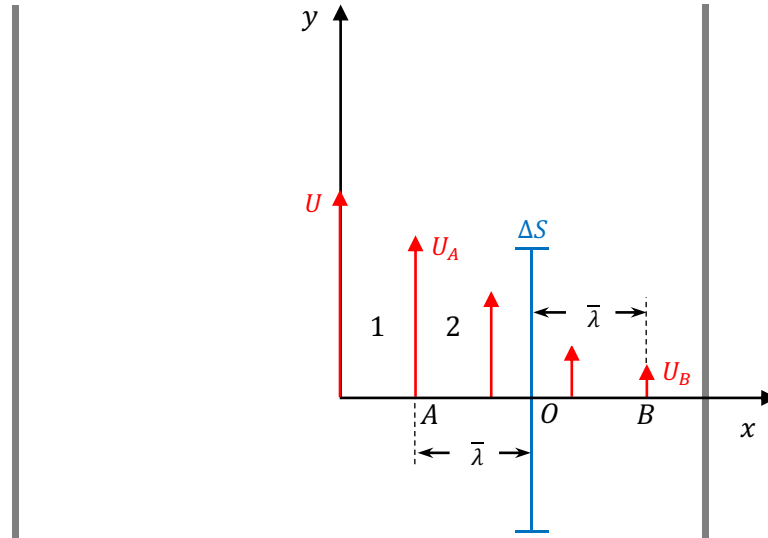


Рис. 1

Скорость течения газа U распределена следующим образом: максимальная скорость течения наблюдается в центре цилиндра, а минимальная – возле стенки. Данное распределение скоростей $U(x)$ обусловлено вязкостью газа. Иначе говоря, т. н. внутренним трением между отдельными слоями газа. Аналогичная ситуация наблюдается и в жидкостях.

Выясним механизм трения между отдельными слоями газа. (Рис. 1).

Воспользуемся [первым основным положением МКТ](#) (полная хаотичность движения молекул).

Молекулы газа движутся со [средней скоростью](#) теплового движения:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (1)$$

При течении газа, молекулы газа одновременно дрейфуют вдоль оси Oy со скоростью $U(y)$, которая существенно меньше скорости теплового движения $\bar{v}$. В частности, для течения природного газа при комнатной температуре имеем, что

$$\bar{v} \approx 500 \text{ м/с},$$

$$\bar{U} \approx 1 \text{ м/с}.$$

Т.е.
$$\bar{U} \ll \bar{v}.$$

Вывод: молекулы газа участвуют одновременно в двух движениях – хаотическом тепловом со средней скоростью ≈ 500 м/с и в направленном механическом перемещении со средней скоростью ≈ 1 м/с (дрейф).

В процессе хаотического движения молекулы переходят из одного слоя в другой. В частности, из более быстрого слоя (1) в более медленный слой (2) и наоборот. При таком переходе молекулы из быстрого слоя (1) уносят определенный импульс, обусловленный дрейфом. При этом молекулы, которые приходят в слой (1) из слоя (2), приносят меньший импульс. Таким образом происходит уменьшение количества движения слоя (1). Аналогично уменьшается количество движения слоя (2) за счет слоя (3) и т. д. Если убрать внешнее давление, обуславливающее течение газа, то дрейф прекратиться. В этом и состоит **механизм вязкости или внутреннего трения**.

Рассчитаем коэффициент вязкости идеального газа.

Перпендикулярно оси Ox выделим площадку ΔS . (Рис. 1). Дополнительно воспользуемся опытным результатом, полученным Ньютоном.

Сила внутреннего трения пропорциональна градиенту скорости дрейфа, а так же площади соприкасающихся слоев:

$$\vec{F} = \eta \frac{dU}{dx} \Delta S. \quad (2)$$

Коэффициент η – это **коэффициент вязкости (или просто динамическая вязкость)**.

Воспользуемся дополнительно вторым законом Ньютона:

$$\frac{\Delta \vec{K}}{\Delta t} = \vec{F}. \quad (3)$$

А именно, изменение количества движения равно импульсу силы.

Подставив (3) в (2), получим в скалярном виде:

$$\Delta K = \eta \frac{dU}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (4)$$

Выясним **физический смысл η** .

Динамическая вязкость численно равна количеству движения, передаваемого через единичную площадку за единицу времени при единичном градиенте скорости течения газа. Единица измерения (Па*с).

Далее воспользуемся методикой предыдущего параграфа. А именно, запишем формулы для числа частиц, пересекающих единичную площадку за единицу времени в заданном направлении:

$$N_1 = \frac{1}{6} n \bar{v}, \quad (5)$$

$$N_2 = \frac{1}{6} n \bar{v}. \quad (6)$$

Молекулы, пересекающие площадку слева направо, переносят импульс:

$$K_A = m_0 U_A . \quad (7)$$

В обратном направлении: $K_B = m_0 U_B , \quad (8)$

где U_A и U_B – скорости дрейфа молекул на расстояниях OA и OB от площадки ΔS . (Рис. 1).

Таким образом, суммарный перенос количества движения через единичную площадку за единицу времени запишется в виде:

$$K_1 = N_1 K_A = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 U_A . \quad (9)$$

И в обратном направлении: $K_2 = N_2 K_B = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 U_B . \quad (10)$

Результирующий перенос количества движения равен:

$$\Delta K_0 = K_1 - K_2 = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 (U_A - U_B) . \quad (11)$$

Обобщим результат (11) на произвольную площадку ΔS и произвольное время Δt :

$$\Delta K = \Delta K_0 \Delta S \Delta t . \quad (12)$$

Дополнительно найдем, что $U_A - U_B = \frac{dU}{dx} 2\bar{\lambda} . \quad (13)$

где расстояние $AB = 2\bar{\lambda} .$

Подставим (11) и (12) в (13): $\Delta K = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 2\bar{\lambda} \frac{dU}{dx} \Delta S \Delta t . \quad (14)$

Из сопоставления (4) и (14) следует, что множитель $\frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 2\bar{\lambda}$ представляет собой **динамическую вязкость η** .

Имеем, что $\eta = \frac{1}{6} n \bar{\vartheta} m_0 2\bar{\lambda} = |m_0 n = \rho| = \frac{1}{3} \rho \bar{\vartheta} \bar{\lambda} ,$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\vartheta} \bar{\lambda} . \quad (15)$$

§3. Диффузия.

Диффузией называется явление переноса массы вещества. Различают самодиффузию и взаимодиффузию.

Самодиффузия – это перенос массы для физически однородного вещества при наличии градиента плотности данного вещества.

Взаимодиффузия – это взаимопроникновение различных веществ.

В 1855 году немецкий физик Адольф Фик сформулировал и экспериментально подтвердил **закон молекулярного переноса массы**: количество молекул, переносимых через площадку ΔS за время Δt определяется по формуле:

$$\Delta N = D \frac{dn}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1)$$

где $\frac{dn}{dx}$ – это градиент концентрации, D - коэффициент диффузии.

Умножая (1) справа и слева на массу одной молекулы m_0 получим **закон Фика для переносимой массы**:

$$\Delta M = D \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (2)$$

Выведем коэффициент диффузии для идеального газа, используя методику предыдущих разделов.

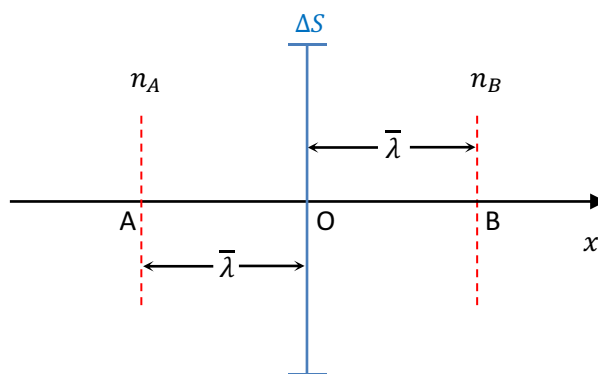


Рис. 1

Допустим, что концентрация в точке A – n_A , в точке B – n_B . Согласно предыдущему параграфу, число молекул, которые переходят площадку ΔS слева направо, равно:

$$N_1 = \frac{1}{6} n_A \bar{v}. \quad (3)$$

И в обратном направлении: $N_2 = \frac{1}{6} n_B \bar{\vartheta}.$ (4)

В нашем случае $N_1 > N_2.$

Результирующий поток вещества равен:

$$\Delta N_0 = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} (n_A - n_B) \bar{\vartheta}. \quad (5)$$

Найдем разность концентраций, воспользовавшись понятием [градиента](#):

$$n_A - n_B = \frac{dn}{dx} 2\bar{\lambda}. \quad (6)$$

Обобщим (5) на произвольную площадку и произвольное время:

$$\Delta N = \Delta N_0 \Delta S \Delta t. \quad (7)$$

Окончательно имеем, что $\Delta N = \frac{1}{6} \bar{\vartheta} 2\bar{\lambda} \frac{dn}{dx} \Delta S \Delta t.$ (8)

Сопоставляя (8) с [законом Фика](#) (1), получим:

$$D = \frac{1}{6} \bar{\vartheta} 2\bar{\lambda}. \quad (9)$$

Окончательно **коэффициент самодиффузии** равен:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\vartheta} \bar{\lambda}. \quad (10)$$

Раздел 4. Введение в термодинамику.

Термодинамика – это наука о законах сохранения и взаимопревращения различных видов энергии.

§1. Термодинамическая система. Состояние равновесия. Квазистатический процесс.

Термодинамической системой называется система макроскопических тел, которые взаимодействуют как между собой, так и с окружающей средой.

Замкнутой системой называется термодинамическая система, которая имеет постоянную энергию и постоянное число частиц, т.е.

$$\begin{cases} E = \text{const}, \\ N = \text{const}. \end{cases} \quad (1)$$

Введем понятие **состояния равновесия**.

Физически однородная термодинамическая система находится в равновесии, если давление и температура во всех точках данной системы одинаковы, т.е.:

$$\begin{cases} P = \text{const}, \\ T = \text{const}. \end{cases} \quad (2)$$

Введем понятие процесса.

Процессом называется переход системы из одного состояния в другое. (Рис. 1).

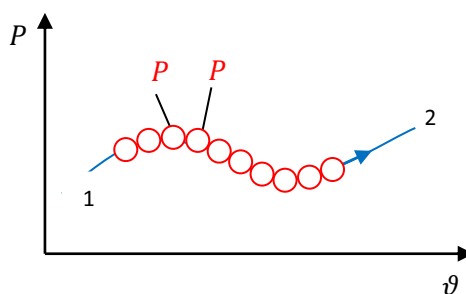


Рис. 1

Различают равновесные и неравновесные процессы.

Процесс называется равновесным, если каждое состояние при переходе из состояния 1 в состояние 2 можно рассматривать, как равновесное. Такой процесс является заведомо идеальным. (Рис. 1).

Неравновесным называется такой процесс, для которого каждое состояние является неравновесным. Неравновесными являются все процессы в природе. Они отличаются друг от друга степенью близости к равновесному процессу.

Рассмотрим 2 процесса (а и б), представляющих собой передачу тепла от тела с температурой T_1 телу с температурой T_2 :

$$\begin{array}{lcl} & T_1 & T_2 \\ \text{а) } & 200,1^\circ\text{C} & \longrightarrow 200^\circ\text{C} \\ \text{б) } & 200,1^\circ\text{C} & \longrightarrow 2^\circ\text{C} \end{array}$$

В данном случае процесс (а) является более близким к равновесному, чем процесс (б), т. к. в случае процесса (а) температура распределена более равномерно, чем в случае процесса (б).

Рассмотрим квазистатический процесс.

Введем понятие релаксации.

Релаксация – это процесс возвращения системы в равновесное состояние.

Время релаксации (τ) – это время возвращения системы в равновесное состояние.

Квазистатическим называется такой процесс, время протекания которого существенно больше времени релаксации системы. А именно:

$$t \gg \tau.$$

При данном процессе система всякий раз (например, при поглощении тепла) успевает прийти в состояние равновесия. Квазистатический процесс является наиболее близким к равновесному. И все рассмотренные процессы в равновесной термодинамике, строго говоря, являются квазистатическими.

§2. Полные и неполные дифференциалы.

1) Дифференциал dF называется полным, если

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1. \quad (1)$$

Здесь F – некоторый функционал, т. е.:

$$F = F[y(x), x].$$

Пример:

$$F = xy, \quad (2)$$

где

$$y = y(x).$$

Имеем, что

$$dF = ydx + xdy. \quad (3)$$

Докажем, что этот дифференциал (3) является полным.

Рассмотрим произвольную функцию $y(x)$:

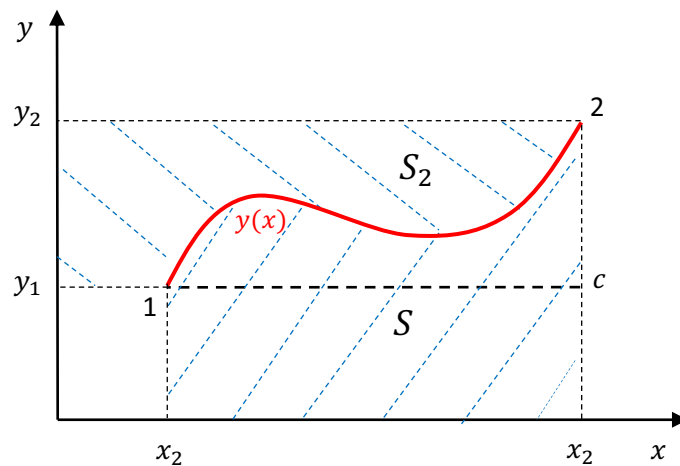


Рис. 1

Имеем, что
$$\int_1^2 dF = \int_{x_1}^{x_2} ydx + \int_{y_1}^{y_2} xdy = I_1 + I_2 = S,$$

где S – площадь зарисованной фигуры.

Площадь данной фигуры равна:

$$S = (y_2 - y_1)x_2 + (x_2 - x_1)y_1 = x_2y_2 - x_1y_1 = |F = xy| = F_2 - F_1.$$

Мы получили, что (3) – это полный дифференциал.

2) Дифференциал δF является неполным, если:

$$\int_1^2 \delta F \neq F_2 - F_1. \quad (4)$$

Пример: $\delta F = ydx. \quad (5)$

Дифференциал ydx называется неполным, так как он представляет собой часть полного $ydx + xdy$.

Имеем, что $\int_1^2 \delta F = \int_{x_1}^{x_2} ydx = S_1, \quad (6)$

где S_1 – площадь над кривой $y(x)$. (Рис. 1).

При этом $S_1 < S$.

Имеем, что дифференциал ydx является неполным.

§3. Внутренняя энергия.

Внутренней энергией называется энергия, обусловленная движением и взаимодействием между собой частиц, входящих в систему.

В качестве примера можно взять идеальный газ. Его внутренняя энергия – это кинетическая энергия входящих в систему молекул:

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (1)$$

Кинетическая энергия (ε_i) каждой молекулы нам не известна. Мы знаем только среднюю кинетическую энергию одной молекулы. В связи с этим постулируется, что **внутренняя энергия равна произведению числа молекул (N) и среднего значения кинетической энергии одной молекулы ($\bar{\varepsilon}$)**:

$$U = N\bar{\varepsilon}. \quad (2)$$

Воспользуемся основным уравнением МКТ:

$$PV = \frac{2}{3} N\bar{\varepsilon}. \quad (3)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – это средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

По этой причине, произведение $N\bar{\varepsilon}$ выражает внутреннюю энергию одноатомного газа.

$$N\bar{\varepsilon} = U. \quad (4)$$

Или
$$U = \frac{3}{2} PV. \quad (5)$$

Формула (5) справедлива только для одноатомного газа.

Допустим, что система переходит из одного состояния в другое. (Рис. 1):

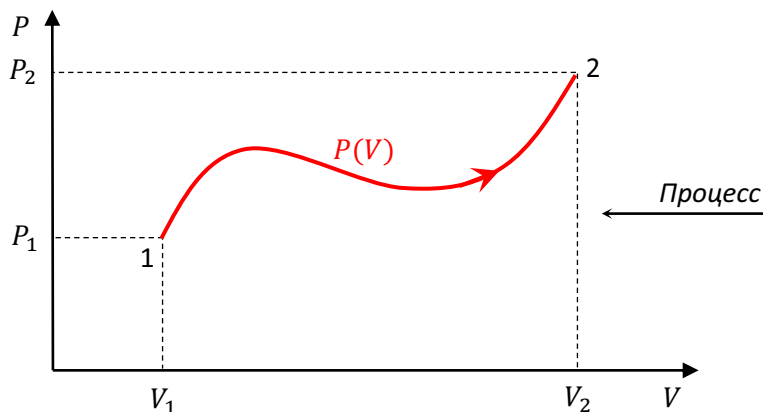


Рис. 1

Найдем изменение внутренней энергии при переходе из состояния (1) в состояние (2).
Имеем, что

$$U_1 = \frac{3}{2} P_1 V_1, \quad (6)$$

$$U_2 = \frac{3}{2} P_2 V_2. \quad (7)$$

Тогда **изменение внутренней энергии** будет равно:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1). \quad (8)$$

Делаем вывод, что изменение внутренней энергии зависит только от начальных и конечных координат (состояний) и вовсе не зависит от вида процесса $P(V)$.

По этой причине внутренняя энергия называется **функцией состояния или термодинамическим потенциалом**.

Продифференцируем (5): $dU = \frac{3}{2} (PdV + VdP).$ (9)

Сравним с формулой (3) из предыдущего параграфа:

$$dF = ydx + xdy. \quad (3^*)$$

Нами доказано, что дифференциал (3^*) является полным. Сопоставляя (9) и (3^*) , видим, что дифференциал (9) является полным.

Физически это означает, что **дифференциал от функции состояния всегда является полным**.

§4. Количество теплоты. Работа.

Рассмотрим две взаимодействующие [термодинамические системы](#). Различают два вида взаимодействия:

- 1) Тепловое.
- 2) Адиабатическое.

Тепловое взаимодействие.

Возьмем теплоизолирующую подставку с двумя системами в виде металлических шаров с различными температурами T_1 и T_2 . (Рис. 1).

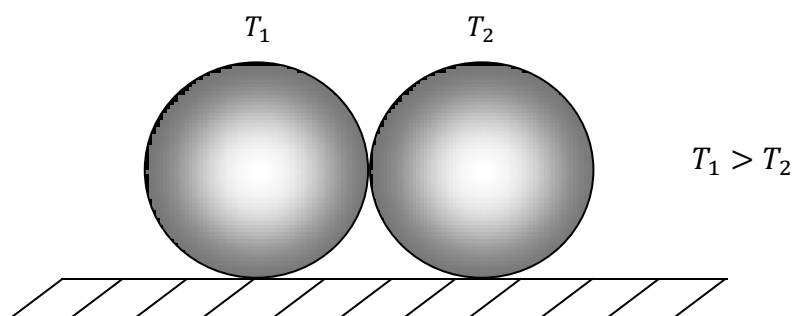


Рис. 1

Тепловое взаимодействие означает передачу тепла от нагретого тела к холодному. А именно, кинетическая энергия атомов нагретого шара переходит в кинетическую энергию атомов холодного. По истечении [времени релаксации](#) установится конечная температура θ .

Энергия, которая передается от одной системы к другой при тепловом взаимодействии, называется **количеством теплоты**.

Рассчитаем количество теплоты, которое отдает первое тело:

$$Q_1 = C_1 m_1 (T_1 - \theta), \quad (1)$$

где C_1 - это [удельная теплоемкость](#) первой системы, m_1 - это масса первой системы,

$C_1 m_1$ - это теплоемкость всей системы.

Вторая система получит количество теплоты, равное:

$$Q_2 = C_2 m_2 (\theta - T_2). \quad (2)$$

Согласно закону сохранения энергии:

$$Q_1 = Q_2. \quad (3)$$

Уравнение (3) – **это уравнение теплового баланса**.

Подставив (1) и (2) в (3) получим:

$$C_1 m_1 (T_1 - \theta) = C_2 m_2 (\theta - T_2).$$

Окончательно имеем:
$$\theta = \frac{C_1 m_1 T_1 + C_2 m_2 T_2}{C_1 m_1 + C_2 m_2}. \quad (4)$$

Адиабатическое взаимодействие.

Адиабатическое взаимодействие – это взаимодействие, протекающее без теплообмена.

Проведем опыт.

Рассмотрим теплоизолированный цилиндр с невесомым поршнем, под которым находится газ при температуре T_1 . (Рис. 2 а).

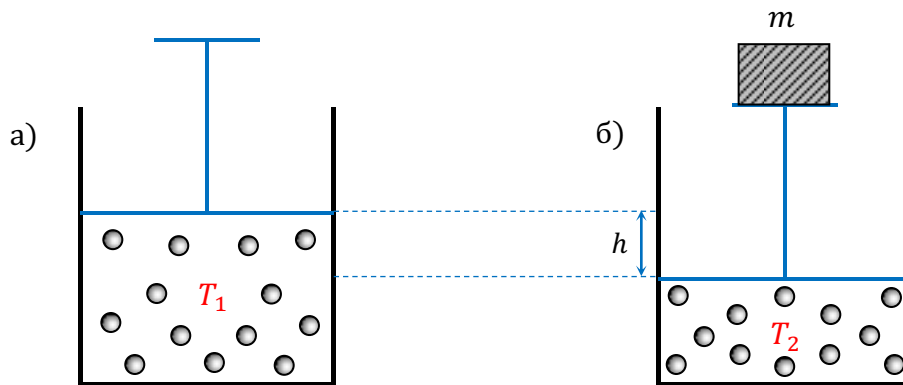


Рис. 2

Выделим взаимодействующие системы: груз массой m и газ. (Рис. 2 б). Помещаем груз на поршень. Груз опустится на расстояние h . Потенциальная энергия груза при этом уменьшилась на величину:

$$\Delta E_p = mgh. \quad (5)$$

Температура газа увеличилась:

$$T_2 > T_1.$$

Изменение внутренней энергии газа равно:

$$\Delta U = C(T_2 - T_1),$$

или

$$\Delta E_p = \Delta U. \quad (6)$$

Таким образом, потенциальная энергия груза перешла во [внутреннюю энергию](#) газа. Обратим внимание, что этот [процесс](#) протекал без всякого теплообмена.

Энергия, которая переходит от одной системы к другой при [адиабатическом взаимодействии](#), называется **работой** (A).

В нашем случае $A = mgh$. (7)

В механике работа определяется как произведение силы F на перемещение h . При этом первое определение работы не противоречит второму, так как речь идет об одной и той же физической величине. При этом более глубокое определение – это определение при помощи понятия энергии, которая передается от одной системы к другой.

Рассчитаем элементарную работу [идеального газа](#).

Рассмотрим поршень и цилиндр, в котором находится газ. (Рис. 3).

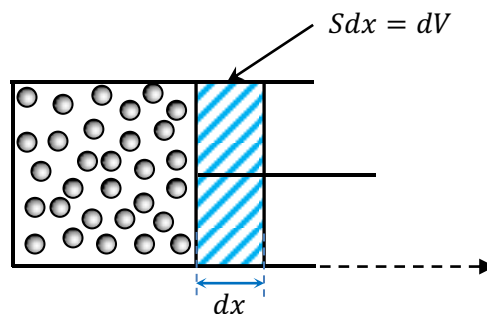


Рис. 3

Допустим, что газ, расширяясь, переместил поршень на расстояние dx . Найдем элементарную работу δA . Согласно определению

$$\delta A = F dx,$$

где F – это сила, с которой газ действует на поршень. Она равна произведению давления P на площадь S поршня:

$$\delta A = F dx = PS dx = PdV.$$

Таким образом: $\delta A = PdV$. (8)

Сопоставим (8) [с формулой \(5\)](#) из параграфа 2. ([Полные и неполные дифференциалы](#)):

$$\delta F = y dx. \quad (5^*)$$

Нами было показано, что дифференциал (5*) является неполным. Сопоставление (8) и (5) дает, что **элементарная работа δA является неполным дифференциалом**.

Выясним, какая физика связана с неполнотой дифференциала δA . Для этого рассмотрим произвольный [процесс](#) $P(V)$. (Рис. 4).

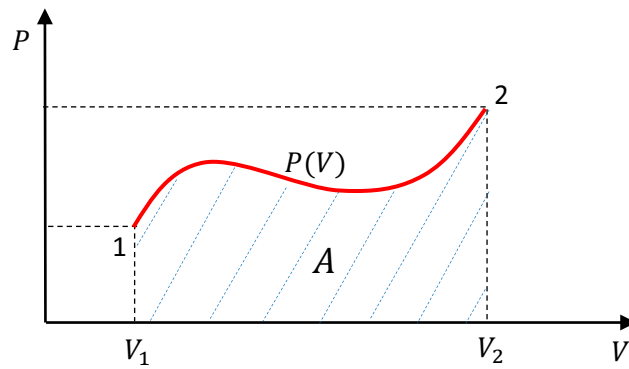


Рис. 4

Вычислим полную работу:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (9)$$

Величина работы A равна площади заштрихованной фигуры.

Таким образом, величина работы зависит от вида процесса $P(V)$. По этой причине работа называется функцией процесса.

Неполный дифференциал δA отражает тот факт, что **работа является функцией процесса**.

§5. Первый закон термодинамики.

Первый закон термодинамики по существу является обобщением закона сохранения энергии. Отметим, что до середины 19 века в физике господствовала так называемая **теория теплорода**. Под теплородом подразумевалась некая невесомая жидкость, которая переливается от нагретых тел к холодным. Единицей измерения являлась калория. Так объяснялась передача тепла от нагретых тел к холодным.

Вместе с тем, были проведены опыты, результаты которых нельзя было объяснить в рамках теории теплорода. Речь идет, в первую очередь, об опытах Майера и Джоуля.

Рассмотрим, в частности, опыт Джоуля:

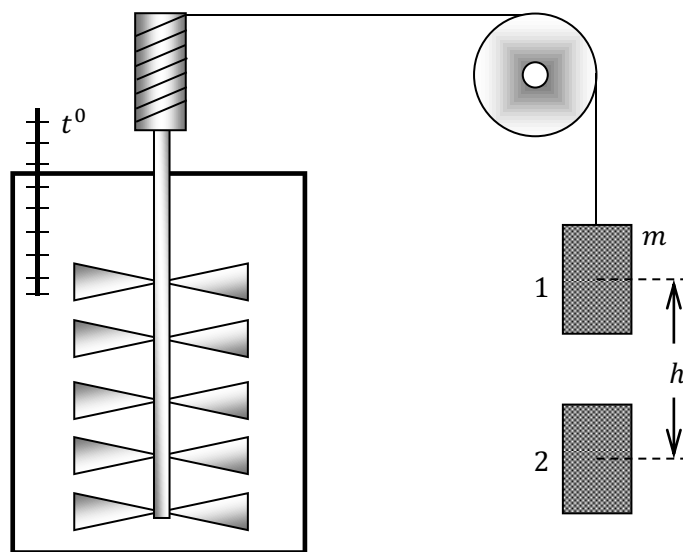


Рис. 1

Теплоизолированный калориметр содержит воду, температура которой фиксируется термометром. Внутри размещены лопасти, которые могут вращаться. При помощи коловорота груз опускается из положения 1 в положение 2, приводя в движение лопасти мешалки. (Рис. 1). При опускании груза термометр фиксирует увеличение температуры воды в калориметре. Согласно [теории теплорода](#) его увеличение внутри калориметра равно:

$$Q = Cm(t_2 - t_1). \quad (1)$$

Однако калориметр надежно изолирован от окружающей среды. Это означает, что приток невесомой жидкости (теплорода) исключен.

Имеем, что результаты опыта нельзя объяснить в рамках теории теплорода. Выходом из этой ситуации было бы создание новой теории.

Так была создана **механическая теория теплоты**. Согласно данной теории никакого теплорода не существует. Теплоту следует рассматривать как кинетическую энергию частиц, входящих в данную систему.

Объясним [опыт Джоуля](#) при помощи механической теории теплоты.

При опускании груза его потенциальная энергия уменьшилась на величину mgh :

$$\Delta E_p = mgh. \quad (2)$$

Согласно закону сохранения энергии посредством лопастей потенциальная энергия груза (2) передается молекулам жидкости. Это приводит к увеличению ее внутренней энергии ΔU .

Таким образом, мы имеем [адиабатическое взаимодействие](#) между жидкостью и грузом. Данный опыт послужил своего рода началом при формировании понятия энергии, а следовательно, и закона сохранения энергии:

$$\Delta U = \Delta E_p. \quad (3)$$

Из уравнения (3) Джоуль получил т. н. **механический эквивалент теплоты**. Правильнее сказать теплорода:

$$1 \text{ кал} = 4,186 \text{ Дж}. \quad (4)$$

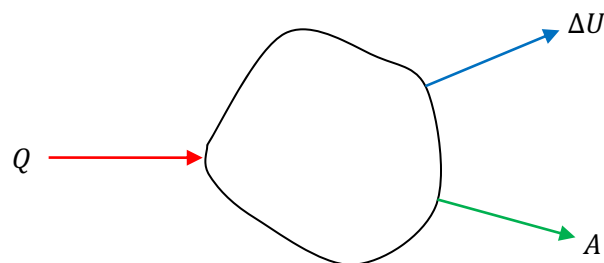
Соотношение (4) – механический эквивалент теплоты (теплорода).

Гельмгольц на основе анализа [опытов Майера и Джоуля](#) сформулировал первый закон термодинамики в виде **закона сохранения энергии**:

Количество энергии Q , подведенное к системе, идет на увеличение внутренней энергии ΔU , а так же на выполнение определенной работы A :

$$Q = \Delta U + A. \quad (5)$$

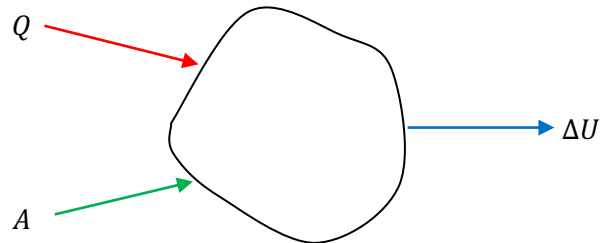
Представим (5) в виде диаграммы:



Из диаграммы следует, что все слагаемые в формуле (5) имеют одинаковую физическую сущность. А именно, Q , ΔU и A представляют собой энергию.

Рассмотрим отдельный случай, когда работа совершается над системой. Если внешние силы совершают над системой работу, то, согласно определению работы, система получает при этом энергию, равную A . (см. [опыт Джоуля](#)).

Диаграмма будет выглядеть следующим образом:



Тогда [закон сохранения энергии](#) запишем в следующем виде:

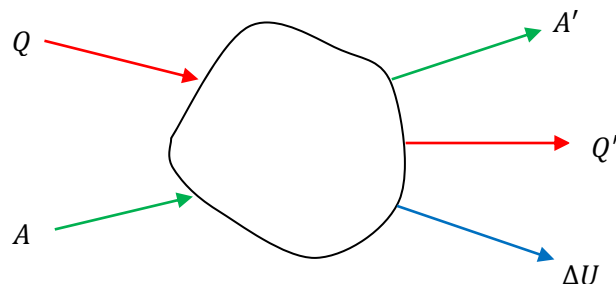
$$Q + A = \Delta U, \quad (6)$$

или

$$Q = \Delta U - A. \quad (7)$$

Имеем, если работа совершается над системой, то в законе сохранения (7) берем ее со знаком $(-)$.

Рассмотрим наиболее общий случай:



Закон сохранения энергии запишется в виде:

$$Q + A = A' + Q' + \Delta U. \quad (8)$$

Выражение (8) – это первый закон термодинамики в наиболее общем виде. Запишем (5) в дифференциальном виде:

$$dU + \delta A = \delta Q. \quad (9)$$

δQ – [неполный дифференциал](#), т.к. сумма полного dU и неполного δA дифференциалов является неполным дифференциалом.

Окончательно имеем, что

U - функция состояния.

A - функция процесса.

Q - функция процесса.

Заметим при этом, что количество теплоты Q и [работа](#) A имеет смысл только при наличии взаимодействий между системами.

§6. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера.

Теплоемкостью системы называется отношение количества теплоты, сообщенной системе, к изменению температуры данной системы:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры, то формулу (1) можно записать в виде:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (2)$$

Видно, если $\Delta T = 1\text{K}$, то $Q = C$.

Физический смысл теплоемкости:

Теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить системе, чтобы увеличить ее температуру на 1K .

Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельной теплоемкостью называют теплоемкость вещества в расчете на единицу массы.

Удельную теплоемкость обозначим символом C^0 .

Получим, что

$$C^0 = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m \Delta T}. \quad (3)$$

Молярной теплоемкостью называется теплоемкость вещества в расчете на 1 моль.

Обозначая молярную теплоемкость символом C_m , имеем

$$C_m = \frac{C}{\nu} = \frac{Q}{\nu \Delta T}. \quad (4)$$

Разделим (3) на (4):

$$\frac{C^0}{C_m} = \frac{\nu}{m} = \frac{\frac{m}{\mu}}{m} = \frac{1}{\mu}.$$

Отсюда получаем соотношение между молярной и удельной теплоемкостями:

$$C_m = C^0 \mu. \quad (5)$$

Вычислим теплоемкость идеального газа.

Заметим, что теплоемкость зависит от условий подвода теплоты к системе.

А именно, теплоемкость зависит от разогрева системы, т. к. сама величина Q является функцией процесса.

Рассмотрим два процесса разогрева: изохорический и изобарический.

1. Изохорический ($V = const$).

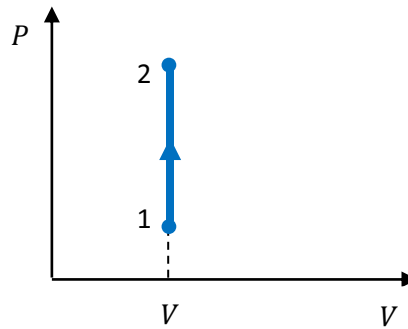


Рис. 1

Воспользуемся первым законом термодинамики в дифференциальном виде:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (6)$$

Ранее мы получили, что $\delta A = PdV$. (7)

Тогда в случае $V = const$ имеем, что

$$A = 0. \quad (8)$$

Тогда закон сохранения энергии выглядит следующим образом:

$$\delta A = dU,$$

или $Q = \Delta U$. (9)

Из формулы (9) видно, что вся подводимая теплота идет только на увеличение внутренней энергии системы. В качестве примера можно рассмотреть баллон с газом, нагреваемый за счет солнечной энергии. В этом случае давление газа возрастает, а объем остается неизменным. При этом никакая работа газом не совершается.

Согласно определению теплоемкость при $V = const$ будет равна:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}.$$

Или $C_V = \frac{dU}{dT}$. (10)

Запишем (10) в виде $dU = C_V dT$.

Полагая, что теплоемкость C_V является постоянной, после интегрирования получим:

$$U = C_V T + const. \quad (11)$$

Используя начальные условия ($T = 0$, $U = 0$), получим, что $const = 0$.

Окончательно имеем: $U = C_V T$. (12)

Из формулы (12) видно, что внутренняя энергия [идеального газа](#) равна произведению [теплоемкости](#) на [абсолютную температуру](#). Формула (12) выражает **закон Джоуля**.

2. [Изобарический](#) ($P = const$).

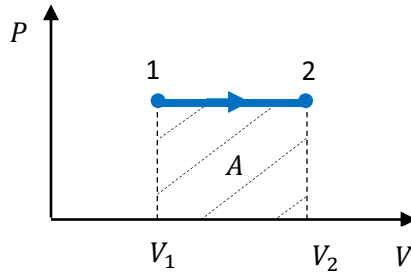


Рис. 2

Воспользуемся формулой для элементарной работы идеального газа:

$$\delta A = PdV.$$

Интегрируя при $P = const$, получим, что полная работа равна

$$A = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1). \quad (13)$$

Из Рис. 2. видно, что A - это площадь заштрихованного прямоугольника. Таким образом, при изобарическом разогреве газ совершает работу.

Далее запишем [первый закон термодинамики в дифференциальном виде](#):

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (14)$$

По определению (1) [теплоемкость](#) при постоянном [давлении](#) равна:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dU + PdV}{dT} \right)_P = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}. \quad (15)$$

Дополнительно воспользуемся [уравнением Менделеева-Клапейрона](#):

$$PV = \nu RT.$$

Дифференцируя его по температуре при $P = const$ получим:

$$P \frac{dV}{dT} = \nu R. \quad (16)$$

Запишем (15) с учетом (16):

$$C_P = C_V + \nu R. \quad (17)$$

Мы получили **уравнение Майера**. Оно связывает C_P и C_V .

Из (7) следует неравенство:

$$C_P > C_V. \quad (18)$$

Видно, что при изобарическом нагревании системы на $1K$ необходимо затратить больше теплоты, чем при изохорическом.

Причина неравенства (18) состоит в том, что при изобарическом нагревании часть подводимой теплоты дополнительно используется на совершение работы $A = P(V_2 - V_1)$:

$$Q = \Delta U + P(V_2 - V_1).$$

Запишем уравнение Майера для 1 моля газа:

$$C_{mP} = C_{mV} + R. \quad (19)$$

C_{mP} и C_{mV} – это молярные теплоемкости, R – это универсальная газовая постоянная.

Из (19) следует физический смысл R .

А именно, **физический смысл универсальной газовой постоянной** состоит в том, что универсальная газовая постоянная численно равна работе, которую совершает изобарически 1 моль идеального газа, нагреваясь при этом на $1K$.

§7. Классическая теория теплоемкости.

Классическая теория теплоемкости основана на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Под **числом степеней свободы** следует понимать число независимых координат, необходимых для фиксации данной системы в пространстве.

В качестве примера рассмотрим **одноатомный газ** ($n = 1$). В частности He, Ar, Ne .

Рассмотрим одноатомную молекулу в декартовой системе координат. (Рис. 1):

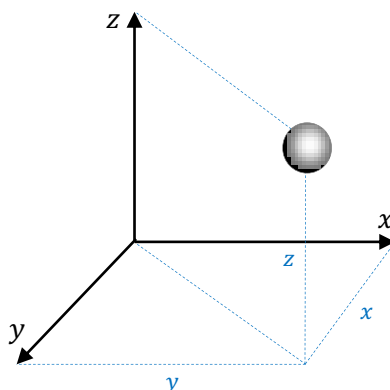


Рис. 1

Видно, что для фиксации данной молекулы необходимы три декартовы координаты (x, y, z) . При этом понятие «свобода» означает, что молекула может поступательно перемещаться только вдоль оси x , вдоль оси y и вдоль оси z . Это означает, что молекулы одноатомного газа имеют три степени свободы: $i = i_n = 3$.

Далее рассмотрим **двухатомный газ** ($n = 2$). В частности H_2, N_2, O_2 . (Рис. 2):

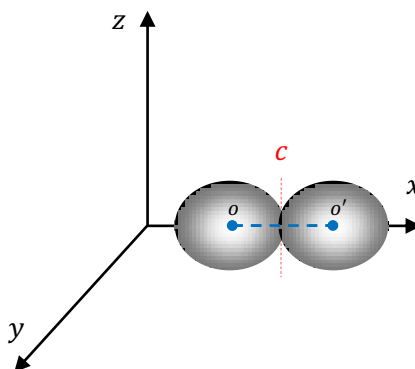


Рис. 2

Два атома молекулы соединены ковалентной химической связью. Данную молекулу можно представить в виде гантели. Центр масс находится в точке c . Для фиксации центра масс необходимы три координаты (x, y, z) . Это означает, что двухатомная молекула вместе с центром масс может совершать поступательное движение вдоль осей x , y и z . Другими словами, на поступательное движение приходится три степени свободы. Дополнительно молекула может совершать вращательное движение при покоем центре масс. Совместим центр масс c с началом координат. (Рис. 3). Видно, что для полной фиксации в пространстве необходимо дополнительное знание двух углов θ и φ . Следовательно, двухатомная молекула имеет еще 2 степени свободы, связанные с вращательным движением.

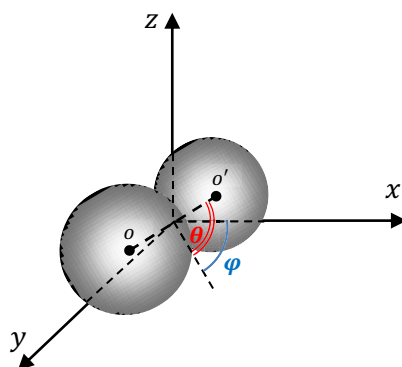


Рис. 3

Рассмотрим вращение относительно оси OO' , проходящей вдоль линии химической связи. (Рис. 2). Возбудить такое вращение в процессе теплового движения маловероятно. Данная степень свободы является «замороженной». Таким образом, на вращательное движение приходится две степени свободы. (Рис. 4).

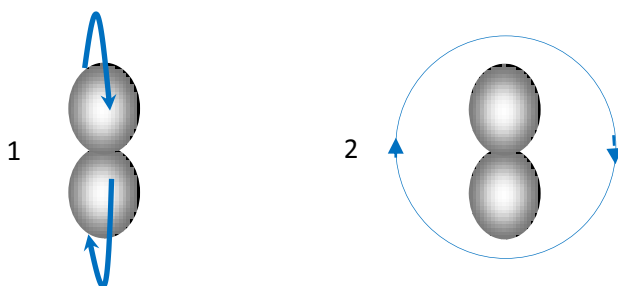


Рис. 4

Окончательно имеем, что полное число степеней свободы молекулы двухатомного газа равно 5.

$$i = i_n + i_{вр} = 5.$$

Рассмотрим случай **многоатомного газа** ($n \geq 3$). В частности CH_4, NH_3, H_2O и т. д. (Рис. 5).

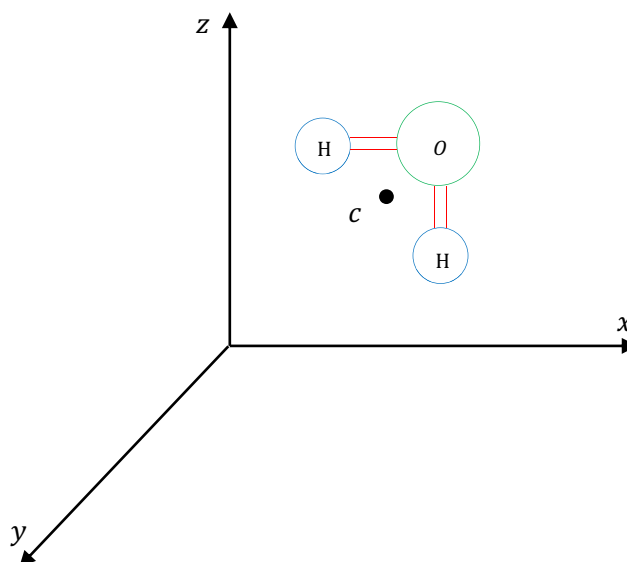


Рис. 5

Согласно вышесказанному на поступательное движение приходится 3 степени свободы. При этом для полной фиксации в пространстве многоатомной молекулы необходимы еще три угла. Это означает, что на вращательное движение приходится 3 степени свободы.

Имеем, что

$$i_n = 3,$$

$$i_{вр} = 3,$$

$$i = i_n + i_{вр} = 6.$$

Исключением, в частности, является молекула углекислого газа (CO_2). (Рис. 6). Это связано со строением данной молекулы:

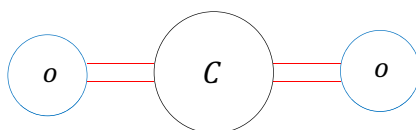


Рис. 6

Геометрически она представляет собой гантель. Следовательно, для молекулы CO_2 $i = 5$.

Сформулируем теорему о равнораспределении:

Теорема о равнораспределении (Максвелла-Больцмана) энергии по степеням свободы утверждает, что на каждую степень свободы приходится одинаковая порция энергии (ϵ_0).

Найдем данную порцию энергии. Воспользуемся ранее полученной формулой для средней кинетической энергии одноатомной молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} kT. \quad (1)$$

С другой стороны, величину данной энергии можно вычислить согласно теореме о распределении:

$$\bar{\varepsilon} = i \varepsilon_0, \quad (2)$$

где i - это число степеней свободы.

Для одноатомной молекулы число степеней свободы равно трем:

$$i = 3. \quad (3)$$

Тогда
$$\bar{\varepsilon} = 3 \varepsilon_0. \quad (4)$$

Приравнивая (1) и (4), получим:

$$\frac{2}{3} kT = 3 \varepsilon_0. \quad (5)$$

Отсюда следует, что порция энергии ε_0 для идеального газа равна:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} kT. \quad (6)$$

Используя (2) и (6), рассчитаем среднюю кинетическую энергию молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT. \quad (7)$$

При этом внутренняя энергия 1 моля газа равна:

$$U_m = N_A \bar{\varepsilon}. \quad (8)$$

Или
$$U_m = \frac{i}{2} k N_A T = \frac{i}{2} RT. \quad (9)$$

Для произвольной массы газа

$$U = \nu U_m = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT.$$

Окончательно получим, что внутренняя энергия идеального газа равна:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (10)$$

Воспользуемся формулой для расчета теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (11)$$

Получим, что
$$C_V = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R. \quad (12)$$

Формула (12) выражает **теплоемкость при $V = const$ всей системы**.

Для нахождения теплоемкости при постоянном давлении воспользуемся [уравнением Майера](#):

$$C_P = C_V + \nu R. \quad (13)$$

Подставляя (12) в (13), получим, что

$$C_P = \left(\frac{i}{2} + 1\right) \frac{m}{\mu} R. \quad (14)$$

В частности, [молярные теплоемкости](#) C_{mP} и C_{mV} равны соответственно:

$$C_{mV} = \frac{i}{2} R, \quad (15)$$

$$C_{mP} = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R. \quad (16)$$

Имеем, что согласно классической теории молярная теплоемкость [идеального газа](#) зависит только от степеней свободы. Например, для всех двухатомных газов (H_2, N_2, O_2, CO и др.) она одинакова и равна:

$$C_{mV} = 2,5 R. \quad (17)$$

Рассмотрим теплоемкость C_{mV} для водорода в сравнении с опытом.

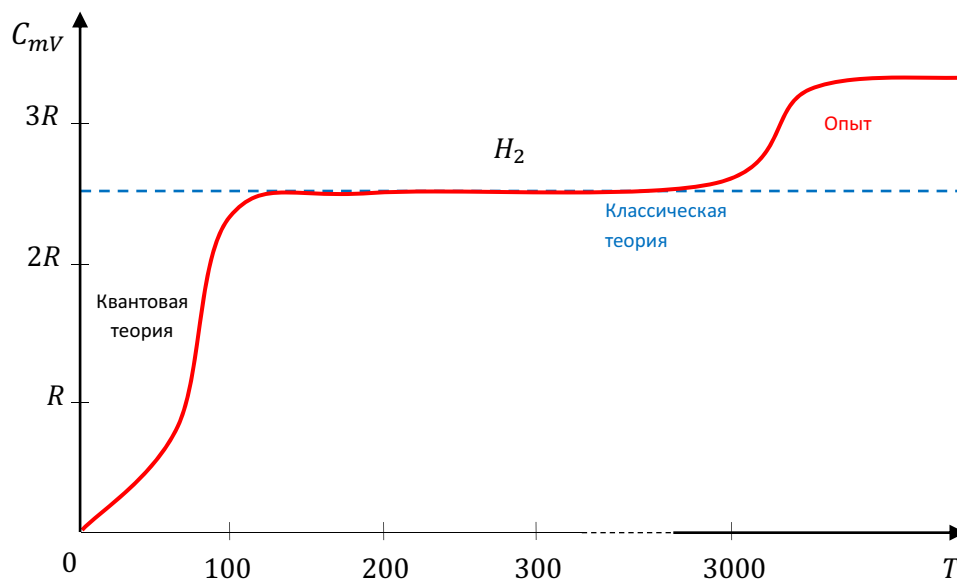


Рис. 7

Полученные теоретические данные существенно расходятся с опытом для низких и высоких температур. Это объясняется тем, что при низких температурах свойства вещества можно описать заведомо квантовой физикой, согласно которой энергия системы квантуется. При высокой температуре ($\sim 3000^\circ$) возбуждаются так называемые колебательные [степени свободы](#). А именно, двухатомная молекула ведет себя как осциллятор. Два атома данной молекулы колеблются навстречу друг другу. (Рис. 8).

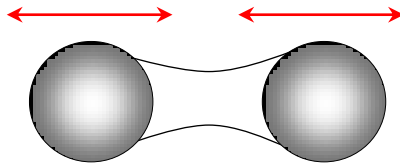


Рис. 8

Таким образом, теплоемкость испытывает скачок, достигая максимального значения **3,5 R**. Появляется дополнительно еще одна степень свободы, так как атомы колеблются вдоль линии химической связи. При этом на данную степень свободы приходится порция энергии ($\mathcal{E}'_0$) в 2 раза больше $\mathcal{E}_0$.

$\mathcal{E}'_0 = kT$, так как дополнительно распределяется потенциальная энергия, обусловленная взаимодействием между атомами.

§8. Применение первого закона термодинамики к различным изопроцессам.

Запишем первый закон термодинамики в дифференциальном виде:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1)$$

Ограничимся рассмотрением идеального газа:

$$\begin{cases} dU = C_V dT, \\ \delta A = P dV. \end{cases} \quad (2)$$

Подставим (2) в (1):

$$\delta Q = C_V dT + P dV. \quad (3)$$

Формулу (3) можно применять к различным изопроцессам идеального газа. Рассмотрим отдельно каждый из них:

1) Изобарический процесс ($P = \text{const}$). (Рис. 1).

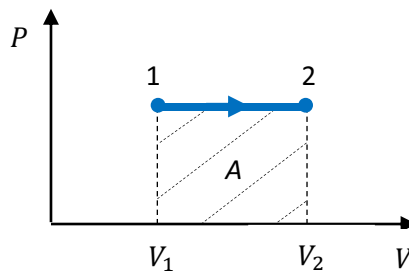


Рис. 1

Для данного процесса применим закон Гей-Люссака:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

Интегрируя выражение (3), при $P = \text{const}$ получим:

$$Q = C_V(T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1), \quad (5)$$

где первое слагаемое – это изменение внутренней энергии ΔU , а второе – это работа (A). Выясним физический смысл каждого слагаемого, используя диаграммный метод. Энергия Q подводится к системе. Часть этой энергии используется на увеличение ΔU , а вторая часть идет на работу A . (Рис. 2).

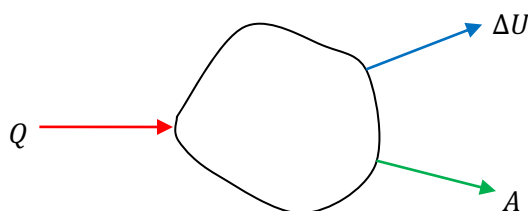


Рис. 2

Таким образом, подведенная теплота идет на совершение работы A и увеличение внутренней энергии ΔU .

Преобразуя (5), получим:

$$Q = C_V T_2 - C_V T_1 + P V_2 - P V_1,$$

где $C_V T_2$ – внутренняя энергия в состоянии (2), $C_V T_1$ – внутренняя энергия в состоянии (1).

С учетом, что $P = P_1 = P_2$ получим:

$$Q = C_V T_2 - C_V T_1 + P V_2 - P V_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1),$$

$$Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1). \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что количество теплоты, сообщенное системе при [изобарическом процессе](#), равно изменению некоторой функции состояния ($U + PV$):

$$H = U + PV. \quad (7)$$

Тогда:

$$Q = H_2 - H_1. \quad (8)$$

Новая функция состояния H – это **энтальпия**. Выясним физический смысл энтальпии:

Изменение энтальпии (ΔH) численно равно количеству теплоты (Q) сообщенной системе изобарически. Ее иногда называют теплосодержанием.

[Первый закон термодинамики](#) для [изобарического процесса](#) можно использовать в следующем упрощенном виде:

$$\delta Q = C_P dT. \quad (9)$$

Интегрируя, получим: $Q = C_P (T_2 - T_1). \quad (10)$

2) [Изохорический процесс](#) ($V = \text{const}$). (Рис. 3).

Здесь выполняется [закон Шарля](#):

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (11)$$

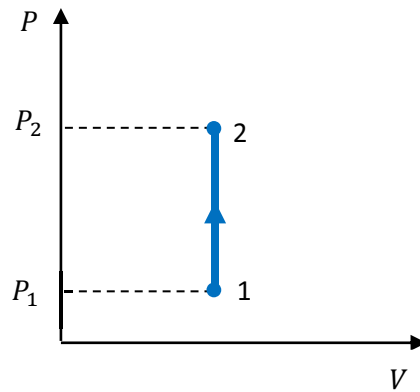


Рис. 3

Воспользуемся [формулой \(3\)](#).

$$\delta Q = C_V dT + P dV.$$

Получим:

$$dV = 0, \text{ т. к. } V = \text{const.}$$

Отсюда следует, что

$$\delta Q = C_V dT, \quad (11)$$

так как работа $A = 0$.

Интегрируя (12) получим:

$$Q = C_V(T_2 - T_1). \quad (13)$$

На диаграмме [закон сохранения энергии](#) выглядит следующим образом:

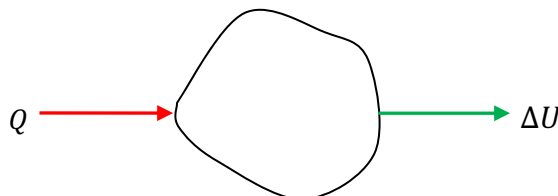


Рис. 4

Таким образом, при [изохорическом процессе](#) вся подводимая теплота идет только на увеличение [внутренней энергии](#) системы. Пример: разогрев газа в баллоне при помощи солнечной энергии.

3) [Изотермический процесс](#) ($T = \text{const}$).

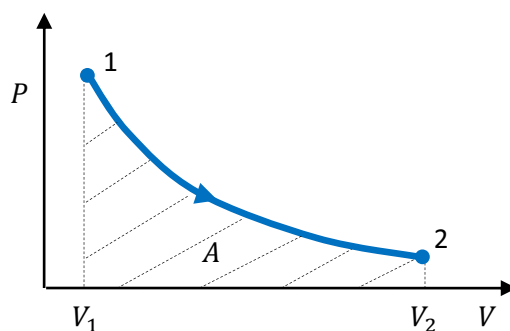


Рис. 5

Для данного процесса применим [закон Бойля-Мариотта](#):

$$PV = \text{const.} \quad (14)$$

Допустим, газ расширяется от V_1 до V_2 . (Рис. 4). Воспользуемся [формулой \(3\)](#) с учетом того, что $T = \text{const.}$ Имеем, что $dT = 0$, а следовательно, внутренняя энергия $U = \text{const.}$

Имеем:
$$\delta Q = PdV. \quad (15)$$

Или
$$\delta Q = \delta A. \quad (16)$$

Интегрируя (16), получим, что $Q = A$. Имеем, что **в случае изотермического процесса вся подводимая теплота идет только на работу**:

$$Q = A. \quad (17)$$

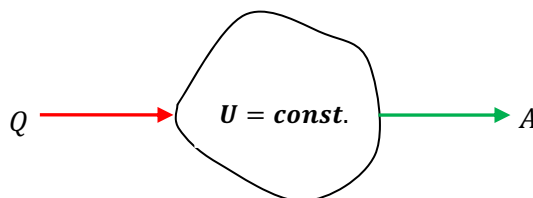


Рис. 6

Вычислим данную работу (A), воспользовавшись формулой (2):

$$\delta A = PdV. \quad (2')$$

Дополнительно воспользуемся [уравнением Менделеева-Клапейрона](#):

$$PV = \nu RT. \quad (18)$$

Или
$$P = \frac{\nu RT}{V}. \quad (19)$$

Подставив (19) в (2'), получим, что полная работа A равна

$$A = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad (20)$$

или

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (21)$$

Заметим, что работа A численно равна площади заштрихованной фигуры на Рис. 5.

Дополнительно рассмотрим процесс изотермического сжатия. (Рис. 7).

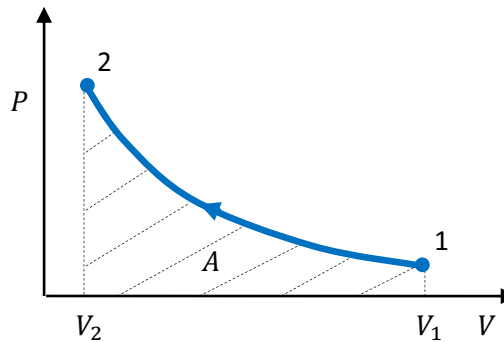


Рис. 7

Отметим, что можно газ сжать только при помощи внешних сил, которые совершают над газом работу A . (Рис. 8).

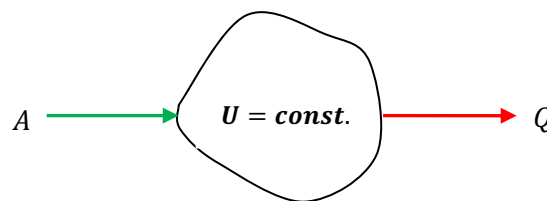


Рис. 8

Здесь следует учитывать, что совершая над системой работу A , внешние силы при этом передают ей энергию, равную A .

Т. к. внутренняя энергия $U = const$, то вся подводимая к системе энергия рассеивается в окружающую среду. В этом случае окружающая среда является своего рода холодильником. Строго говоря, изотермический процесс является идеальным, так как невозможно подвести теплоту, не изменяя температуры системы. Иначе говоря, квазистатический процесс как наиболее близкий к изотермическому должен протекать бесконечно медленно. Теплота при этом должна подводиться маленькими порциями. По этой причине, несмотря на очень большую производительность данного процесса ($Q = A$), реализация на практике его является весьма проблематичной.

4) Адиабатический процесс ($Q = 0$).

Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой, называется **адиабатическим**.

Условие адиабатичности выглядит следующим образом:

$$Q = 0. \quad (22)$$

Рассмотрим 2 варианта:

а) Адиабатическое расширение.

Объем увеличивается: $V_2 > V_1$.

Воспользуемся [формулой \(3\)](#). С учетом (22) [первый закон термодинамики](#) запишется следующим образом:

$$C_V dT + PdV = 0,$$

где $C_V dT$ - это dU , а PdV - это δA . Имеем, что

$$\delta A = -dU.$$

После интегрирования получим, что

$$A = -\Delta U. \quad (23)$$

В данном случае система совершает работу A за счет уменьшения собственной внутренней энергии ΔU . (Рис. 8).

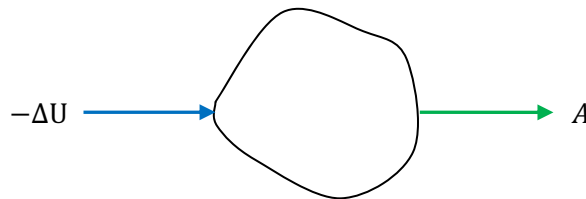


Рис. 8

Формулу (23) можно записать в следующем виде:

$$C_V(T_1 - T_2) = A. \quad (24)$$

Из (24) видно, что [температура](#) газа уменьшается, так как уменьшается при этом [внутренняя энергия](#).

Имеем: $T_2 < T_1$.

Отметим, что данный эффект используется для получения низких температур (вплоть до $1K$), а следовательно, и для сжижения газов.

б) Адиабатическое сжатие.

Объем при этом уменьшается: $V_2 < V_1$.

Газ сжимается под действием внешних сил. Это означает, что работа совершается над газом. Тогда [первый закон термодинамики](#) запишется в следующем виде:

$$\delta Q = dU - \delta A. \quad (25)$$

С учетом (23) получим, что $0 = dU - \delta A$.

Или $\delta A = dU$.

Интегрируя, имеем, что $A = C_V(T_2 - T_1)$. (26)

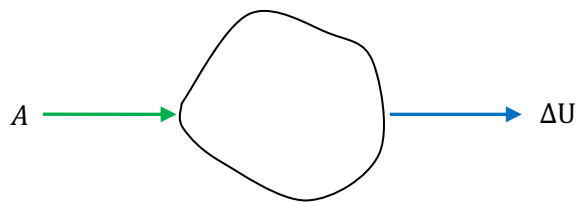


Рис. 9

Таким образом, при адиабатическом сжатии вся подводимая энергия A идет только на увеличение внутренней энергии. (Рис. 9). При этом данный процесс сопровождается увеличением температуры:

$$T_2 > T_1.$$

Этот эффект используется в двигателях внутреннего сгорания. Топливо в цилиндре воспламеняется в конце быстрого сжатия воздуха при помощи внешних сил.

[Адиабатический процесс](#) можно реализовать на практике следующими способами:

1. Поместить систему в теплоизолирующую оболочку, т. е. исключить теплообмен.
2. Процесс должен пробегать настолько быстро, чтобы не успел произойти теплообмен. Это означает, что все адиабатические процессы протекают очень быстро.

В качестве примера адиабатического процесса можно рассматривать звук.

§9. Уравнение Пуассона.

Получим уравнение для [адиабатического процесса](#). Для этого воспользуемся [первым законом термодинамики](#). В общем виде первый закон термодинамики имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1)$$

Условие адиабатичности означает, что:

$$Q = 0. \quad (2)$$

С учетом (2) уравнение (1) имеет вид:

$$dU + \delta A = 0. \quad (3)$$

Воспользуемся наиболее простой системой – [идеальным газом](#). Для такой системы элементарная [внутренняя энергия](#) и [элементарная работа](#) имеют вид:

$$\begin{cases} dU = C_V dT, \\ \delta A = PdV. \end{cases} \quad (4)$$

Подставим (4) в (3):

$$C_V dT + PdV = 0. \quad (5)$$

С математической точки зрения уравнение (5) представляет собой дифференциальное уравнение для переменных T и V .

Дополнительно воспользуемся уравнением [Менделеева – Клапейрона](#):

$$PV = \nu RT. \quad (6)$$

Отсюда

$$P = \frac{\nu RT}{V}. \quad (7)$$

Подставим (7) в (6):

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

или

$$C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} = 0. \quad (8)$$

Воспользуемся [уравнением Майера](#):

$$C_P - C_V = \nu R. \quad (9)$$

Подставив (9) в (8) получим, что

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

Или

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} = 0. \quad (10)$$

Обозначим

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma. \quad (11)$$

Согласно [классической теории теплоемкости](#):

$$\begin{cases} C_P = \left(\frac{i}{2} + i\right) \nu R, \\ C_V = \frac{i}{2} \nu R. \end{cases} \quad (12)$$

С учетом (12), показатель γ равен:

$$\gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что **показатель γ зависит от числа степеней свободы**. Учитывая (13), уравнение (10) запишем в виде:

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

Интегрируя, получим: $\ln T + \ln V^{\gamma-1} = c.$

Известно, что сумма логарифмов – это логарифм произведения:

$$\ln TV^{\gamma-1} = c.$$

Если логарифм – это величина постоянная, то и величина под знаком логарифма тоже является величиной постоянной:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (14)$$

Выражение (14) – это и есть **уравнение Пуассона**, которое описывает [адиабатический процесс](#).

Уравнение (14) можно записать в виде:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (15)$$

Или

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}. \quad (16)$$

Получим уравнение Пуассона в координатах (P, V) . Для этого воспользуемся [объединенным газовым законом](#):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}. \quad (18)$$

Подставим (18) в (16):

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

Упростим полученное выражение:

$$\frac{P_1}{P_2} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

Окончательно имеем:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma. \quad (19)$$

Выражение (19) – это **уравнение Пуассона в координатах (P, V)** .

Запишем (19) в виде: $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$.

Или $PV^\gamma = \text{const.}$ (20)

Здесь γ – это **показатель адиабаты**.

Сопоставим адиабату с изотермой. (Рис. 1):

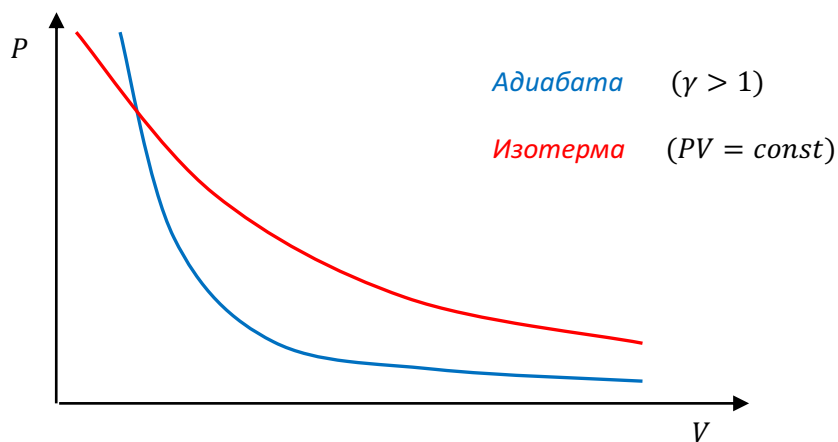


Рис.1

Видно, что давление при адиабатическом расширении падает более резко, чем при изотермическом.

§10. Скорость звука в газе.

Известно, что звук является [адиабатическим процессом](#), так как это очень быстро протекающий процесс. В частности, скорость звука в воздухе определяется по следующей формуле:

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (1)$$

где E – это [модуль Юнга](#), ρ – плотность. При комнатной температуре $V_L = 341$ м/с.

Известно, что в газе распространяются только продольные волны.

Продольной волной называется такая волна, при распространении которой частицы среды колеблются вдоль направления скорости. (Рис. 1).

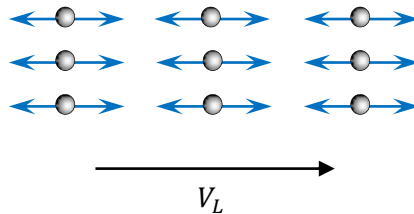


Рис. 1

Выделим объем воздуха в виде прямоугольного параллелепипеда длиной L и площадью поперечного сечения S :

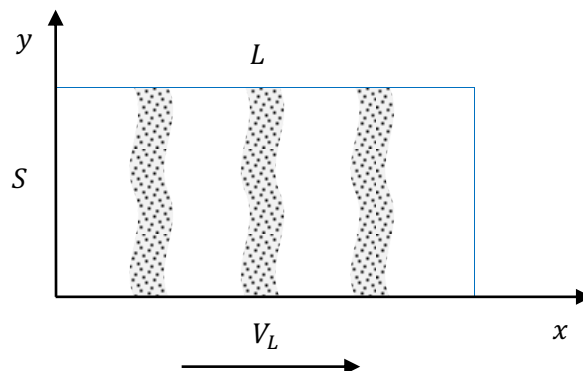


Рис. 2

Сделаем следующий мысленный эксперимент. «Сфотографируем» бегущую продольную волну в воздухе. При этом «увидим» своего рода чередование темных и светлых зон. (Рис.2). Темная зона – это зона повышенной плотности (сжатый воздух). А светлая – зона пониженной плотности (разреженный воздух). Такие зоны формируются при движении мембраны источника звука.

Далее воспользуемся законом Гука в дифференциальном виде:

$$\sigma = -E\varepsilon. \quad (2)$$

Здесь σ – напряжение, ε – относительная деформация, E – [модуль Юнга](#).

В качестве относительной деформации будем рассматривать относительное изменение объема:

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V}, \quad (3)$$

который равен

$$V = SL. \quad (4)$$

Заметим, что речь идет об изменении объема, полученного в расчете на конкретное число частиц, в частности, удельного объема ϑ :

$$\vartheta = \frac{V}{m}. \quad (5)$$

На Рис. 2. зоны повышенного давления (темные полосы) приходят внутрь объема и выходят из него. Следовательно, число частиц внутри данного объема не является постоянным. А это и означает, что удельный объем (ϑ) можно использовать для описания деформации ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} = \frac{\Delta V}{V}. \quad (6)$$

Известно, что [давление](#) и [напряжение](#) имеют одну и ту же единицу измерения (Па). Тогда, используя метод размерностей, в качестве напряжения можно использовать перепад давления между сжатыми и разреженными слоями:

$$\Delta P = \sigma. \quad (7)$$

Подставим (3) и (7) в (2):

$$\Delta P = -E \frac{\Delta V}{V}.$$

Данное выражение выражает **закон Гука**. В дифференциальном виде это выражение запишется следующим образом:

$$dP = -E \frac{dV}{V},$$

Или:

$$-E = V \frac{dP}{dV}. \quad (8)$$

На втором этапе воспользуемся [уравнением Пуассона](#), так как звук рассматриваем как [адиабатический процесс](#):

$$PV^\gamma = const. \quad (9)$$

Продифференцируем его:

$$dPV^\gamma + \gamma V^{\gamma-1} dV P = 0,$$

или

$$dPV^\gamma = -\gamma V^{\gamma-1} dV P = 0.$$

Окончательно имеем:

$$dP = -\gamma \frac{P}{V} dV,$$

или

$$-\gamma P = V \frac{dP}{dV}. \quad (10)$$

Сравнив закон Гука (8) и уравнение Пуассона (10), получим, что **модуль Юнга** равен:

$$E = \gamma P. \quad (11)$$

Тогда скорость продольной волны определяется по формуле:

$$V_L = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}}. \quad (12)$$

Воспользуемся [уравнением Менделеева-Клапейрона](#) в следующем виде:

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

где

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

Отсюда имеем, что

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{\mu}. \quad (13)$$

Подставив (13) в (12) получим, что **скорость продольной волны в газе** определяется по формуле:

$$V_L = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \quad (14)$$

Можно сделать вывод, что скорость звука в газе пропорциональна корню квадратному из [абсолютной температуры](#):

$$V_L \sim \sqrt{T}. \quad (15)$$

§11. Обратимые и необратимые процессы.

Для понятия сути обратимости введем механический аналог [термодинамической системы](#). В частности, рассмотрим математический маятник. Данная система включает в себя нить длиной l и груз массой m . Груз является материальной точкой.

Рассмотрим 2 случая:

1. Пренебрегаем трением в подвесе и сопротивлением воздуха:

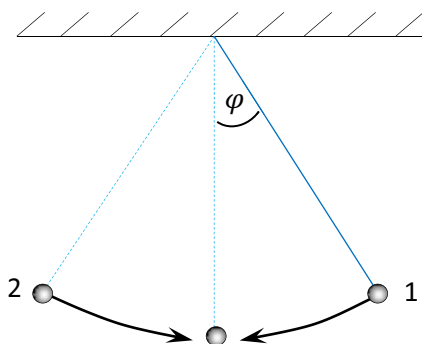


Рис. 1

Период колебания данного маятника равен:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}} \quad \text{для } \varphi \leq 5^\circ. \quad (1)$$

Если отсутствуют в подвесе трение и сопротивление воздуха, то нет и диссипации (рассеивания) механической энергии маятника в окружающую среду. Это означает, что полная энергия маятника будет постоянной:

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

Ситуация выглядит следующим образом:

Маятник всякий раз по истечению времени T , равного периоду, будет постоянно возвращаться в исходное состояние (1). (Рис. 1). Такой [процесс](#) называется обратимым. Заметим, что в окружающей среде не происходит никаких изменений. Отметим, что имеем дело с заведомо идеальным процессом.

Обобщим данное понятие обратимости на [термодинамическую систему](#).

Таким образом, **обратимым называется такой процесс**, при совершении которого в прямом и обратном направлениях система полностью возвращается в исходное состояние.

2. Учитываем трение в подвесе и сопротивление воздуха (реальная ситуация):

Известно, что любой реальный колебательный процесс является затухающим. Это объясняется тем, что механическая энергия маятника идет на совершение работы против сил трения. Другими словами, механическая энергия маятника переходит во внутреннюю энергию окружающей среды (молекулы окружающей среды начинают двигаться быстрее).

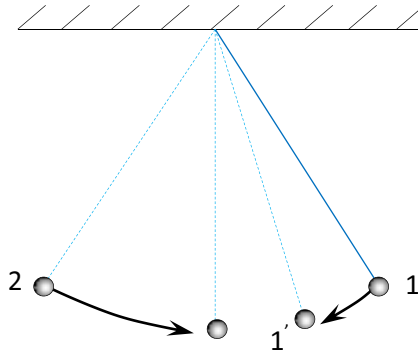


Рис. 2

В этом случае маятник по истечению времени T , равному периоду, не возвращается в исходное состояние (1), а только в промежуточное (1'). Такой [процесс](#) называется необратимым. Таким образом можно сделать вывод, что любой реальный процесс в природе является необратимым.

Обобщим процесс необратимости на термодинамическую систему.

Необратимым называется такой процесс, при совершении которого в прямом и обратном направлениях система не возвращается в исходное состояние. При этом в окружающей среде происходят изменения.

Отметим, что обратимый процесс можно рассматривать, как последовательность равновесных состояний. Тогда необратимый процесс представляет собой последовательность неравновесных состояний. Другими словами, необратимый процесс является [неравновесным процессом](#).

Все реальные процессы отличаются друг от друга степенью необратимости. А именно, они отличаются друг от друга степенью близости к [обратимому процессу](#).

В качестве примера рассмотрим 2 [необратимых процесса](#). Возьмем 2 системы, которые обмениваются теплом. (Рис. 3).

Рассмотрим два варианта:

a) $T_1 = 300,1 \text{ K},$
 $T_2 = 300 \text{ K}.$

b)

$$T_1 = 600 \text{ K},$$

$$T_2 = 300 \text{ K}.$$

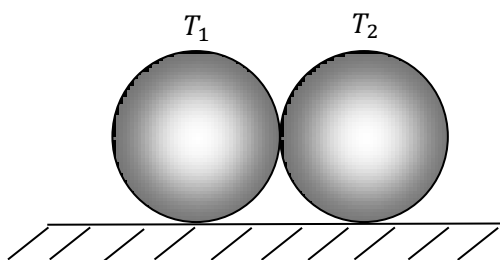


Рис. 3

Легко заметить, что процесс *a* является в большей степени ближе к обратимому, чем процесс *b*.

§12. Тепловые машины.

Тепловая машина – это механизм, который преобразует теплоту в [работу](#).

Рассмотрим принципиальную схему работы любой тепловой машины. Она содержит 3 основных узла:

1. **Нагреватель.**
2. **Рабочее тело.**
3. **Холодильник.**

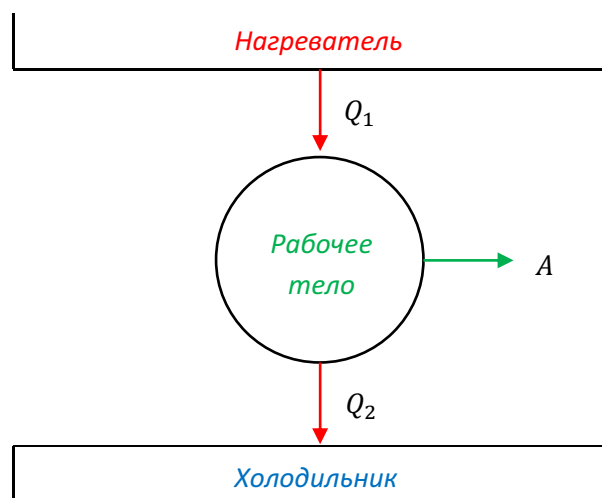


Рис. 1

Нагреватель – это источник энергии (тепла) за счет которого совершается работа.

Например, в двигателе внутреннего сгорания нагреватель работает в тот момент, когда сгорает топливо в цилиндре. Допустим, что во время единичного акта сгорания топлива нагреватель отдает количество теплоты, равное Q_1 .

Рабочее тело – это, как правило, воздух. Он совершает полезную работу, в частности, при перемещении поршня в цилиндре.

Вторую часть полученной энергии Q_2 рабочее тело отдает холодильнику.

Холодильник – это любой теплоприемник. В качестве холодильника выступает окружающая среда.

Примерами тепловых машин являются: паровые турбины, двигатели внутреннего сгорания, турбовинтовые двигатели, реактивные двигатели и т. д.

Запишем [первый закон термодинамики](#) (закон сохранения энергии) для [тепловой машины](#):

$$Q_1 = A + Q_2. \quad (1)$$

Представим данное уравнение при помощи диаграммы:

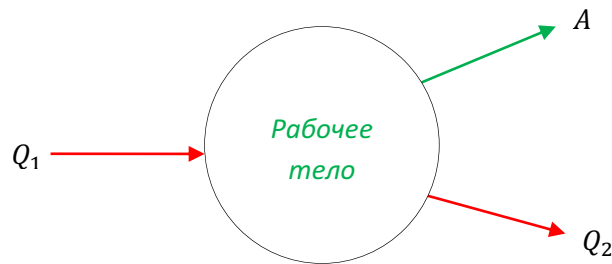


Рис. 2

Имеем, что **полезная работа** равна:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (2)$$

Введем понятие КПД (коэффициента полезного действия), который характеризует эффективность работы тепловой машины.

КПД называется отношение полезной работы (A) к количеству теплоты (Q_1), полученной от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (3)$$

Отметим, что для тепловых машин КПД имеет малое значение. Например, в лучших дизельных двигателях $\eta_d = 0,4$, для карбюраторных двигателей, работающих на бензине, $\eta_k = 0,3$, для паровоза $\eta_{\text{п}} = 0,05$.

Дадим обоснование необходимости наличия холодильника для любой тепловой машины. Известно, что тепловая машина работает по замкнутому циклу. А именно, рабочее тело всякий раз должно возвращаться в исходное состояние. (Рис. 3).

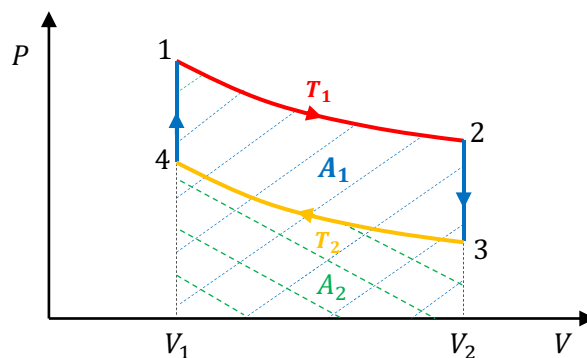


Рис. 3

Допустим, что из состояния 1 в состояние 2 идеальный газ расширяется изотермически, совершая при этом работу A_1 . Возвратиться в исходное состояние 1 можно только при помощи внешних сил. При этом работа внешних сил A_2 должна быть меньше работы A_1 :

$$A_2 < A_1.$$

Это означает, что возвращаться в состояние 1 следует при более низкой температуре, охладив газ до температуры T_2 . Это означает, что на участке $2 \rightarrow 3$ происходит отдача тепла холодильнику.

При этом сжатие на участке $3 \rightarrow 4$ сопровождается дополнительной отдачей тепла холодильнику.

Таким образом, любое возвращение рабочего тела в исходное состояние невозможно без отдачи тепла холодильнику.

§13. Цикл Карно. Теорема Карно.

Французский инженер С. Карно в 1824 году впервые дал научное обоснование работы [тепловых машин](#). Работа С. Карно называлась «О движущей силе огня».

Машина Карно работает следующим образом. (Рис. 1):

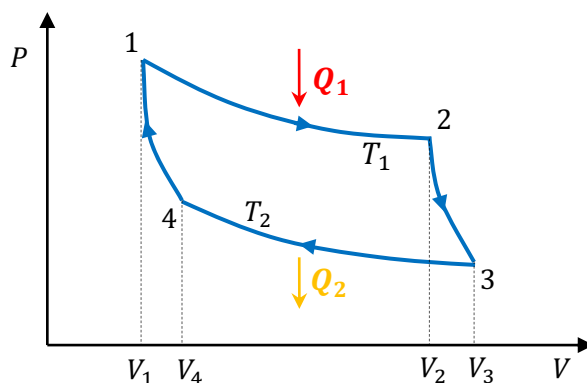


Рис. 1

Цикл содержит 2 изотермы: $1 \rightarrow 2$ (температура T_1) и $3 \rightarrow 4$ (температура T_2), а так же 2 адиабаты: $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$.

Машина Карно – мысленная конструкция. Именно при помощи данной конструкции впервые удалось понять физическую суть работы тепловых машин. В машине Карно [рабочим телом](#) является [идеальный газ](#).

Рассмотрим каждый участок цикла Карно:

- I. **Первый этап:** переход из 1 в 2 (изотермическое расширение от объема V_1 до объема V_2).

Воспользуемся [первым законом термодинамики](#) для [изотермического процесса](#):

$$Q_1 = A_1. \quad (1)$$

При этом работа A_1 вычисляется по формуле:

$$A_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2)$$

A_1 – это площадь фигуры ($V_1 - 1 - 2 - V_2$):

$$A_1 = S_{V_1 * 1 * 2 * V_2}.$$

Отметим, что именно на этом участке работает [нагреватель](#), т. е. газ получает от источника количество теплоты Q_1 .

II. Второй этап: переход из 2 в 3 (адиабатическое расширение).

Работа совершается за счет внутренней энергии газа. Теплообмен отсутствует. Это приводит к охлаждению газа. Температура падает от T_1 до T_2 .

III. Третий этап: переход из 3 в 4 (изотермическое сжатие при температуре T_2):

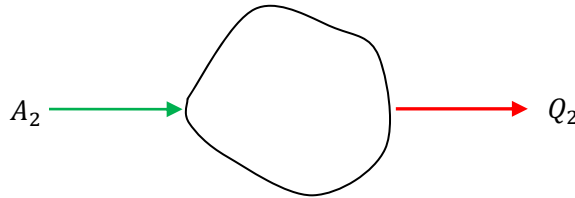


Рис. 2

При изотермическом сжатии работа внешних сил (A_2) переходит в окружающую среду. Это означает, что на этом участке работает холодильник (Q_2). При этом:

$$A_2 = Q_2, \quad (3)$$

$$A_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (4)$$

IV. Четвертый этап: переход из 4 в 1 (адиабатическое сжатие).

Адиабатическое сжатие приводит к увеличению температуры. Температура возрастает от T_1 до T_2 .

Вычислим КПД машины Карно:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (5)$$

Полезная работа равна

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (6)$$

Или

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (7)$$

Формула (7) применима для всех тепловых машин.

В нашем случае:

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

Подставив (4) в (3) получим:

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0. \quad (9)$$

Знак «минус» означает, что тепло Q_2 уходит в окружающую среду. Однако, знак «минус» в формуле (7) уже учтен.

Тогда Q_2 надо взять заведомо положительным:

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} > 0. \quad (10)$$

Имеем, что

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (11)$$

Далее воспользуемся тем, что точки 1, 4 а так же 2, 3 на Рис. 2. связаны уравнением Пуассона, так как лежат на адиабатах.

Воспользуемся [уравнением Пуассона](#) в следующем виде:

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

В точке 1 температура равна T_1 , а объем равен V_1 .

В точке 4 температура равна T_2 , а объем равен V_4 .

Имеем:

$$\begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \\ T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \end{cases} \quad (12)$$

Разделим второе уравнение на первое в системе (12).

Получим, что

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (13)$$

С учетом (13) формула (11) запишется следующим образом:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (14)$$

Отсюда можно сделать вывод, что **КПД машины Карно** зависит только от отношения температуры [нагревателя](#) к температуре [холодильника](#) $\frac{T_1}{T_2}$.

Сформулируем **теоремы Карно**:

1. **КПД машины Карно не зависит от природы рабочего тела** (смотри формулу (14)).
2. **Великая теорема Карно: из всех тепловых машин, работающих между данным нагревателем и холодильником, наибольшим КПД обладает машина Карно.**

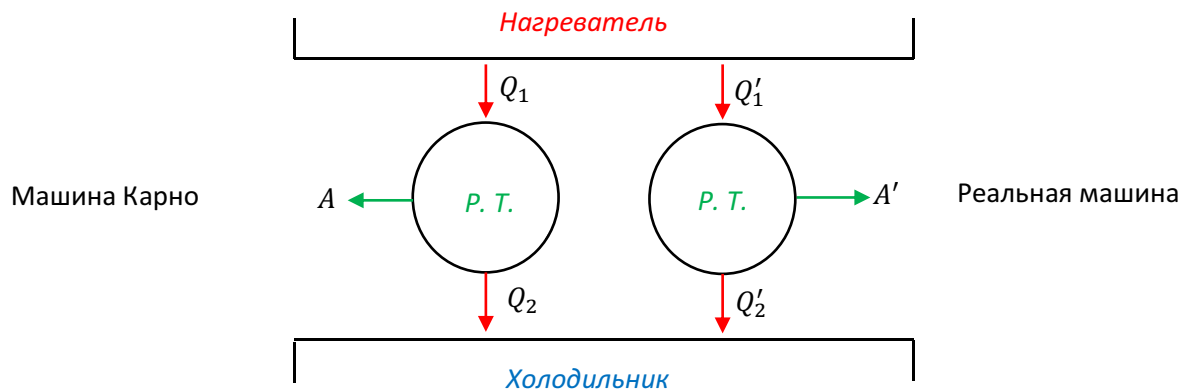


Рис. 3

КПД машины Карно равен:

$$\eta_{\text{к}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (15)$$

КПД реальной машины равен:

$$\eta_{\text{р}} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}. \quad (16)$$

Согласно [второй теореме Карно](#):

$$\eta_{\text{р}} < \eta_{\text{к}}. \quad (17)$$

Из формулы (17) следует, что [КПД](#) любой реальной [тепловой машины](#) имеет **верхнюю границу**, равную:

$$\eta_{\text{к}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (18)$$

Оценим значение верхней границы. Среднегодовая температура окружающей среды $\approx 300 \text{ K}$ ($T_2 \sim 300 \text{ K}$). Топливо сгорает при температуре $\approx 700 \text{ K}$ ($T_1 \sim 700 \text{ K}$). Тогда:

$$\eta_{\text{к}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{4}{7} \sim 0,6.$$

Согласно Карно, к этому значению можно только приблизиться за счет инженерной мысли. Увеличить величину верхнего предела (18) можно за счет увеличения температуры сгорания топлива T_1 .

§14. Холодильные машины.

Известно, что машина Карно является идеальной и обратимой. То есть каждый участок цикла является равновесным, а следовательно, и обратимым. В связи с этим машина Карно может строго работать в обратном направлении. (Рис. 1).

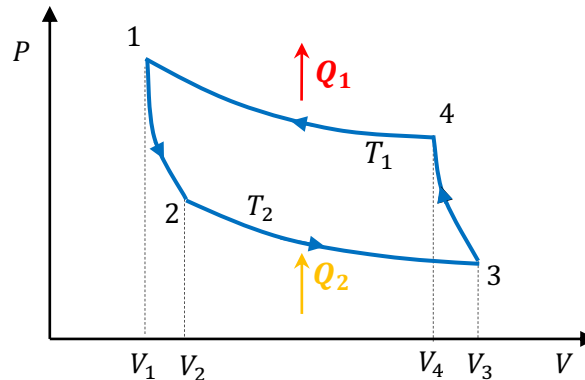


Рис. 1

То есть, на участке 2-3 при изотермическом расширении рабочее тело забирает у холодильника теплоту Q_2 . А на участке 4-1 отдает нагревателю теплоту Q_1 .

Работа внешних сил A_1 это площадь фигуры $V_3 3 4 1 V_1$:

$$A_1 = S_{V_3 3 4 1 V_1}. \quad (1)$$

Работа газа A_2 это площадь фигуры $V_1 V_3 3 2 1$:

$$A_2 = S_{V_1 V_3 3 2 1}. \quad (2)$$

Таким образом, работа внешних сил больше работы газа:

$$A_1 > A_2. \quad (3)$$

Полная работа внешних сил численно равна площади цикла

$$A = S_{1234}. \quad (4)$$

В результате работы такого цикла теплота от холодных тел переходит к нагретым. Такие машины и называются **холодильниками**. При этом работа внешних сил существенно больше работы газа. Другими словами, необходимы существенные затраты энергии внешних сил для работы этой машины.

По такому принципу работают все реальные холодильные установки (бытовые холодильники и рефрижераторы).

Эффективность холодильной установки характеризуется так называемым **холодильным коэффициентом**. Допустим, у холодильника забирают теплоту Q_2 и отдают ее нагревателю Q_1 . Тогда полезная работа внешних сил будет равна:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (5)$$

Допустим, что в качестве внешней силы выступает электрический ток. Тогда полезная работа равна произведению мощности компрессора P и времени работы τ :

$$A = P\tau. \quad (6)$$

Тогда холодильный коэффициент будет равен отношению отданной теплоты Q_2 к [работе](#) A :

$$\lambda = \frac{Q_2}{A}. \quad (7)$$

Из формулы (5) следует, что: $Q_1 = Q_2 + A. \quad (8)$

В бытовых холодильниках Q_1 – это теплота, которую получает воздух, находящийся в помещении. Это означает, что работающий холодильник в помещении является своего рода обогревателем воздуха.

§15. Второй закон термодинамики.

Исторически сложилось так, что первые формулировки второго закона термодинамики были связаны с работой [тепловых машин](#). Отметим, что второй закон термодинамики указывает направление [процессов](#) в макромире. Рассмотрим некоторые из данных формулировок:

1. Теплота не может сама по себе переходить от менее нагретых тел к более нагретым.

Данную формулировку предложил немецкий физик и математик Рудольф Юлиус Эммануэль (Готтлиб) Клаузиус (1822—1888гг.). Слова «сама по себе» имеют принципиально важное значение, так как в [холодильных машинах](#) теплота все-таки переходит от менее нагретых тел к более нагретым, но только при помощи внешних сил (электрический ток).

2. Невозможно реализовать такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы только превращение теплоты в работу ($Q = A$).

Другими словами, это означает, что невозможно построить тепловую машину с [КПД](#) равным 1 ($\eta = 1$). КПД всегда меньше 1 ($\eta < 1$), так как часть тепла [рабочее тело](#) всегда отдает [холодильнику](#).

Данную формулировку предложил немецкий физик Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858—1947 гг.).

3. Невозможно получить механическую работу за счет охлаждения самых холодных из окружающих нас тел.

Данную формулировку предложил английский физик, один из основоположников термодинамики Уильям Томсон (1824—1907).

Формулировка Томсона означает, что невозможно создать вечный двигатель второго рода. Существует 2 типа вечных двигателей:

а) **Вечный двигатель первого рода** – это модель [тепловой машины](#), которая противоречит [закону сохранения энергии](#). (Рис. 1). А именно, [работа](#) в таких двигателях совершается просто-напросто из ничего:

$$0 \Rightarrow A.$$

В качестве примера можно рассмотреть следующую модель. Вода по капиллярам фитиля поднимается вверх. Сверху падает вниз и приводит во вращение колесо. Процесс повторяется периодически.

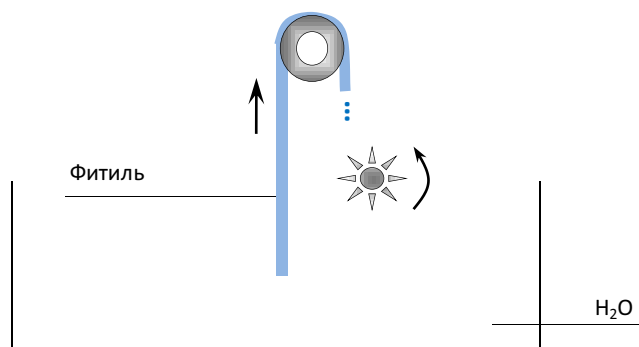


Рис. 1

б) Вечный двигатель второго рода. Модели таких двигателей не противоречат [закону сохранения энергии](#), но находятся в противоречии со [вторым законом термодинамики](#).

Рассмотрим модель вечного двигателя второго рода.

Если охладить воду всех морей и океанов Земли хотя бы на 1°C , то полученной энергии будет достаточно для того, чтобы приводить в движение все механизмы на Земле в течение 1,5 тыс. лет. Но данная модель несостоятельна, так как здесь необходимо в качестве [нагревателя](#) (источника энергии) использовать самые холодные тела на Земле. При этом тепловая машина должна работать обязательно с [холодильником](#), которого при этом не будет, так как мы уже используем его в качестве нагревателя (моря и океаны).

4. Любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым.

Данная формулировка качественно указывает на направление [процессов](#) в природе: все реальные процессы идут в направлении необратимости.

§16. Приведенная теплота. Энтропия.

Рассмотрим [машину Карно](#), КПД которой равен:

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

Вместе с тем, для машины Карно можно использовать следующую формулу:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (2)$$

где T_1 - это температура [нагревателя](#), T_2 - температура [холодильника](#), Q_1 – теплота, полученная от нагревателя, Q_2 - теплота, отданная холодильнику.

Приравнявая (1) и (2), получим:

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3)$$

После упрощений получим:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (4)$$

Отношение количества теплоты, полученной от нагревателя, к температуре нагревателя называется **приведенной теплотой**. Аналогичное определение можно дать применительно и к холодильнику.

Таким образом, для машины Карно выполняется равенство приведенных теплот.

Рассмотрим произвольный обратимый замкнутый цикл. (Рис. 1):

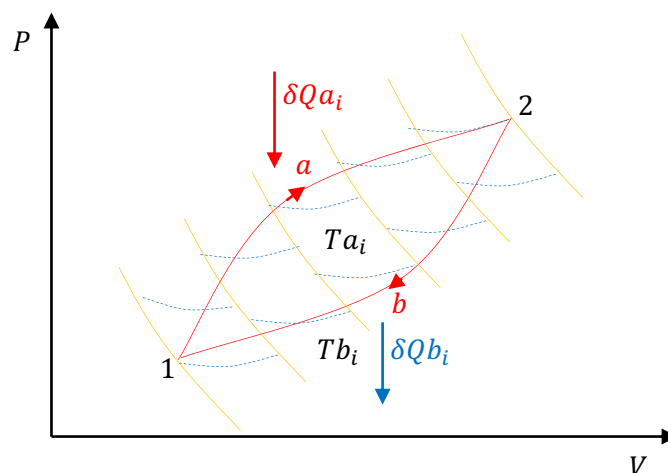


Рис. 1

Система вначале посредством $1a2$ переходит из состояния 1 в состояние 2, затем возвращается в исходное состояние в направлении $2b1$. Как первый, так и второй процессы будем считать [обратимыми](#) (идеальными). Коль скоро выбранный цикл (Рис. 1.)

является обратимым, разобьем этот цикл на множество циклов Карно при помощи адиабат и изотерм.

Рассмотрим отдельный i – й [цикл Карно](#). Допустим, что температура верхней изотермы – Ta_i , а нижней – Tb_i . Запишем для данного i – того цикла согласно (4) равенство [приведенных теплот](#):

$$\frac{\delta Qa_i}{Ta_i} = \frac{\delta Qb_i}{Tb_i}, \quad (5)$$

где δQa_i - это количество теплоты, полученное от [нагревателя](#), а δQb_i - это количество теплоты, отданное [холодильнику](#) (смотри формулу 4). Просуммируем (5) по всем циклам Карно:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\delta Qa_i}{Ta_i} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta Qb_i}{Tb_i}. \quad (6)$$

Как известно, сумму бесконечно малых величин можно заменить определенным интегралом:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Qa}{Ta} = \int_{2b}^1 \frac{\delta Qb}{Tb}. \quad (7)$$

Известно, что теплота, отданная холодильнику, является отрицательной:

$$\delta Qb < 0. \quad (8)$$

С учетом (8) формулу (7) перепишем в следующем виде:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Qa}{Ta} = \int_{1b}^2 \frac{\delta Qb}{Tb}. \quad (9)$$

А именно, заменим местами пределы интегрирования. Из (9) следует, что криволинейный интеграл $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ не зависит от пути интегрирования. Другими словами, он не зависит от вида [процесса](#), а зависит только от начального и конечного состояния. Как известно, таким требованиям удовлетворяет изменение функции состояния. Следовательно величина интеграла $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ выражает изменение некоторой функции состояния:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1. \quad (10)$$

Данную функцию назовем **энтропия** (*entropos* - возвращение).

Запишем (10) в дифференциальном виде:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (11)$$

Формула (11) – это **равенство Клаузиуса**.

Запишем (11), в частности, для [адиабатического процесса](#). Известно, что условие адиабатичности имеет вид:

$$Q = 0.$$

Тогда:

$$dS = 0.$$

Или

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

Таким образом, равновесный адиабатический процесс протекает при постоянной энтропии. Его иногда называют **изоэнтропным**.

§17. Изменение энтропии при необратимых процессах. Принцип возрастания энтропии.

Воспользуемся [великой теоремой Карно](#), согласно которой [КПД реальной тепловой машины](#) всегда меньше [КПД машины Карно](#) при условии, что все они имеют одинаковые температуры холодильника и нагревателя. КПД реальной машины запишем в виде:

$$\eta_p = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (1)$$

КПД машины Карно равен:
$$\eta_k = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

Согласно теореме Карно:
$$\eta_p < \eta_k.$$

С учетом (1) и (2) теорема Карно имеет вид:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

Или
$$\frac{Q_2}{Q_1} < \frac{T_2}{T_1}.$$

Окончательно имеем:
$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}. \quad (4)$$

Видно, что для реальных машин не выполняется равенство [приведенных теплот](#).

Рассмотрим следующий замкнутый цикл:

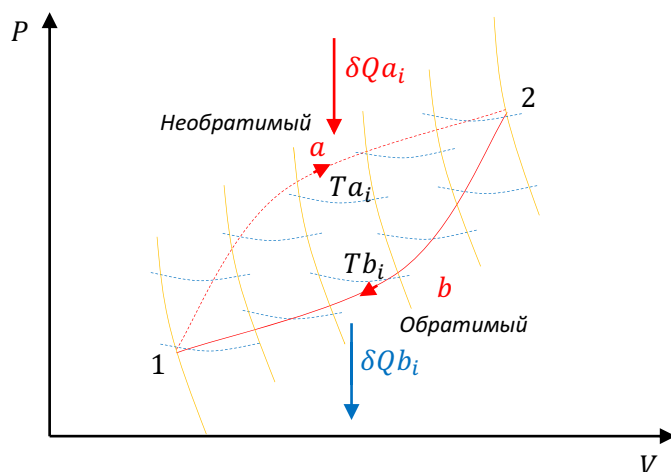


Рис. 1

Из состояния 1 в состояние 2 система переходит необратимо. Процесс 1a2 – [необратимый](#). Возвращается в направлении 2b1 [обратимо](#). Разобьем цикл 1a2b1 на множество элементарных циклов согласно методу предыдущего параграфа. При этом полученные циклы уже не будут циклами Карно, т. к. процесс 1a2 – необратимый.

Согласно (4) запишем неравенство приведенных теплот для i – того цикла на Рис. 1.

$$\frac{\delta Q a_i}{T a_i} < \frac{\delta Q b_i}{T b_i}.$$

Суммируя по всем циклам, получим:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\delta Q a_i}{T a_i} < \sum_{i=1}^N \frac{\delta Q b_i}{T b_i}. \quad (5)$$

Заменяя суммирование в (5) интегрированием, имеем:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q_a}{T_a} < \int_{2b}^1 \frac{\delta Q_b}{T_b}. \quad (6)$$

Согласно методике предыдущего параграфа в интеграле правой части можно переставить пределы интегрирования с учетом $\delta Q_b < 0$. Коль скоро процесс 2b1 является обратимым, то

$$\int_{1b}^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1, \quad (7)$$

т. е. данный интеграл выражает изменение [энтропии](#).

Подставив (7) в (6), получим:

$$S_2 - S_1 > \int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Или для всех необратимых процессов

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

В дифференциальном виде:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (8)$$

Неравенство (8) – это так называемое **неравенство Клаузиуса**.

Запишем данное неравенство применительно к замкнутым системам, для которых исключен теплообмен. Имеем, что

$$Q = 0 \quad \text{и} \quad dS > 0. \quad (9)$$

Отметим, неравенство (9) применимо для [необратимых процессов](#). С математической точки зрения данное неравенство означает возрастание [энтропии](#) для необратимых, а следовательно, и [неравновесных процессов](#).

Для [равновесных процессов](#) в предыдущем параграфе нами было получено следующее выражение:

$$dS = 0,$$

что означает постоянство [энтропии](#):

$$S = const.$$

Имеем, если замкнутая система находится в равновесии, ее энтропия постоянна и имеет максимальное значение.

Рассмотрим следующий опыт:

В теплоизолирующей оболочке находится 2 тела. Температура первого тела – T_1 , температура второго – T_2 . (Рис. 2).

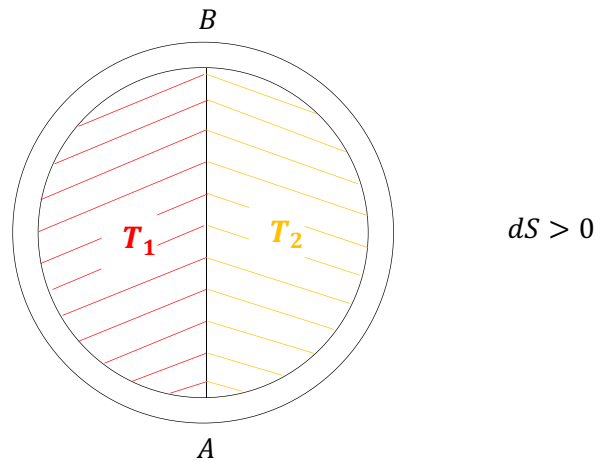


Рис. 2

На Рис. 2. изображена замкнутая система в неравновесном начальном состоянии. Если мы уберем перегородку AB, то по истечении времени релаксации температура внутри системы выровняется. (Рис. 3).

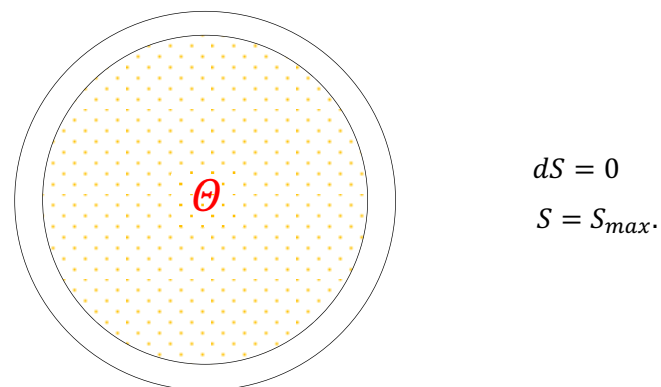


Рис. 3

Таким образом, **при стремлении замкнутой системы к равновесию энтропия увеличивается, достигая максимума**. Это утверждение и является **принципом возрастания энтропии**.

Сформулируем данный принцип, используя понятие вероятности.

Если в данный момент времени замкнутая система находится в неравновесном состоянии, то в последующий момент времени наиболее вероятным является возрастание энтропии.

Данный принцип представляет собой обобщенную формулировку второго закона термодинамики. Известно, что [второй закон термодинамики](#) указывает направление [процессов](#) в природе. Таким образом, все процессы в природе идут в сторону возрастания энтропии, если ограничиться рассмотрением замкнутой системы.

Выясним **физический смысл энтропии**:

Энтропия является мерой близости замкнутой системы к равновесию. Чем больше энтропия замкнутой системы, тем ближе данная система к равновесию.

§18. Теория о тепловой смерти Вселенной.

Клаузиус обобщил [принцип возрастания энтропии](#) на всю Вселенную.

$$dS \geq 0. \quad (1)$$

В данном выражении знак « $>$ » применим к [необратимым процессам](#), а знак « $=$ » – к [обратимым](#).

Клаузиус сформулировал 2 постулата:

1. Энергия Вселенной постоянна.
2. Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

Таким образом, если рассматривать Вселенную как замкнутую систему, то, согласно принципу возрастания энтропии, Вселенная должна прийти в равновесие. Согласно Клаузиусу состояние равновесия Вселенной – ее тепловая смерть.

Данная теория была подвергнута критике со стороны Больцмана. Он утверждал, что во Вселенной постоянно происходят гигантские [флуктуации](#), которые препятствуют возникновению равновесия.

Согласно современным представлениям Вселенная расширяется. Основанием для этого является наблюдение эффекта Допплера для небесных светил. Звезды и галактики удаляются друг от друга. Скорость разбегания галактик определяется по формуле Хаббла:

$$V = HR, \quad (2)$$

где R – это расстояние между галактиками, H – постоянная Хаббла.

Согласно современной теории о Вселенной, 15 миллиардов лет тому назад произошел Гигантский взрыв, вследствие которого произошло рождение Вселенной. С тех пор она постоянно расширяется.

Другими словами, Вселенная сегодня весьма далека от равновесия. При этом [2-й закон термодинамики](#) применим только к [макросистемам](#). Вопрос о применимости 2-го закона ко всей вселенной остается открытым.

§19. Основное уравнение термодинамики.

Для получения основного уравнения равновесной термодинамики воспользуемся [первым законом термодинамики](#):

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1)$$

а так же вторым законом термодинамики в виде [равенства Клаузиуса](#):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Объединяя (1) и (2), получим, что

$$TdS = dU + \delta A. \quad (3)$$

Выражение (3) – это **основное уравнение термодинамики**. Называется основным, т. к. объединяет два фундаментальных закона природы. Запишем данное уравнение для [идеального газа](#). Для данного газа справедливы соотношения:

$$\begin{cases} dU = C_V dT, \\ \delta A = PdV. \end{cases} \quad (4)$$

Подставим (4) в (3):
$$TdS = C_V dT + PdV. \quad (5)$$

Получили дифференциальное уравнение для переменных T и V . Дополнительно воспользуемся [уравнением Менделеева – Клапейрона](#):

$$P = \frac{\nu RT}{V}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получим:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя (7), получим, что

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + c. \quad (7)$$

Получили, что абсолютная [энтропия](#) определяется с точностью до аддитивной постоянной c .

Допустим, что система переходит из состояния $T_1 V_1$ в состояние $T_2 V_2$:

т. е.
$$T_1 V_1 \Rightarrow T_2 V_2.$$

Тогда получим, что изменение энтропии равно

$$S_2 - S_1 = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

Подчеркнем, что выражение (8) – это формула для изменения энтропии идеального газа для всех равновесных процессов.

§20. Тепловая теорема Нернста.

В начале XX века впервые был получен жидкий гелий. Его получил голландский физик и химик, с 1882 года профессор Лейденского университета, а с 1894 года – основатель и директор Лейденской криогенной лаборатории **Хейке Камерлинг-Оннес**. Он известен своими экспериментальными работами в области физики низких температур и сверхпроводимости. Разработал и сконструировал ожижительную установку. В 1906 году получил жидкий водород. А в 1908 году впервые получил жидкий гелий и сумел достичь рекордно низкой на тот момент температуры 0.9 К, за что получил Нобелевскую премию по физике в 1913 году. Жидкий гелий (${}^4_2\text{He}$) кипит при температуре 4,2 К. Это самая холодная жидкость в природе.

Благодаря данному открытию немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии **Вальтер Герман Нернст** (25.06.1864 — 18.11.1941) получил возможность вести свои исследования в области термодинамики при самых низких температурах, т. е. вблизи абсолютного нуля. На основе анализа своих опытов Нернст пришел к следующему утверждению: **при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия стремится к конечному пределу S_0 .**

Данное утверждение получило название **тепловой теоремы Нернста**.

$$T \rightarrow 0, \quad S \rightarrow S_0. \quad (1)$$

Возникают проблемы с определением данного предела S_0 , так как при низких температурах вещество заведомо подчиняется квантовым законам, которые в 1910 году еще не были сформулированы. Решением данной проблемы стал так называемый «соглашательский путь», в основу которого положены соображения удобства. В качестве наиболее удобного решения явилось нулевое значение конечного предела $S_0 = 0$.

Тогда **теорема Нернста** запишется следующим образом:

$$T \rightarrow 0, \quad S \rightarrow 0. \quad (2)$$

При стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия стремится к нулевому значению.

Следует отметить, что данная теорема применима к сугубо равновесным системам. В неравновесных системах (переохлажденная жидкость) энтропия не равна нулю при сколь угодно низких температурах.

§21. Принцип недостижимости абсолютного нуля. Третий закон термодинамики.

Из [теоремы Нернста](#) вытекает так называемый принцип недостижимости абсолютного нуля: **абсолютный ноль недостижим**.

Дадим обоснование данному принципу, используя [второй закон термодинамики](#) (формулировку Планка): КПД любой тепловой машины меньше 1:

$$\eta < 1, \quad \eta \neq 1. \quad (1)$$

Допустим, что [абсолютный ноль](#) достижим. Тогда в качестве [холодильника машины Карно](#) мы можем использовать систему, для которой

$$T_2 = 0.$$

Имеем, что [КПД машины Карно](#) будет равен 1:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1. \quad (2)$$

Получили противоречие со вторым законом. Следовательно, наше допущение о достижимости абсолютного нуля заведомо является ложным. В рамках современной физики данному принципу можно дать дополнительные обоснования.

Известно, что абсолютный ноль в рамках [МКТ](#) соответствует состоянию, при котором прекращается всякое тепловое движение частиц.

Однако, согласно квантовой механике, электроны не прекращают своего движения при сколь угодно низких температурах. Данный принцип по своей важности можно интерпретировать как **третий закон термодинамики**.

Раздел 5. Реальные газы и жидкости.

§1. Уравнение состояния реального газа.

Известно, что модель [идеального газа](#) использует следующие допущения:

1. Молекулы на расстоянии не притягиваются друг к другу.
2. Размерами молекул можно пренебречь.

Данная модель является недостаточной в случае больших концентраций и больших давлений. По этой причине необходим поиск уравнения состояния для газов, молекулы которых притягиваются друг к другу и имеют конечные размеры. Другими словами существуют такие состояния газа, когда нельзя пренебречь указанными выше величинами.

Газ, для которого являются существенными размеры молекул и притяжения между ними, называется **реальным газом**.

Получим уравнение состояния такого газа, используя в качестве первого приближения [уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моля газа](#):

$$PV = RT. \quad (1)$$

На первом этапе учтем размеры молекул:

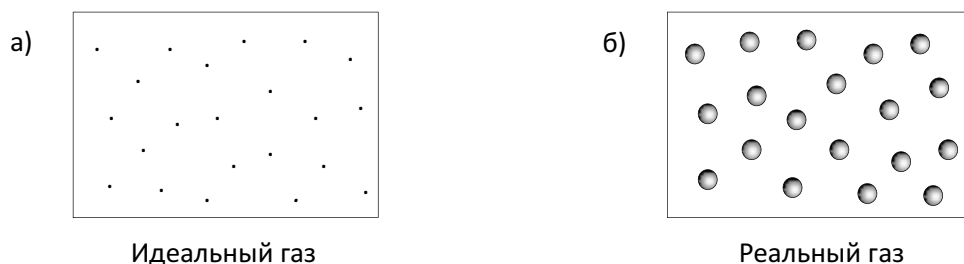


Рис. 1

В уравнении (1) V – занимаемый объем. Под этим объемом, строго говоря, следует понимать **объем доступный**. В случае идеального газа объем занимаемый равен объему доступному, так как молекулы не имеют размеров. (Рис. 1а). Для реального газа доступный объем будет меньше занимаемого на некоторую величину b , так как молекулы имеют конечные размеры. (Рис. 1б). Таким образом, уравнение (1) с учетом размеров молекул запишется в следующем виде:

$$P(V - b) = RT, \quad (2)$$

где b – поправка, обусловленная наличием размеров у молекул.

На втором этапе учтем притяжения между молекулами. В [реальном газе](#) молекулы притягиваются друг к другу. Мысленно выделим внутри газа плоскость OO' . Рассмотрим сначала данный газ в рамках модели идеального газа. (Рис. 2а).

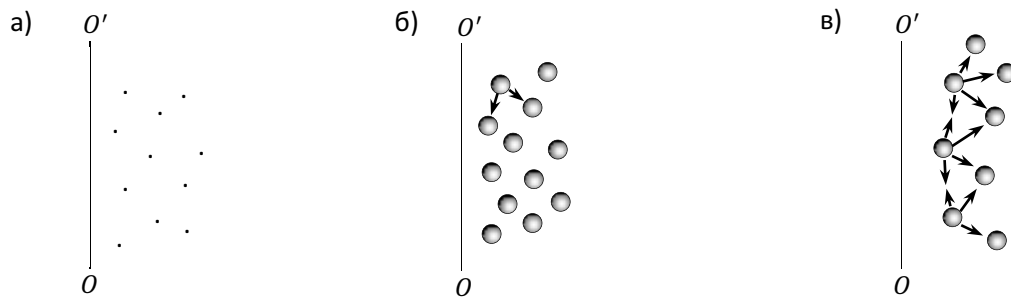


Рис. 2

Согласно уравнению (1) давление идеального газа на стенку OO' равно:

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

Оно обусловлено поступательным движением молекул, а следовательно, ударами молекул о стенку OO' .

В случае с [реальным газом](#), (Рис. 2б.) сделаем мысленный эксперимент: «включим» притяжение между молекулами. Тогда давление на стенку OO' уменьшится на некоторую величину P' , т. к. «включенное» притяжение уменьшит силу удара молекул о стенку. (Рис. 2в).

$$P = \frac{RT}{V} - P'. \quad (3)$$

В этой формуле давление P – это [давление](#), измеряемое на опыте. При этом P' – это так называемое **внутреннее давление**. Оно обусловлено исключительно притяжением между молекулами.

Перепишем (3) в следующем виде:

$$(P + P') V = RT. \quad (4)$$

Объединив (1) и (4) получим:

$$(P + P')(V - b) = RT. \quad (5)$$

Это и есть **уравнение состояния реального газа**.

Отметим, что вычисление поправок P' и b – достаточно трудоемкая задача, так как данные поправки не являются универсальными. Другими словами, для каждого отдельного газа они имеют свое значение.

Вычислим поправку P' полуэмпирическим путем. А именно, частично будем полагаться на свою интуицию. Выберем в реальном газе плоскость OO' . (Рис. 3).

Допустим, что концентрация реального газа – n . Рассмотрим i – ю молекулу.

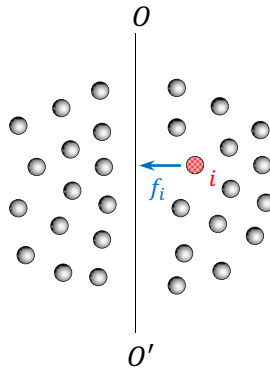


Рис. 3

Со стороны молекул, находящихся левее плоскости OO' , на данную молекулу будет действовать сила притяжения f_i .

Объясним механизм притяжения между электрически нейтральными молекулами. Рассмотрим, к примеру, 2 атома водорода (1_1H) в рамках теории Бора:

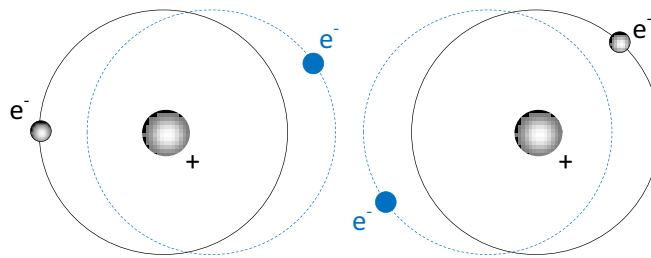


Рис. 4

Когда атомы приближаются друг к другу, то у них происходит смещение их электронных орбит в сторону соседнего атома по причине кулоновского притяжения электрона к ядру соседнего атома. Атом со смещенной орбитой представляет собой диполь – систему положительного и отрицательного зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Известно, что диполи притягиваются друг к другу. В рамках полуэмпирического подхода можно предположить, что данная сила (f_i) будет пропорциональна концентрации молекул левее плоскости OO' :

$$f_i = a_1 n. \quad (6)$$

Вторым шагом найдем давление P' , обусловленное притяжением между молекулами. Аналогично рассуждая, получим, что оно будет пропорционально концентрации молекул правее плоскости OO' , а так же величине силы f_i :

$$P' = a_2 n f_i. \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7), получим:

$$P' = a_1 a_2 n^2. \quad (8)$$

Произведение двух коэффициентов пропорциональности и $a_1 a_2$ можно заменить одним:

$$a_1 a_2 = c.$$

Концентрация n равна:
$$n = \frac{N}{V}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получим:
$$P' = c \frac{N^2}{V^2}. \quad (10)$$

Для одного [моля](#) газа $N = N_A$. Тогда

$$P' = c \frac{N_A^2}{V^2}.$$

Обозначим
$$c N_A^2 = a.$$

Окончательно получим, что
$$P' = \frac{a}{V^2}. \quad (11)$$

Отметим, что [давление](#) P' , в частности, для воды имеет колоссальное значение $\sim 11\,000$ атм. Но это давление всегда направлено внутрь жидкости или газа. По этой причине его нельзя измерить экспериментально.

Подставив (11) в (5) получим:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (12)$$

Уравнение (12) – это **уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса**. Данное уравнение получил в начале XX века голландский физик, лауреат Нобелевской премии по физике в 1910 г Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (3 ноября 1837 – 8 марта 1923).

Отметим, что поправки a и b не являются универсальными. Их можно рассчитать или найти опытным путем. Данные поправки находятся в таблице т. н. поправок Ван-дер-Ваальса.

Обобщим данное уравнение (12) на произвольную массу:

$$\nu = \frac{m}{\mu}, \quad (13)$$

$$N = \frac{m}{\mu} N_A. \quad (14)$$

Тогда
$$P' = a \frac{\nu^2 N_A^2}{V^2} = \frac{a \nu^2}{V^2}. \quad (15)$$

Если молекулы одного моля газа занимают объем b , обусловленный размерами молекул, то ν молей занимают естественно объем νb .

Окончательно получим:

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (16)$$

Полученное уравнение (16) – это **уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа**.

§2. Изотермы реального газа.

Представим графически зависимость давления от объема в [уравнении Ван-дер-Ваальса](#) при постоянной [температуре](#):

$$P = f(V), \quad T = \text{const.}$$

Используем уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{m^2}{v^2} \frac{a^2}{v^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1)$$

Выразим [давление](#) P как функцию объема V :

$$P = \frac{vRT}{V-vb} - v^2 \frac{a}{V^2}. \quad (2)$$

Зависимость (2) имеет вид:

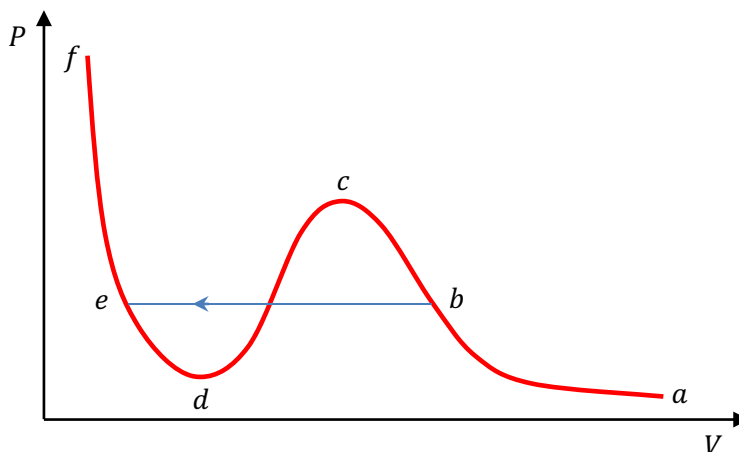


Рис. 1

На Рис. 1. изображена кривая, получившая название **изотермы Ван-дер-Ваальса**.

Выделим горизонтальную линию be и разобьем кривую на отдельные участки.

Отметим, что опытные данные лежат на прямой линии be .

Рассмотрим каждый участок:

I. ab .

Участок соответствует большим объемам, а следовательно, малым [концентрациям](#). Это означает, что молекулы находятся достаточно далеко друг от друга и притяжением между ними можно пренебречь. Другими словами, на этом участке [реальный газ](#) можно рассматривать в рамках модели [идеального газа](#). Тогда для участка ab воспользуемся [уравнением Менделеева – Клапейрона](#):

$$PV = \nu RT,$$

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

II. *be*.

В точке *b* проявляется явление, которое не наблюдается для [идеального газа](#), а именно, конденсация [реального газа](#) (переход газа в жидкую фазу). В точке *b* молекулы находятся достаточно близко друг к другу. Силы притяжения между ними являются определяющими при переходе в жидкую фазу. Таким образом участок *be* соответствует двухфазному состоянию: жидкость + насыщенный пар. Отметим, что в точке *e* наблюдается полностью сконденсированный газ, т. е. жидкое состояние.

Пар называется насыщенным, если число молекул, испаряющихся с единицы поверхности за единицу времени, равно числу молекул, конденсирующихся на единицу площади за единицу времени.

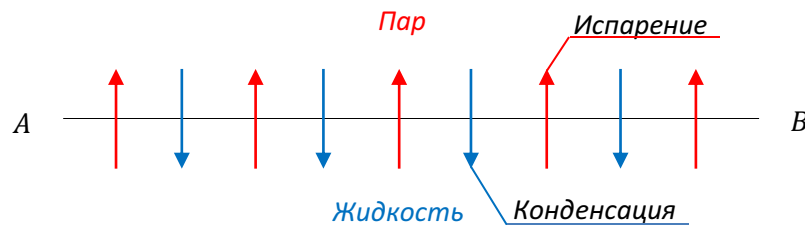


Рис. 2

Другими словами, насыщенный пар – это состояние, когда наступает т. н. равновесие в движении ($\uparrow = \downarrow$). (Рис. 2).

III. *ef*.

Данный участок соответствует сжатию жидкости. Как известно, жидкость обладает плохой сжимаемостью. Это означает, что для малого изменения объема жидкости необходимы огромные усилия. По этой причине кривая *ef* резко идет вверх. (Рис. 1).

IV. *bc*.

Данный участок соответствует нестабильным (метастабильным) состояниям. В таких состояниях находится т. н. **пересыщенный пар**. Рассмотрим подробнее данное состояние.

Известно, что образование капелек жидкости при [конденсации](#) наступает при наличии центров конденсации. При отсутствии данных центров конденсации (пылинок и других инородных включений) конденсация может и не наступить. Тогда плотность пара (его давление) можно увеличивать до точки *c*, а конденсации при этом не будет. Однако, при случайном попадании инородной частицы в пересыщенный пар, вдоль ее траектории выпадает туман (мелкие капельки жидкости). Это – так называемый трек, или след

частицы. Данное явление используется в камере Вильсона для регистрации элементарных частиц.

V. *de.*

Этот участок также соответствует нестабильным состояниям. Это – т. н. **перегретая жидкость**.

Выясним вначале механизм кипения.

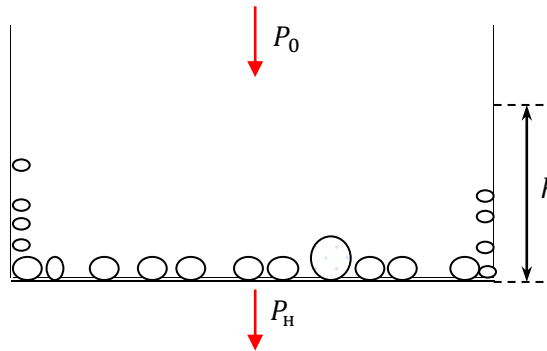


Рис. 3

Известно, что жидкость содержит внутри себя растворенный воздух. Растворенный воздух можно наблюдать в виде маленьких пузырьков. (Рис. 3). Это – т. н. центры кипения. При повышении температуры данные пузырьки начинают увеличиваться в размерах.

Давление внутри пузырька – это давление насыщенного пара. Высота h является небольшой, поэтому гидростатическим давлением можно пренебречь. Тогда условие подъема пузырька имеет вид:

$$P_H = P_0. \quad (3)$$

А именно, когда давление насыщенного пара P_H внутри пузырька станет равным внешнему давлению P_0 , то пузырек начнет подниматься на поверхность жидкости. Если жидкость многократно прокипятить, то можно очистить ее от центров кипения, т. е. просто-напросто удалить растворенный воздух из жидкости. Такая **жидкость называется перегретой**.

Перегретая жидкость используется в пузырьковых камерах для регистрации элементарных частиц. Вдоль траектории частицы жидкость закипает, и мы видим трек. Данный эффект предложил использовать американский физик, член Национальной АН Глезер Дональд Артур. За свое изобретение Глезер получил Нобелевскую премию по физике за 1960 год. Наиболее пригодным для заполнения пузырьковых камер оказался жидкий водород, поскольку ядра водорода устроены очень просто (состоят из одного протона). Это облегчает расшифровку следов.

VI. *cd.*

Видно, что на данном участке, с увеличением объема давление также увеличивается при условии, что $T = \text{const}$ и $m = \text{const}$.

$$\frac{dP}{dV} > 0.$$

Для реальных изотерм

$$\frac{dP}{dV} < 0.$$

Другими словами, данное явление невозможно наблюдать на опыте.

Поэтому $\frac{dP}{dV} > 0$ на участке cd – это, по существу, недостаток теории [Ван-дер-Ваальса](#).

§3. Диаграмма Эндрюса.

Шотландский ученый Томас Эндрюс начал свои исследования критического состояния. Он работал с окисью азота, хлористым водородом, аммиаком, сероводородом, но основную часть опытов провел с двуокисью углерода (CO_2). Все эти вещества обнаружили сходное поведение. Изотермы, полученные Эндрюсом, отличались от изотерм идеального газа. На гиперболах появились прямые участки. Слева от этих участков вещество находится в жидком состоянии, справа – в виде пара. На самих прямых участках кривой пар и жидкость находятся в равновесии друг с другом, здесь вещество пребывает одновременно в двух агрегатных состояниях. (Рис. 1).

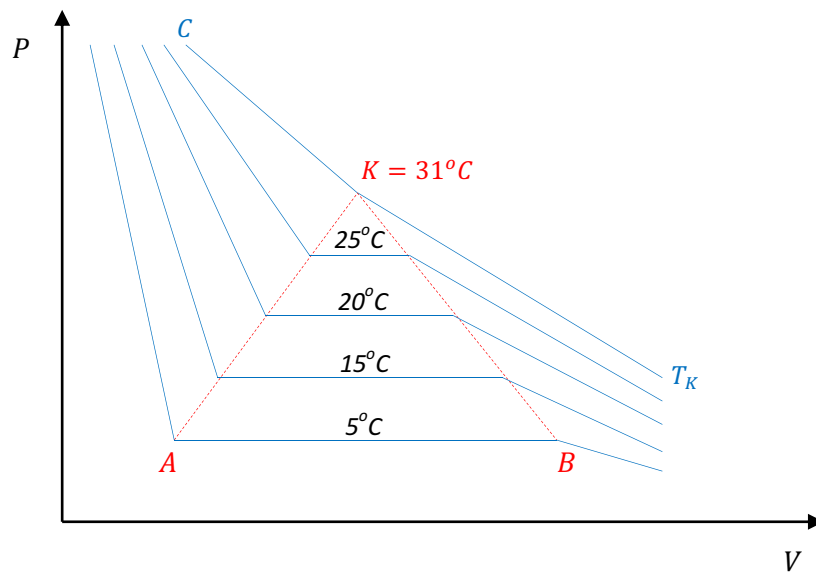


Рис. 1

Как видно из диаграммы Эндрюса, с увеличением температуры горизонтальная площадка, соответствующая двухфазному состоянию «жидкость + насыщенный пар» уменьшается. И при температуре 31°C вырождается в точку K. Таким образом, на диаграмме представлены 3 области стабильного существования отдельных фаз. (Рис. 2):

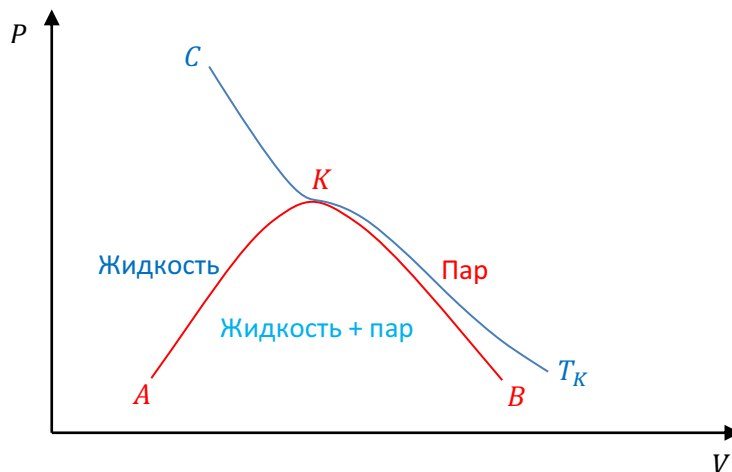


Рис. 2

Из Рис. 2. видно, что в точке K соприкасаются все 3 области. Поэтому состояние в данной точке представляет особый интерес. Данное состояние получило название **критического**. Выше критической температуры вещество существует только в газообразном состоянии, и никаким сжатием нельзя перевести газ в жидкость.

§4. Критическое состояние.

Рассмотрим физику состояния вещества в точке K на [диаграмме Эндрюса](#). (Рис. 1):

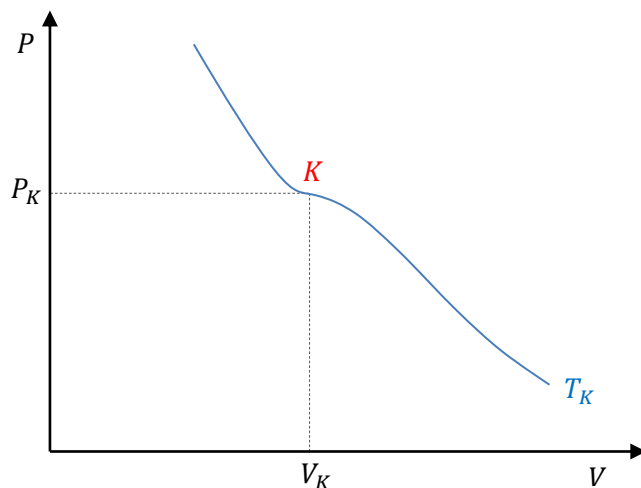


Рис. 1

Для этого вначале вычислим параметры P_K , V_K и T_K для [критического состояния](#). Заметим, что критическое состояние наблюдается только для [реальных газов](#). По этой причине воспользуемся [уравнением Ван-дер-Ваальса](#) для 1 моля газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1)$$

Домножив справа и слева на V^2 , получим:

$$(PV^2 + a)(V - b) = RTV^2. \quad (2)$$

Преобразуя (2), получим:

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0. \quad (3)$$

Мы получили кубическое уравнение. Можно сделать вывод, что уравнение Ван-дер-Ваальса представляет собой кубическое уравнение. Запишем (3) для критических температуры T_K и давления P_K :

$$P_K V_K^3 - (P_K b + RT_K)V_K^2 + aV_K - ab = 0. \quad (4)$$

Далее воспользуемся тем фактом, что в критической точке (K) все 3 корня V_1 , V_2 и V_3 кубического уравнения (4) одинаковы и равны V_K . См. Рис. 1.

$$\text{А именно:} \quad V_1 = V_2 = V_3 = V_K. \quad (5)$$

Здесь V_K – объем 1 [моля реального газа](#) в [критическом состоянии](#).

Условие (5) математически можно представить в следующем виде:

$$(V - V_K)^3 = 0, \quad (6)$$

или
$$P_K(V - V_K)^3 = 0. \quad (7)$$

Преобразуя (7), получим:

$$P_K V^3 - 3P_K V^2 V_K + 3V V_K^2 P_K - P_K V_K^3 = 0. \quad (8)$$

Имеем, что уравнения (4) и (8) имеют одинаковые корни. Следовательно, коэффициенты при одинаковых степенях должны быть равны между собой:

$$\begin{cases} P_K b + R T_K = 3 P_K V_K, \\ a = 3 V_K^2 P_K, \\ ab = P_K V_K^3. \end{cases} \quad (9)$$

Получили систему алгебраических уравнений с тремя неизвестными. Разделив второе уравнение из системы (9) на третье получим:

$$\frac{1}{b} = \frac{3}{V_K}.$$

Отсюда:

$$\begin{cases} V_K = 3b, \\ P_K = \frac{a}{27b^2}, \\ T_K = \frac{8a}{27Rb}. \end{cases} \quad (10)$$

Таким образом, мы нашли все три параметра [критического состояния](#). Видно, что данные критические параметры зависят только от поправок Ван-дер-Ваальса a и b .

Рассмотрим некоторые характерные свойства критического состояния:

1. В критическом состоянии наблюдается резкое потемнение вещества – опалесценция.

Это объясняется сильной неоднородностью вещества в данном состоянии. А именно, плотность вещества меняется от точки к точке. Это так называемые [флуктуации](#) плотности. Следовательно, от точки к точке меняется и показатель преломления света. Другими словами мы наблюдаем рассеивание света.

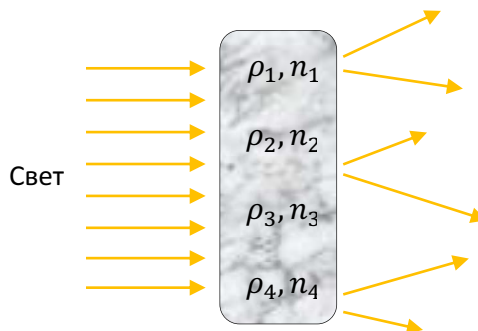


Рис. 2

На Рис. 2. видно, если свет падает параллельно на прозрачный сосуд с веществом, находящимся в [критическом состоянии](#), то выходит из него под различными углами. По этой причине и наблюдается потемнение вещества.

2. В данной точке исчезает всякое различие между жидкостью и паром. Это особое, так называемое критическое состояние.

Следует отметить, что природа данного явления на сегодняшний день до конца не изучена, т. к. в критическом состоянии происходят гигантские [флуктуации](#).

3. Поверхностное натяжение вещества в критическом состоянии равно нулю.
4. Дмитрий Иванович Менделеев назвал критическое состояние точкой абсолютного кипения, т. к. при $T > T_K$ жидкость просто-напросто уже не существует.

§5. Внутренняя энергия реального газа.

Известно, что внутренняя энергия обусловлена движением и взаимодействием частиц, входящих в систему. Молекулы реального газа притягиваются друг к другу, а следовательно, внутренняя энергия реального газа состоит из 2 компонент:

1. Кинетической энергии, обусловленной движением частиц.
2. Потенциальной энергией, обусловленной притяжением молекул друг к другу.

А именно:
$$U = U_K + U_P. \quad (1)$$

Первое слагаемое можно вычислить, используя формулу для внутренней энергии идеального газа, т. к. внутренняя энергия идеального газа – это кинетическая энергия молекул. Имеем, что

$$U_K = C_V T, \quad (2)$$

или
$$C_V = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R. \quad (3)$$

Для нахождения второго слагаемого U_P воспользуемся определением потенциальной энергии системы материальных тел, взаимодействующих между собой:

Потенциальная энергия системы материальных точек равна работе, которую нужно совершить, что бы развести данные тела на расстояния, при которых взаимодействием между ними можно пренебречь:

$$U_P = A. \quad (4)$$

Воспользуемся формулой для элементарной работы газа:

$$\delta A = P dV. \quad (5)$$

Только в качестве давления P нужно взять внутреннее давление P' , обусловленное силами притяжения между молекулами:

$$P' = \frac{av^2}{v^2}. \quad (6)$$

Подставив (6) в (5), получим:
$$\delta A = \frac{av^2}{v^2} dV. \quad (7)$$

Интегрируя (7), имеем
$$A = -\frac{av^2}{v} + c. \quad (8)$$

С учетом (4) получим, что потенциальная энергия равна

$$U_P = -\frac{av^2}{v} + c. \quad (9)$$

Для нахождения постоянной c в (9) воспользуемся краевым условием: при больших расстояниях между молекулами ($V \rightarrow \infty$), взаимодействием между ними можно пренебречь ($U_p = 0$).

А именно, при $V = \infty, \quad U_p = 0. \quad (10)$

Подставляя (10) в (9), получим, что $c = 0$.

Окончательно имеем, что $U_p = -\frac{av^2}{V}. \quad (11)$

Полная энергия (1) равна $U = C_v T - \frac{av^2}{V}. \quad (12)$

В частности, **молярная внутренняя энергия** равна:

$$U_m = C_{mv} T - \frac{a}{v}. \quad (13)$$

$$v = 1.$$

Отметим, что в физике является общепринятым, что потенциальная энергия, обусловленная притяжением между молекулами, является отрицательной. При этом энергия, обусловленная отталкиванием, считается положительной.

§6. Эффект Джоуля – Томсона.

Рассмотрим следующий опыт:

Теплоизолированный цилиндр содержит 2 поршня, которые разделены между собой препятствием (П).

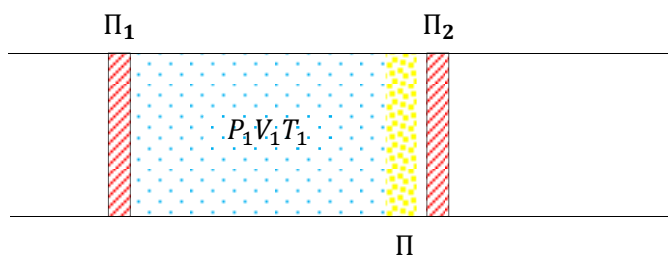


Рис. 1а.

Препятствием может быть плотно спрессованная вата. Между поршнями находится [реальный газ](#) в начальном состоянии ($P_1V_1T_1$). (Рис. 1а).

Внешние силы изобарически совершают [работу](#) по перемещению поршня П₁. Реальный газ, проходя через препятствие П, совершает дополнительно работу по перемещению поршня П₂. Конечное состояние газа ($P_2V_2T_2$). (Рис. 1б).

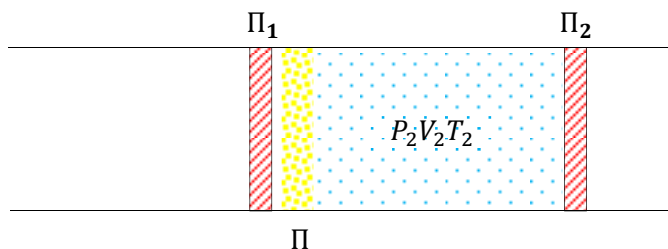


Рис. 1б.

Эффект проявляется в следующем:

Легкие газы (He, H_2), как правило, нагреваются, проходя через препятствие П:

$$T_2 > T_1.$$

Такой эффект называется **отрицательным эффектом Джоуля-Томсона**.

Для тяжелых газов (O_2, N_2), как правило, наблюдается охлаждение:

$$T_2 < T_1.$$

Это **положительный эффект Джоуля-Томсона**. В технике данный эффект часто называют дроссельным или вентильным. Дроссельный эффект можно наблюдать на следующем опыте.

Наполняем емкость воздухом под давлением P_1 . Вставляем дроссель в виде тонкой иглы с отверстием. (Рис. 2):

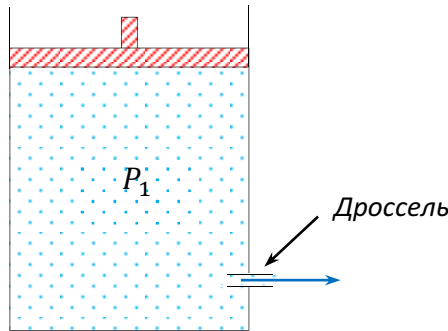


Рис. 2

Атмосферное давление P_0 существенно меньше P_1 :

$$P_0 \ll P_1.$$

Газ через дроссель будет быстро выходить наружу и при этом будет охлаждаться.

Выясним природу данного явления. Для этого воспользуемся [первым законом термодинамики](#):

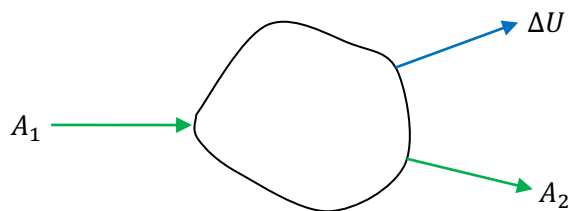


Рис. 3

Внешние силы изобарически совершают над газом [работу](#) A_1 :

$$A_1 = P_1 V_1. \quad (1)$$

Напомним, что работа – это энергия, которая передается от одной системы к другой при [адиабатическом взаимодействии](#). A_1 – энергия, которую получил [реальный газ](#) от внешних сил. Часть энергии используется на работу A_2 по перемещению второго поршня Π_2 , а часть на увеличение собственной внутренней энергии:

$$A_2 = P_2 V_2, \quad (2)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

На Рис. 3. представлен графически закон сохранения энергии:

$$A_1 = A_2 + \Delta U. \quad (3)$$

Подставив (1) и (2) в (3), получим:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 + U_2 - U_1. \quad (4)$$

Или
$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2. \quad (5)$$

Известно, что величина $U + PV$ – это энтальпия (H),

т. е.
$$H = U + PV.$$

Таким образом, согласно формуле (5), эффект Джоуля-Томсона протекает при постоянной энтальпии и называется изоэнтальпийным:

$$H_1 = H_2. \quad (6)$$

Найдем изменение внутренней энергии:

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2. \quad (7)$$

Известно, что явление Джоуля-Томсона наблюдается исключительно для реальных газов. По этой причине дополнительно воспользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса для 1 моля газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (8)$$

Рассмотрим 2 предельных случая.

В первом случае рассмотрим газ, для которого наиболее существенными являются поправки на объем, т. е. величины V и b соизмеримы.

При этом $P \gg \frac{a}{V^2}$. То есть, поправка на давление $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ практически равна нулю. Этому условию, как правило, удовлетворяют легкие газы (He, H_2).

Уравнение Ван-дер-Ваальса для этого случая имеет вид:

$$P(V - b) = RT. \quad (9)$$

Или:
$$PV = RT + Pb. \quad (10)$$

Отсюда получим:
$$\begin{cases} P_1 V_1 = RT_1 + P_1 b, \\ P_2 V_2 = RT_2 + P_2 b. \end{cases} \quad (11)$$

Найдем изменение внутренней энергии, подставив (11) в (7):

$$U_2 - U_1 = R(T_1 - T_2) + (P_1 - P_2)b. \quad (12)$$

Проведем оценочные расчеты для того, чтобы угадать только направление эффекта. Для этого рассмотрим первое слагаемое в формуле (13). При единичном опыте (См. Рис. 1) изменение температуры очень маленькое ($(T_1 - T_2) \approx 0$). Достичь существенного изменения температуры можно только циклическим путем, многократно повторяя опыт. С учетом данного замечания перепишем (12) в виде:

$$U_2 - U_1 \approx (P_1 - P_2)b. \quad (13)$$

В случае [дроссельного эффекта](#) газ через препятствие выходит наружу при условии, что $P_1 \gg P_2$. Из (13) следует, что $U_2 > U_1$. В этом случае

$$T_2 > T_1. \quad (14)$$

Имеем [отрицательный эффект Джоуля-Томсона](#), т. е. наблюдаем нагревание газа.

Таким образом, **если для реального газа наиболее существенными являются поправки на объем, то наблюдаем отрицательный эффект Джоуля-Томсона (нагревание).**

Рассмотрим второй крайний случай. Здесь наиболее существенными являются поправки на давление ($b \approx 0$). Это, как правило, тяжелые газы (O_2, N_2, CO_2). [Уравнение Ван-дер-Ваальса](#) запишется в виде

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

Раскрывая скобки, получим: $PV + \frac{a}{V} = RT,$

или
$$PV = RT - \frac{a}{V}. \quad (15)$$

По аналогии с предыдущим случаем найдем P_1V_1 и P_2V_2 :

$$\begin{cases} P_1V_1 = RT_1 - \frac{a}{V_1}, \\ P_2V_2 = RT_2 - \frac{a}{V_2}. \end{cases} \quad (16)$$

Подставляя (16) в (7), получим, что изменение внутренней энергии равно:

$$U_2 - U_1 = R(T_1 - T_2) + \left(-\frac{a}{V_1} + \frac{a}{V_2}\right). \quad (17)$$

Опуская первое слагаемое в (17) ($(T_1 - T_2) \approx 0$), получим:

$$U_2 - U_1 \approx a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right). \quad (18)$$

В случае [дроссельного эффекта](#) газ выходит наружу и расширяется $V_2 > V_1$. Из (17) следует, что $U_2 < U_1$. Это означает, что температура газа будет уменьшаться.

$$T_2 < T_1. \quad (19)$$

Таким образом, **если преобладают поправки на давление, наблюдаем [положительный эффект Джоуля-Томсона](#) (охлаждение).**

Данный эффект получил применение в установках для получения низких температур.

Дополнительно введем т. н. **температуру инверсии**:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (20)$$

Если начальная температура газа T_1 больше температуры инверсии T_i , то всегда и для всех газов наблюдается нагревание газа (отрицательный эффект):

$$T_1 > T_i \Rightarrow T_2 > T_1.$$

Рассчитаем T_i по формуле (20) для отдельных газов:

$$T_i(H_2) = 200 \text{ K},$$

$$T_i(O_2) = 1020 \text{ K}.$$

Видно, что при комнатной температуре $T_1 = 300 \text{ K}$ водород, проходя через дроссель, будет нагреваться.

§7. Методы получения низких температур.

К числу наиболее часто используемых в технике методов получения низких температур относятся:

1. Испарение.

При испарении наиболее быстрые молекулы улетают с поверхности жидкости, унося при этом частично кинетическую энергию жидкости.

2. Адиабатическое расширение.

При [адиабатическом расширении](#) газ охлаждается, так как внешняя работа совершается за счет его [внутренней энергии](#).

3. Положительный эффект Джоуля-Томсона ([смотри §6](#)).

4. Адиабатическое размагничивание.

Метод основан на эффекте выделения теплоты из парамагнитных солей при их намагничивании и последующем поглощении теплоты при их размагничивании. Это позволяет получать температуры вплоть до $0,001\text{ K}$ ($1\text{ K} - 10^{-3}\text{ K}$). Образец из парамагнитной соли подвешивается на нити в трубке, заполненной газообразным гелием под небольшим давлением. Газообразный гелий обеспечивает контакт с ванной жидкого гелия, охлаждаемой испарением жидкости под пониженным давлением. Во время работы в ванне поддерживается как можно более низкое давление, обычно соответствующее температуре $\sim 1\text{ K}$. За счет теплопроводности газа парамагнитная соль охлаждается до температуры гелиевой ванны. Затем включается магнитное поле. В процессе намагничивания соль нагревается. Ориентирование магнитных ионов вдоль магнитного поля уменьшает [энтропию](#). Тепло от соли отводится в гелиевую ванну, и температура соли снова становится равной 1 K . Далее газ, который окружает образец и находится с ним в тепловом контакте, откачивается и после этого производится выключение магнитного поля. В процессе адиабатического размагничивания энтропия и энергия магнитных ионов частично восстанавливается за счет энергии решетки и температура соли заметно понижается.

5. Лазерное охлаждение.

Объект бомбардируется фотонами, и при особых условиях вместо поглощения атомами фотонов происходит их отскакивание от поверхности. При этом фотоны забирают больше энергии, чем несут с собой. Данный метод позволяет охладить вещество до температур от 10^{-3} K до 10^{-9} K .

Рассмотрим подробнее первые 3 способа охлаждения вещества.

Испарение.

Охлаждение испарением используется в бытовых холодильниках и кондиционерах. Рассмотрим принципиальную схему работы бытового холодильника. (Рис. 1).

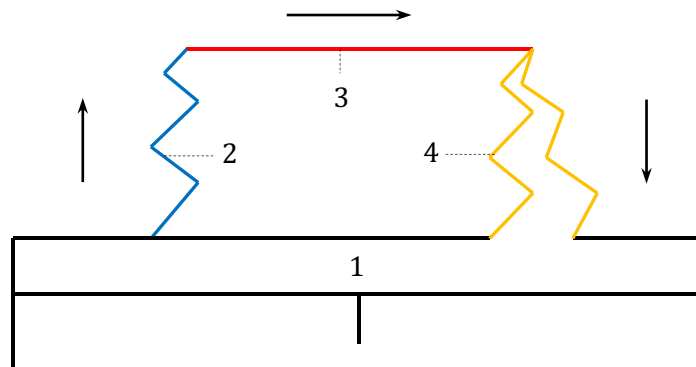


Рис. 1

1. Компрессор.
2. Радиатор.
3. Капилляр.
4. Камера-испаритель (морозильная камера).

Рабочим телом является фреон (CF_2Cl_2). Использование фреона обусловлено тем, что он конденсируется при комнатной температуре. Однако главным его недостатком является способность взаимодействовать с молекулами озона (O_3), что разрушительно влияет на природный экран Земли от ультрафиолета – озоновый слой.

Вначале компрессор (1) сжимает фреон до нескольких атмосфер ($P_1 = 2$ атм), нагревая при этом газ. Далее, проходя через радиатор (2), фреон охлаждается до комнатной температуры и конденсируется. Выделяемое при этом тепло рассеивается (диссипация) в окружающую среду. Следующим шагом жидкий фреон по капилляру перетекает в камеру-испаритель (4), где адиабатически расширяется и испаряется. Испарение осуществляется за счет внутренней энергии фреона, что и приводит к его охлаждению. Данный процесс повторяется циклически до достижения необходимой температуры.

Адиабатическое охлаждение с совершением внешней работы.

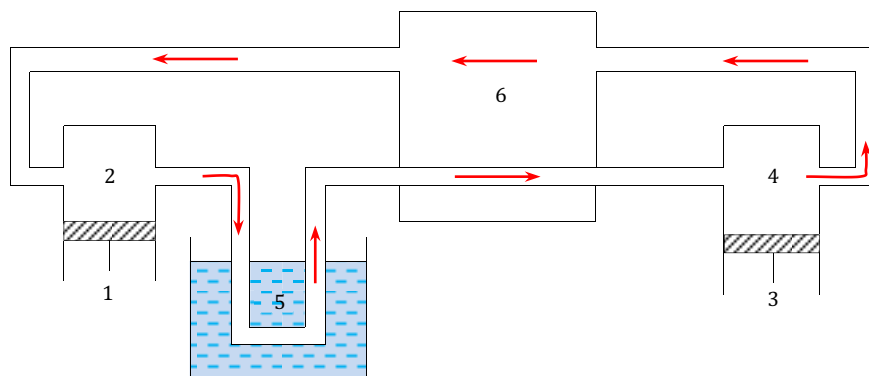


Рис. 2

Адиабатическое охлаждение впервые было реализовано Клодом в установке для сжижения газа. На Рис. 2. изображена его установка.

Рассмотрим подробнее принцип работы данной установки.

Вначале газ в компрессоре (2) сжимается до давления в 200 атм., вследствие чего он сильно нагревается. По этой причине, перед началом цикла газ предварительно охлаждается проточной водой (5). Далее газ поступает в детандер (цилиндр с поршнем) (4), где совершает внешнюю работу по перемещению поршня (3). В конце цикла газ возвращается в компрессор. При этом, по пути следования проходит через противоточный теплообменник (6), в котором дополнительно охлаждает газ, идущий в детандер. Данный процесс повторяется циклически до наступления сжижения газа (конденсации).

Рассмотрим температуры сжижения отдельных газов:

$T(N_2) = 77K$ – такие температуры называются «азотными».

$T(H_2) = 20K$ – «водородные» температуры.

$T(^4_2He) = 4,2K$ – «гелиевые» температуры.

Видно, что самой холодной жидкостью в природе является жидкий гелий.

К числу недостатков данного метода можно отнести замерзание смазки в детандере. Данная установка была усовершенствована советским физиком П. Л. Капицей. Он заменил поршень в детандере турбиной. При этом сжиженный газ сам же и является смазкой.

П. Л. Капица обнаружил сверхтекучесть жидкого гелия. При температуре 2,19 K теплоемкость гелия испытывала скачок: из нормальной фазы ($He - I$) он переходил в новую фазу ($He - II$), у которой вязкость практически равнялась нулю. (Рис. 3):

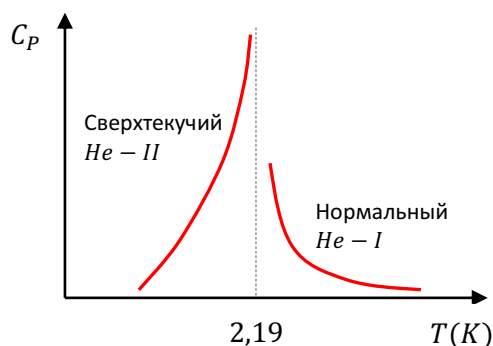


Рис. 3

Сверхтекучий гелий течет практически без вязкости.

Сжиженные газы хранят в т. н. сосудах Дьюара. Данный сосуд представляет собой сосуд с двойными стенками, между которыми откачан воздух ([технический вакуум](#)). (Рис. 4).

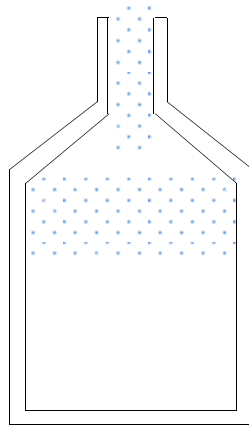


Рис. 4

Наполненный сосуд Дьюара плотно не закрывают, так как сжиженный газ постоянно испаряется по причине отсутствия идеальной термоизоляции.

Положительный эффект Джоуля – Томсона.

Принципиальная схема представлена на Рис. 5:

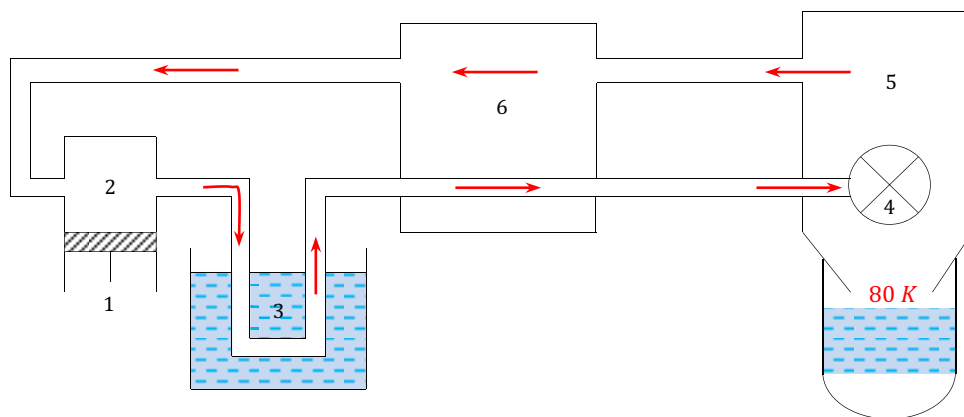


Рис. 5

В данной установке, конструктором которой является Линде, вначале цикла необходимо охладить газ водой (3) ниже [температуры инверсии](#) T_i , чтобы избежать [отрицательного эффекта](#) (нагрева газа). Охлаждение происходит при прохождении газа через дроссель (4). Остальные узлы на схеме (Рис. 5.) работают таким же образом, как и на [схеме Клода](#). (Рис. 2).

§8. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение.

Известно, что жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами. Выясним характер теплового движения молекул жидкостей.

В газах молекулы движутся хаотически. (Рис. 1а).

В твердых телах атомы, находясь в узлах кристаллической решетки, колеблются с частотой $\approx 10^{12}$ Гц. (Рис. 1в).

Рассмотрим, что происходит в процессе плавления твердого тела. С увеличением температуры амплитуда колебаний атомов увеличивается вместе с увеличением кинетической энергии. При достижении температуры плавления ($T = T_{\text{пл.}}$) силы межатомного взаимодействия не в состоянии удержать отдельный атом в узле кристаллической решетки. Совершая колебательное движение, данный атом одновременно начинает перепрыгивать с одного места на другое. Так твердое тело начинает плавиться. Таким образом, когда кристалл полностью расплавится, тепловое движение молекул жидкости содержит две компоненты:

1. Вибрационную: колебание атомов возле положения равновесия.
2. Трансляционную: молекулы перепрыгивают от одной точки к другой.

Делаем вывод, что в процессе теплового движения молекулы жидкости вибрируют и одновременно перескакивают с одного места на другое. (Рис. 1б).

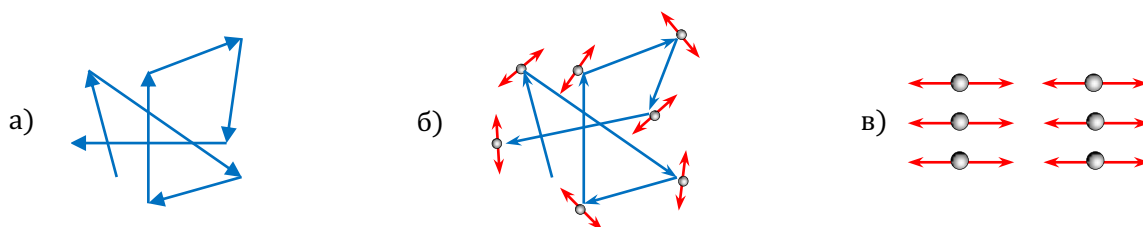


Рис. 1

Видно, что молекулы жидкости по сравнению с молекулами газа и твердого тела имеют больше степеней свободы. Таким характером движения молекул объясняется большая удельная теплоемкость жидкостей. В частности, удельная теплоемкость воды существенно отличается от удельных теплоемкостей льда и пара. См. Табл. 1.

Таблица 1.

Удельные теплоемкости H_2O (Дж/кг * К)		
Лед	Вода	Пар
2800	4200	1300

По этой причине вода является хорошим теплоносителем. Это используется в системах отопления.

Таким характером движения можно объяснить, в частности, текучесть жидкостей. Отсутствие стабильной формы жидкостей, по сравнению с твердыми телами, объясняется именно способностью молекул жидкости перепрыгивать с одного места на другое. Также следует отметить, что в жидкостях силы притяжения между молекулами достаточно большие и определяют ряд интересных явлений. В частности **поверхностное натяжение**.

Рассмотрим поверхность жидкости. (Рис. 2):

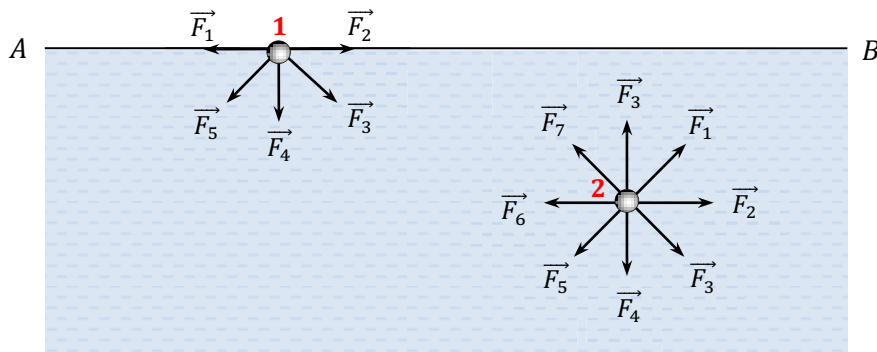


Рис. 2

AB – граница раздела между жидкостью и газом. Возьмем 2 отдельные молекулы: молекула 1 находится на границе раздела (на поверхности жидкости), молекула 2 – внутри жидкости. На молекулу 2 действуют силы притяжения ($\vec{F}_n$) со стороны соседних молекул. На молекулу 1 так же действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул, но у нее меньше ближайших соседей, к которым она притягивается. В случае молекулы 2 результирующая сила будет практически равной нулю, так как ее окружение соседними молекулами практически однородное (слово «практически» означает, что в жидкости присутствуют флуктуации).

Рассмотрим молекулу 1:

Силы $\vec{F}_3$, $\vec{F}_4$ и $\vec{F}_5$ втягивают молекулу вовнутрь жидкости, обуславливая тем самым так называемое внутреннее давление P' :

$$P' = \frac{av^2}{v^2}. \quad (1)$$

Внутреннее давление нельзя измерить, так как при погружении барометра в жидкость, давление P' не «давит» на барометр. (Рис. 3).

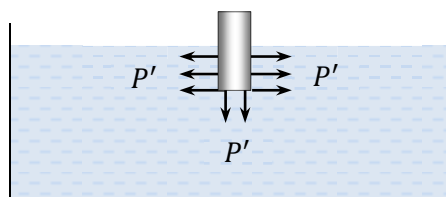


Рис. 3

Силы $\vec{F}_1$ и $\vec{F}_2$ направлены вдоль поверхности. Если поверхность искривлена (капля), то данные силы направлены по касательной. (Рис. 4):



Рис. 4

Указанные силы и определяют такое явление, как поверхностное натяжение жидкости. Площадь свободной поверхности жидкости благодаря поверхностному натяжению всегда стремится к минимуму.

Рассмотрим проволочную рамку с нитью. (Рис. 5а). Мыльная пленка натягивает нить, уменьшая площадь своей поверхности до минимума. (Рис. 5б).

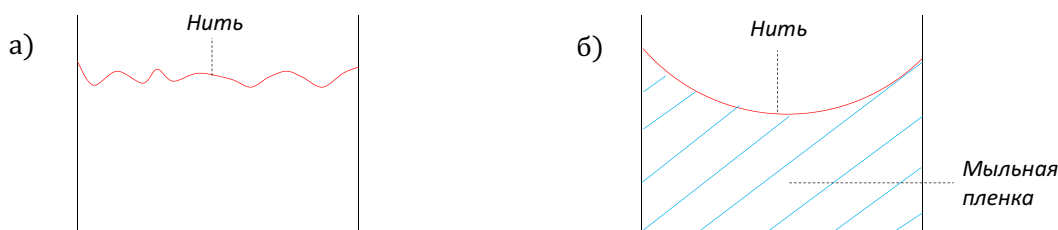


Рис. 5

Мыльные пузыри, в частности, имеют форму идеальной сферы, так как именно сфера имеет минимальную площадь из всех возможных поверхностей.

Для количественной характеристики поверхностного натяжения используют коэффициент поверхностного натяжения (σ).

Коэффициент поверхностного натяжения численно равен работе, которую надо совершить изотермически, что бы увеличить площадь свободной поверхности жидкости на единицу, сохраняя ее объем.

А именно
$$\sigma = \frac{A}{\Delta S}, \quad (2)$$

или
$$A = \sigma \Delta S. \quad (3)$$

Известно, что работа (A) – это энергия, которую передаем системе (жидкости), увеличивая свободную поверхность. Таким образом, свободная поверхность обладает энергией поверхностного натяжения:

$$E = \sigma S. \quad (4)$$

Для примера рассмотрим каплю жидкости радиусом R . (Рис. 6):

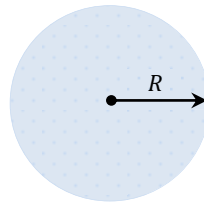


Рис. 6

Энергия поверхности данной капли будет равна:

$$E = \sigma 4\pi R^2. \quad (5)$$

Если каплю начать дробить, превращая ее в туман ($R \sim 10^{-5}\text{м}$), то ее площадь увеличится. Таким образом, необходимо совершить дополнительную [работу](#).

Единицей измерения [коэффициента поверхностного натяжения](#) (σ) является $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}\right)$.

Рассмотрим следующий опыт:

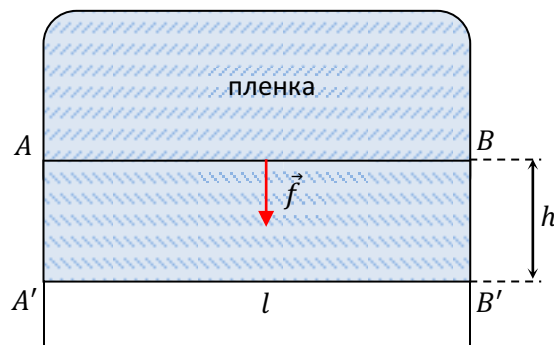


Рис. 7

Возьмем проволочную рамку с мыльной пленкой и передвижной перекладиной AB длиной l . (Рис. 7). Переместим перекладину на расстояние h в положение $A'B'$, увеличив площадь поверхности. Вычислим [работу](#).

Для этого воспользуемся формулой (3). Имеем, что

$$A = \sigma lh2. \quad (6)$$

Коэффициент 2 в формуле (6) обусловлен тем, что пленка имеет 2 поверхности.

С другой стороны, работа – это произведение силы на перемещение:

$$A = 2fh. \quad (7)$$

Здесь $2f$ – это сила, приложенная к перекладине. Она же равна силе, действующей со стороны пленки на перекладину. Другими словами, сила f обусловлена поверхностным натяжением.

Приравнивая (6) и (7), получим:

$$\sigma l h 2 = 2 f h.$$

Или
$$\sigma = \frac{f}{l}. \quad (8)$$

Из формулы (8) виден **физический смысл коэффициента поверхностного натяжения (σ)**:

Коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе, действующей на единицу длины свободной поверхности жидкости.

Это означает, что его можно измерять также в (Н/м). В частности,

$$\sigma(H_2O) = 74 \cdot 10^{-3} \text{ (Н/м)},$$

$$\sigma(C_2H_5OH) = 22 \cdot 10^{-3} \text{ (Н/м)}.$$

Поверхностное натяжение воды зависит от растворенных в ней веществ. В частности сахар увеличивает поверхностное натяжение, а мыло наоборот уменьшает его.

Существует наглядная демонстрация этого явления – «Умные спички». (Рис. 7):

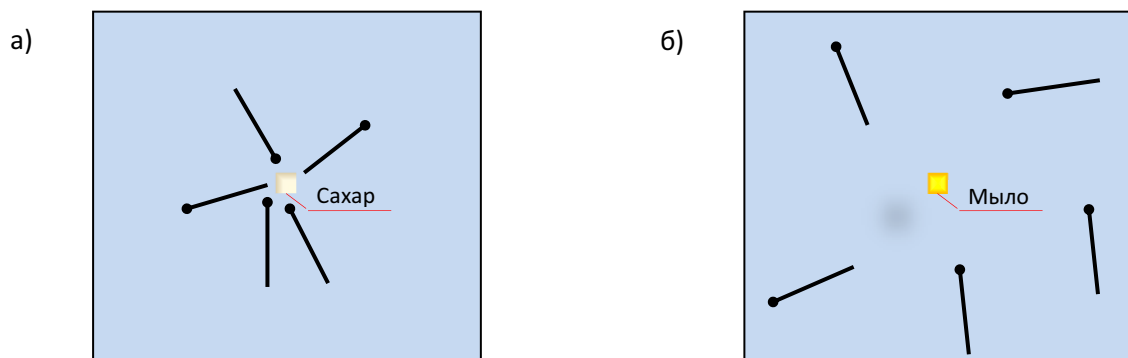


Рис. 7

Суть данного эксперимента в следующем: емкость наполняют водой и помещают на нее поверхности спички. Затем поочередно в центр емкости кладут вначале сахар, а затем мыло. Когда кладут сахар, то спички из-за увеличения поверхностного натяжения воды сбегаются в то место, где находится сахар. (Рис. 7а). Когда кладем мыло, то спички разбегаются в разные стороны. (Рис. 7б).

Уменьшением коэффициента поверхностного натяжения мыльного раствора объясняется действие моющих средств. Загрязнения легче вымываются из труднодоступных мест при низком коэффициенте поверхностного натяжения.

§9. Смачиваемость и несмачиваемость. Краевые углы.

Рассмотрим каплю жидкости на поверхности твердого тела. (Рис. 1).

1 – твердое тело, 2 – жидкость, 3 – пар, AB – граница раздела твердого тела и жидкости.

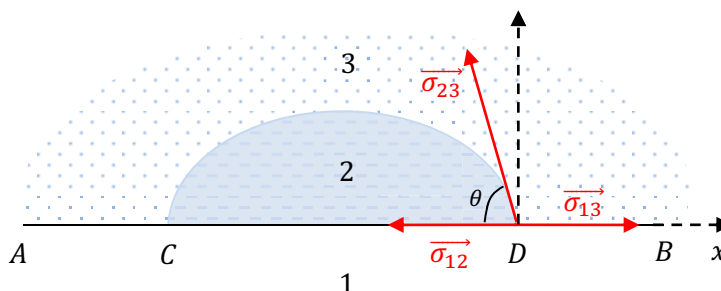


Рис. 1

В точках C и D соприкасаются сразу 3 среды по периметру капли. Следовательно, на свободную поверхность жидкости будут действовать следующие силы: $\vec{\sigma}_{12}$, $\vec{\sigma}_{13}$ и $\vec{\sigma}_{23}$. Отметим, что твердые тела так же обладают поверхностным натяжением. Однако оно не так ярко проявляется, как в жидкостях, так как твердые тела имеют жесткую форму (нет текучести). Коэффициент поверхностного натяжения $\vec{\sigma}_{12}$ – это коэффициент поверхностного натяжения на границе твердого тела и жидкости. Коэффициент поверхностного натяжения $\vec{\sigma}_{13}$ – это коэффициент поверхностного натяжения на границе твердого тела и газа, а коэффициент поверхностного натяжения $\vec{\sigma}_{23}$ – это коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкости и газа.

В определенный момент времени растекание капли приостанавливается и наступает равновесие. Из механики известно, что равновесие наступает тогда, когда геометрическая сумма всех сил равна нулю:

$$\vec{\sigma}_{13} + \vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} = 0. \quad (1)$$

Выберем прямоугольную систему координат. Тогда сумма проекций на ось Ox сил на Рис. 1. равна нулю:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что равновесие определяется косинусом угла θ , который зависит от степени растекаемости капли. Другими словами, растекаемость определяется смачиваемостью. Как видно из Рис. 1., смачиваемость возрастает с уменьшением θ и достигает максимума при $\theta = 0$. В этом случае жидкость растекается тонкой пленкой по поверхности твердого тела. Такое явление называется **полной смачиваемостью**. В случае смачивающих жидкостей краевой угол θ изменяется от 0 до $\frac{\pi}{2}$:

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}. \quad (3)$$

Смачиваемость можно объяснить характером сил межмолекулярного взаимодействия на границе CD . В случае смачиваемости, силы притяжения между молекулами твердого тела и жидкости являются определяющими. К примеру, вода смачивает чистое стекло.

Рассмотрим другой случай: капля ртути на поверхности стекла. (Рис. 2).

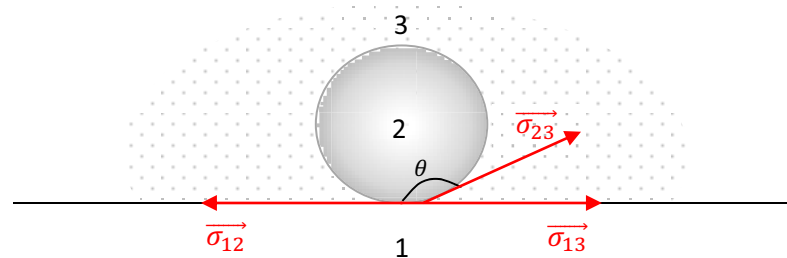


Рис. 2

В этом случае краевой угол находится в других пределах:

$$\frac{\pi}{2} < \theta \leq \pi. \quad (4)$$

Условие равновесия запишется в следующем виде:

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} + \sigma_{23} \cos(\pi - \theta). \quad (5)$$

Такого рода жидкости называются **несмачивающими**. Ситуация $\theta = \pi$ соответствует полной несмачиваемости. В этом случае жидкость в виде шариков катается по поверхности твердого тела.

В данном случае силы притяжения между молекулами жидкости (ртути), являются определяющими по сравнению с силами между молекулами твердого тела и жидкости.

Отметим, что в природе не существует жидкостей абсолютно смачивающих, или абсолютно несмачивающих. К примеру, вода смачивает чистое стекло не смачивает жирное стекло. Ртуть не смачивает чистое стекло, но смачивает чистую поверхность железа. Это означает, что смачиваемость или несмачиваемость определяется природой соприкасающихся тел.

§10. Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости. Формула Лапласа.

Мысленно выделим на поверхности капли участок поверхности $ABCD$ двойной кривизны. (Рис. 1):

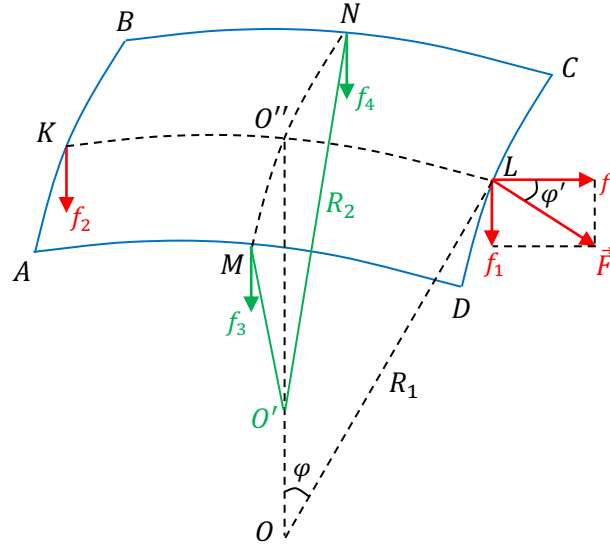


Рис. 1

Вдоль линии KL радиус кривизны равен R_1 , вдоль линии MN радиус кривизны равен R_2 . Заметим, что поверхность $ABCD$ выделена мысленно, так как пленка в таком состоянии свободно существовать не может. Она немедленно сомкнется под действием [силы поверхностного натяжения](#). Тогда, со стороны молекул, находящихся правее линии CD , благодаря поверхностному натяжению, будет действовать сила $\vec{F}$ поверхностного натяжения, направленная по касательной:

$$F = \sigma CD. \quad (1)$$

Разложим данную силу $\vec{F}$ на 2 составляющие: горизонтальную и вертикальную. Обозначим центральный угол через φ . Тогда вертикальная составляющая силы $\vec{F}$ будет равна:

$$f_1 = F \sin \varphi, \quad (2)$$

или

$$f_1 = \sigma CD \sin \varphi. \quad (3)$$

Нас интересует только вертикальная составляющая f_1 . Синус центрального угла φ равен:

$$\sin \varphi = \frac{O''L}{R_1}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получим:
$$f_1 = \sigma CD \frac{o''L}{R_1}. \quad (5)$$

Обозначим площадь всей пленки $ABCD$ через ΔS ($S_{ABCD} = \Delta S$).

Получим:
$$CDO''L = \frac{\Delta S}{2}. \quad (6)$$

Тогда
$$f_1 = \frac{\sigma}{R_1} \frac{\Delta S}{2}. \quad (7)$$

Аналогично можно рассчитать силу f_2 в точке K :

$$f_2 = \frac{\sigma}{R_1} \frac{\Delta S}{2}. \quad (8)$$

Дополнительно, еще будут действовать силы f_3 и f_4 в точках M и N :

$$f_3 = \frac{\sigma}{R_2} \frac{\Delta S}{2}, \quad (9)$$

$$f_4 = \frac{\sigma}{R_2} \frac{\Delta S}{2}. \quad (10)$$

Все силы f_1, f_2, f_3 и f_4 направлены вертикально вниз. Поэтому результирующая сила будет равна алгебраической сумме данных сил:

$$f = f_1 + f_2 + f_3 + f_4. \quad (11)$$

Подставляя (7), (8), (9) и (10) в (11), получим:

$$f = \sigma \Delta S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (12)$$

Отсюда можно сделать вывод, что по разные стороны изогнутой поверхности жидкости действует сила, направленная в сторону вогнутости (вертикально вниз), которая обусловлена исключительно [поверхностным натяжением](#). Эта сила получила название **силы Лапласа**.

Вычислим перепад [давления](#) ΔP , обусловленный данной силой:

$$\Delta P = \frac{f}{\Delta S}. \quad (13)$$

Или
$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (14)$$

Формула (14) выражает т. н. **лапласовский перепад давления** и называется **формулой Лапласа**.

Сила Лапласа всегда направлена в сторону вогнутости. (Рис. 2):



Рис. 2

Рассмотрим частные случаи:

1. Цилиндрическая поверхность (жирная иголка лежит на поверхности воды):

$$R_1 = R; \quad R_2 = \infty.$$

Тогда
$$\Delta P_L = \frac{\sigma}{R}. \quad (15)$$

2. Сфера:

$$R_1 = R_2 = R.$$

Тогда
$$\Delta P_L = \frac{2\sigma}{R}. \quad (16)$$

3. Мыльный пузырь:

$$\Delta P_L = 2 \frac{2\sigma}{R} = \frac{4\sigma}{R}. \quad (17)$$

4σ обусловлено тем, что у мыльного пузыря имеется 2 поверхности.

Рассмотрим маленький пузырек, который находится на некоторой глубине h . (Рис. 3).

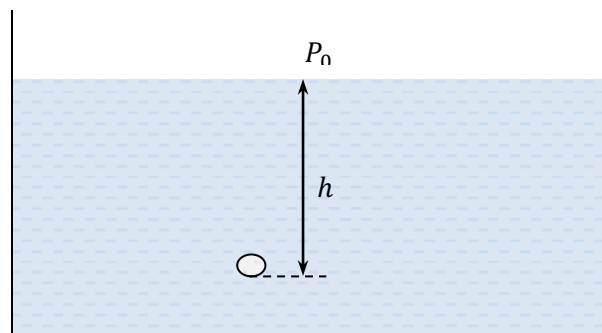


Рис. 3

Что бы рассчитать давление внутри пузырька, необходимо дополнительно учесть лапласовское давление $\left(\frac{2\sigma}{R}\right)$:

$$P = P_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{R}.$$

§11. Капиллярность. Формула Жюрена.

Под капилляром следует понимать тонкую трубку, для которой радиус кривизны жидкости (R) соизмерим с радиусом самой трубки (r). (Рис. 1).

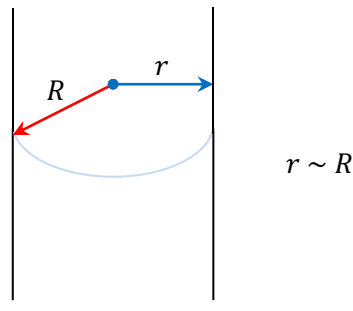


Рис. 1

Рассмотрим поведение смачивающей и несмачивающей жидкостей в капилляре.

1. Смачивающая жидкость (вода в стеклянном капилляре):

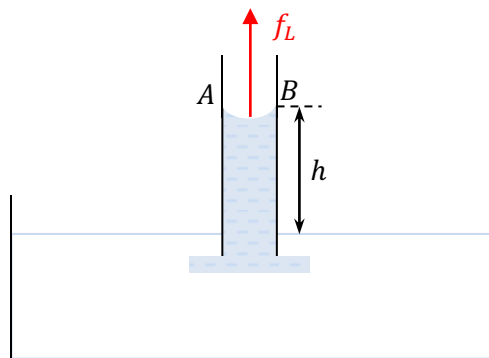


Рис. 2

Мениск имеет вогнутость AB . Жидкость поднимается на высоту h . (Рис. 2).

Выясним механизм этого явления. Для этого более детально рассмотрим участок AB . (Рис. 3):

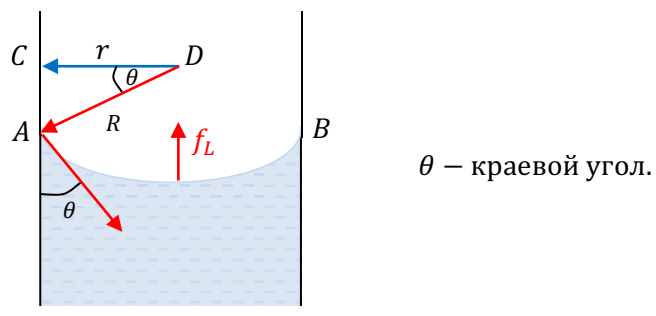


Рис. 3

Согласно предыдущему параграфу [сила Лапласа](#) в нашем случае направлена вертикально вверх. Именно данная сила является причиной подъема смачивающей жидкости в [капилляре](#). Другими словами, **жидкость поднимается в капилляре благодаря наличию поверхностного натяжения**. Подъем жидкости в капилляре продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие между силой Лапласа и силой тяжести столба жидкости. Другими словами подъем жидкости прекратиться, когда [лапласовское давление](#) ΔP_L будет равно гидростатическому давлению:

$$\Delta P_L = \rho gh, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкости.

Известно, что для сферической поверхности [давление Лапласа](#) равно:

$$\Delta P_L = \frac{2\sigma}{R}, \quad (2)$$

где R – радиус кривизны жидкости.

Подставим (2) в (1):

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh. \quad (3)$$

Из треугольника ACD на Рис. 3. видно, что

$$\frac{r}{R} = \cos \theta. \quad (4)$$

Радиус кривизны R равен:

$$R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (5)$$

Подставив (5) в (3), получим условие равновесия в виде:

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho gh. \quad (6)$$

Формула (6) определяет **высоту поднятия жидкости в капилляре** и называется **формулой Жюрена**.

Видно, что высота поднятия жидкости зависит от радиуса [капилляра](#). Чем тоньше капилляр, тем выше высота поднятия жидкости в нем. Этим объясняется питание деревьев и злаковых растений питательными растворами. Причем форма капилляра роли не играет. [Формула Жюрена](#) в этом случае так же будет справедливой. (Рис. 4).

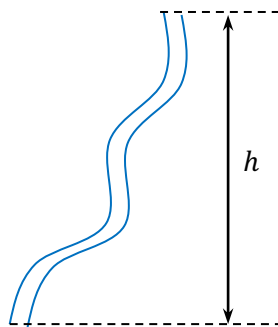


Рис. 4

2. Несмачивающая жидкость (ртуть в стеклянном капилляре):

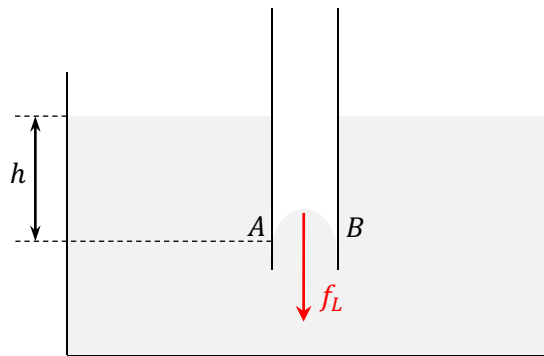


Рис. 5

Несмачивающая жидкость опускается в капилляре. (Рис. 5). Это объясняется тем, что сила Лапласа направлена вертикально вниз. Глубина опускания такой жидкости рассчитывается при помощи формулы Жюрена (6).

§12. Фаза. Условие равновесия фаз.

Фазой называется физически однородная часть вещества, которая отделена границами раздела от остальной части системы.

Под фазой можно понимать агрегатное состояние вещества. Известно 5 агрегатных состояний:

- Твердое тело.
- Жидкость.
- Газ.
- Плазма.
- Бозе-конденсат (особое состояние вещества при сверхнизких температурах).

Вместе с тем, понятие фазы является более широким, так как для одного и того же агрегатного состояния вещества может наблюдаться несколько фаз. Например, твердый углерод может существовать в виде алмаза или графита. Рассмотрим подробнее данные состояния углерода. (Рис. 1):

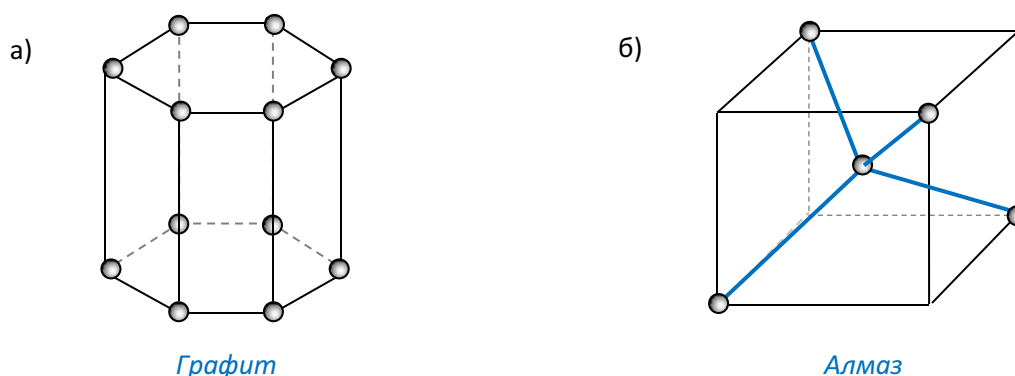


Рис. 1

Структура графита представляет собой чередование слоев атомов углерода, параллельных друг другу. Данные слои состоят из гексагонально связанных друг с другом атомов углерода. (Рис. 1а). Во время рисования эти слои отделяются друг от друга и остаются на бумаге.

Кристаллическая структура алмаза является кубической. (Рис. 1б). Атомы углерода имеют прочные ковалентные связи между собой. Такой структурой и объясняется высокая твердость алмаза по сравнению со всеми другими веществами.

Жидкий гелий так же имеет 2 фазы: нормальную и сверхтекучую. Железо бывает намагниченным (ферромагнитное) и размагниченным (парамагнитное).

Ранее мы сформулировали условие равновесия для отдельной фазы. А именно, отдельная фаза находится в равновесии, если давление и температура во всех точках системы одинаковы:

$$\begin{cases} P = const, \\ T = const. \end{cases} \quad (1)$$

Однако, при наличии двух и более фаз условие равновесия (1) является необходимым, но недостаточным.

Под достаточным условием следует понимать наличие конкретных значений давления и температуры, при которых фазы существуют в равновесии. Рассмотрим 2 фазы: жидкость и насыщенный пар, между которыми граница раздела AB . (Рис. 2):

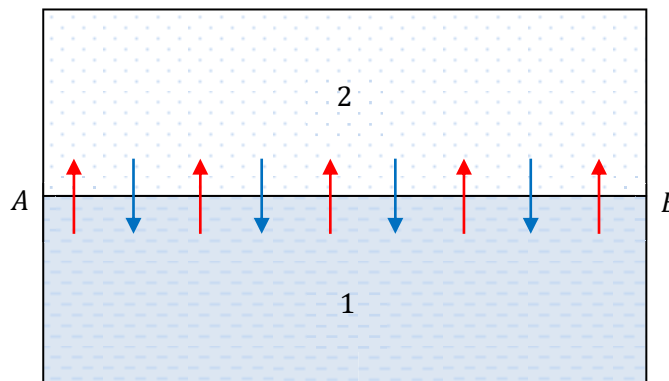


Рис. 2

Равновесие данных фаз следует понимать следующим образом: число молекул, испаряющихся в единицу времени с единицы площади жидкости, равно числу молекул, возвращающихся (конденсирующихся) за единицу времени на единицу площади. Это своего рода равновесие в движении. Найдем достаточные условия равновесия для указанных фаз. Для этого воспользуемся уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}. \quad (2)$$

где $\mathcal{S}_1$ и $\mathcal{S}_2$ – так называемые удельные энтропии первой и второй фазы соответственно:

$$\mathcal{S} = \frac{S}{m}. \quad (3)$$

ϑ_1 и ϑ_2 – удельные объемы первой и второй фазы соответственно.

$$\vartheta = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}. \quad (4)$$

Удельный объем – это величина, обратная плотности.

Видоизменим уравнение Клаузиуса-Клапейрона, домножив числитель и знаменатель правой части на температуру:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{T(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1)}{T(\vartheta_2 - \vartheta_1)}. \quad (5)$$

Воспользуемся методом размерностей:

$$[T(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1)] = K \frac{Дж}{К*кг} = \frac{Дж}{кг}.$$

В единицах $\left(\frac{Дж}{кг}\right)$ измеряется удельная теплота испарения, плавления и т. д. Другими словами, так называемая скрытая теплота перехода между отдельными [фазами](#), которая поглощается или выделяется в зависимости от направления перехода. В нашем случае – это удельная теплота испарения:

$$T(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1) = q, \quad (6)$$

где q – это теплота испарения 1кг жидкости при температуре кипения.

Подставив (6) в (5), получим:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\vartheta_2 - \vartheta_1)}. \quad (7)$$

С точки зрения математики уравнение (7) является обыкновенным дифференциальным уравнением. [Достаточное условие равновесия](#) найдем, решая [уравнение Клаузиуса-Клапейрона](#). Известно, что удельный объем пара существенно больше удельного объема жидкости:

$$\vartheta_2 \gg \vartheta_1. \quad (8)$$

С учетом неравенства (8) уравнение (7) приобретает вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T \vartheta}. \quad (9)$$

Под величиной ϑ будем понимать удельный объем пара. Воспользуемся дополнительно [уравнением Менделеева-Клапейрона](#):

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (10)$$

С учетом

$$\vartheta = \frac{V}{m},$$

получим, что

$$P\vartheta = \frac{RT}{\mu}. \quad (11)$$

Тогда

$$\vartheta = \frac{RT}{P\mu}. \quad (12)$$

Подставив (12) в (9), получим, что

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T^2} \frac{P\mu}{R}. \quad (13)$$

Разделив переменные P и T , получим:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (14)$$

Заметим, что удельная теплота испарения (q) зависит от температуры:

$$q = q(T).$$

Будем считать, что в первом приближении q является постоянной величиной:

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

Интегрируя, получим
$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + c. \quad (15)$$

Воспользуемся начальными условиями:

$$T = T_0 \quad P = P_0. \quad (16)$$

Подставим (16) в (15):
$$c = \ln P_0 + \frac{\mu q}{RT_0}. \quad (17)$$

Решение (15) с учетом (17) имеет вид:

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + \ln P_0 + \frac{\mu q}{RT_0}.$$

Или
$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (18)$$

Окончательно получим, что
$$P = P_0 e^{\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}. \quad (19)$$

Представим зависимость (19) графически:

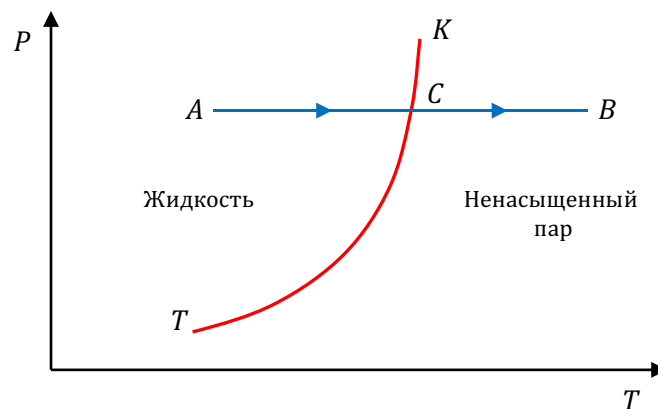


Рис. 3

Кривая TK (19) на Рис. 3. выражает зависимость давления насыщенного пара от температуры. Иначе говоря, для всех значений P и T на данной кривой две фазы (жидкость + насыщенный пар) находятся в равновесии. Другими словами, **зависимость (19) и определяет достаточные условия равновесия двух фаз жидкость + насыщенный пар**. Левее кривой TK в равновесии будет находиться жидкость, а правее – ненасыщенный пар. Заметим, что насыщенный пар находится только на кривой TK .

Разогреем жидкость вдоль изобары AB . В точке C наступает [кипение](#). Далее, вдоль прямой CB разогреваем пар. Правее точки C имеем ненасыщенный пар, так как вся жидкость выкипает в точке C . По этой причине кривую **TK называют кривой кипения**. Она объясняет, в частности, почему при понижении давления атмосферы температура кипения жидкости уменьшается.

Подчеркнем, что кривая кипения ограничена точками T и K , где K – [критическая точка](#), T – [тройная точка](#).

§13. Влажность.

Воздух, содержащий водяные пары, называется влажным. Воспользуемся зависимостью давления насыщенного пара H_2O от температуры в общем виде:

$$P = P_0 e^{\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}. \quad (1)$$

Отметим, что плотность насыщенного пара также возрастает с ростом температуры. Зависимость давления и плотности насыщенного пара от температуры находится, как правило, в таблицах в численном виде. При решении задач по теме «Влажность» можно пользоваться зависимостями $P_H(T)$ или $\rho_H(T)$.

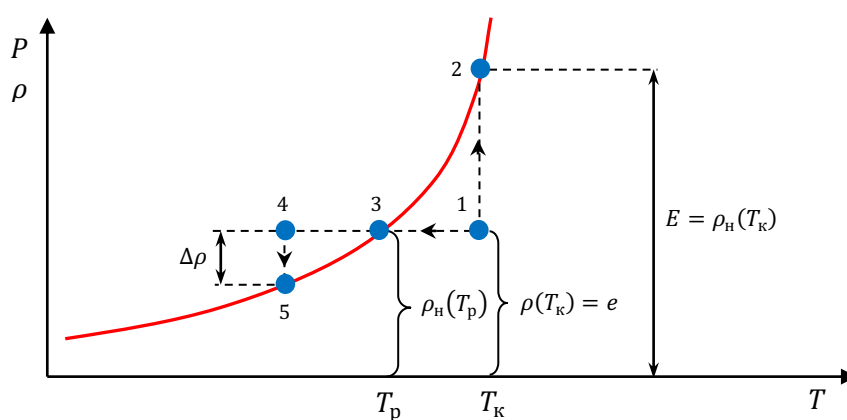


Рис. 1

Абсолютной влажностью (e) называется плотность ненасыщенного пара при данной температуре. В частности, при комнатной температуре:

$$e = \rho(T_K). \quad (2)$$

Как видно из Рис. 1., увеличивая количество водяных паров, в точке 2 достигаем насыщения для $T = T_K$:

$$E = e_{max} = \rho_H(T_K), \quad (3)$$

где ρ_H – это плотность насыщенного пара при комнатной температуре.

Отношение абсолютной влажности e к ее максимальному значению E называется **относительной влажностью**:

$$\varphi = \frac{e}{E} = \frac{\rho(T_K)}{\rho_H(T_K)}. \quad (4)$$

Заметим, что насыщения можно достичь, уменьшая температуру (точка 3).

Температура, при которой пар становится насыщенным, называется **точкой росы** (T_p). Из Рис. 1. видно, что плотность ненасыщенного пара при комнатной температуре равна плотности ненасыщенного пара в точке росы:

$$\rho(T_k) = \rho_n(T_p). \quad (5)$$

Или

$$\varphi = \frac{\rho_n(T_p)}{\rho_n(T_k)}. \quad (6)$$

Если температура будет уменьшаться ниже T_p , то пар в точке 4 будет перенасыщенным (нестабильным). Система вернется в равновесие (точка 5). При этом уменьшение плотности $\Delta\rho$ приведет к тому, что выпадет роса.

§14. Диаграмма состояния. Тройная точка.

[Уравнение Клапейрона-Клаузиуса](#) можно решить также и для условий равновесия «твердое тело – жидкость»:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_3 - V_2)}, \quad (1)$$

где V_3 - удельный объем жидкости; V_2 – удельный объем твердого тела.

Как правило, удельный объем жидкости всегда больше удельного объема твердого тела:

$$V_3 > V_2. \quad (2)$$

Имеются, однако, исключения. В частности, удельный объем льда больше, чем удельный объем воды. (Рис. 1).

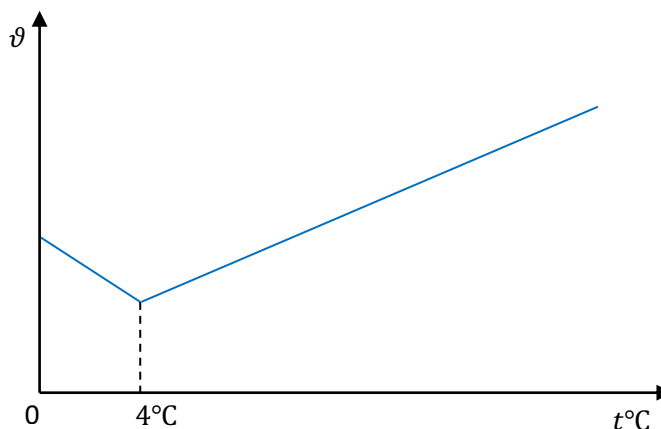


Рис. 1

Аномалия воды состоит в том, что на участке от 0°C до 4°C с возрастанием температуры удельный объем воды падает. Это означает, что плотность увеличивается, т. к.

$$\vartheta = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}. \quad (3)$$

Таким образом, вода при $t = 4^\circ\text{C}$ имеет наибольшую плотность (самая «тяжелая»). Благодаря этой аномалии, вода в реках не замерзает зимой до дна даже в большие морозы.

Распределение [температуры](#) в речке имеет приблизительно следующий вид. (Рис. 2). Вверху находится самая «легкая» вода при $t = 0^\circ\text{C}$, которая замерзает. Известно, что лед является хорошим теплоизолятором. По этой причине уменьшение температуры только увеличивает толщину льда.

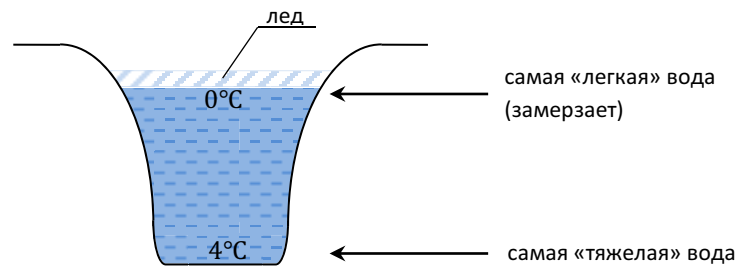


Рис. 2

Ранее мы получили [кривую кипения](#) TK . (Рис. 3).

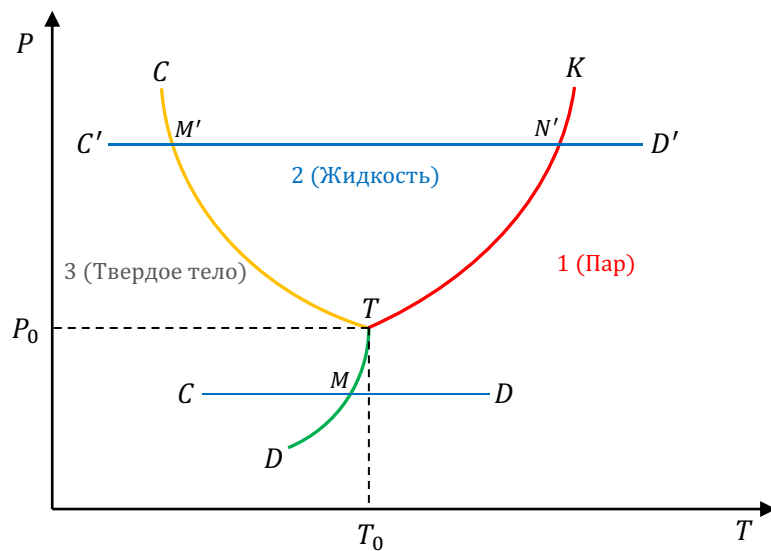


Рис. 3

Решая уравнение (1), получим [кривую плавления](#) CT . [Уравнение Клапейрона-Клаузиуса](#) можно решить для равновесия «твердое тело – пар»:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (2)$$

Решая (2), получим кривую TD , или так называемую [кривую возгонки \(сублимации\)](#). Возгонка (сублимация) – это испарение твердых тел.

Видно, что в точке T сосуществуют в равновесии 3 фазы: твердое тело, жидкость и насыщенный пар. Такое состояние получило название [тройной точки](#), параметры которого равны

$$T = T_0, \quad P = P_0. \quad (3)$$

Например, для воды: $t = 0^\circ\text{C}$, $P_0 = 4 \text{ мм рт. ст.}$,

где P_0 – парциальное давление водяных паров. Снег или лед будут возгоняться (испаряться) вдоль прямой CD . А именно, когда давление водяного пара $P < P_0$.

Такая диаграмма называется **диаграммой состояния**. (Рис. 3). Диаграмма состояния является достаточно информативной характеристикой конкретного материала, так как на ней видны области стабильного существования отдельных фаз. Следует отметить, что вещество может иметь много тройных точек. В частности, лед имеет 6 стабильных фаз, которые отличаются друг от друга структурой. При этом 6-я фаза имеет температуру $\sim 80^\circ\text{C}$ (горячий лед), при давлении ~ 1000 атм.

§15. Фазовые переходы.

Если условия равновесия фаз нарушаются, то происходит переход от менее стабильной фазы к более стабильной. Такие переходы называются **фазовыми переходами**.

Различают фазовые переходы 1-го и 2-го рода:

Переходы, при которых скачкообразно изменяются энтропия и объем, называются **фазовыми переходами первого рода**. Как правило, это переходы между агрегатными состояниями. Например, плавление и кристаллизация, испарение и конденсация, сублимация или возгонка. Данные переходы отличаются тем, что для них характерным является наличие скрытой теплоты перехода, которая поглощается или выделяется в зависимости от направления перехода. (Рис. 1).

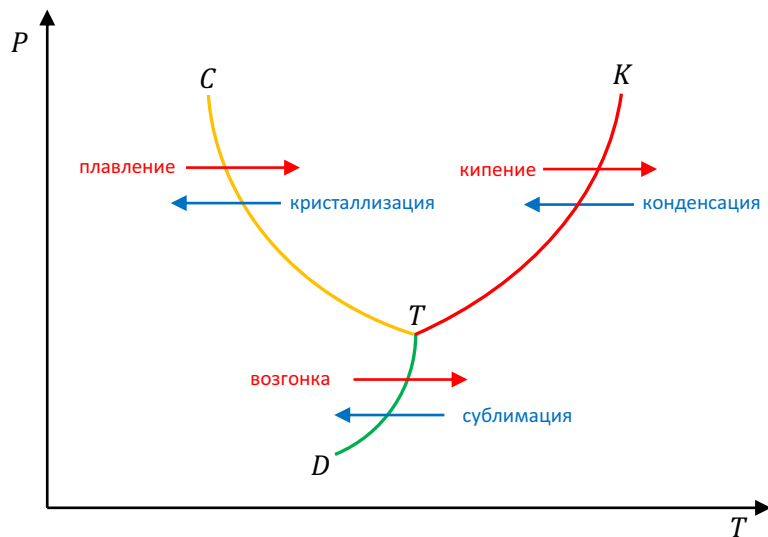


Рис. 1

Переход, при котором скачкообразно изменяются теплоемкость и сжимаемость вещества, называется **фазовым переходом второго рода**.

Например, переход гелия в сверхтекучее состояние. (Рис. 2):

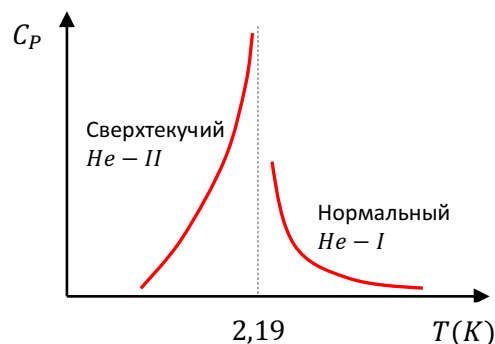


Рис. 2

Или переход металла в сверхпроводящее состояние:

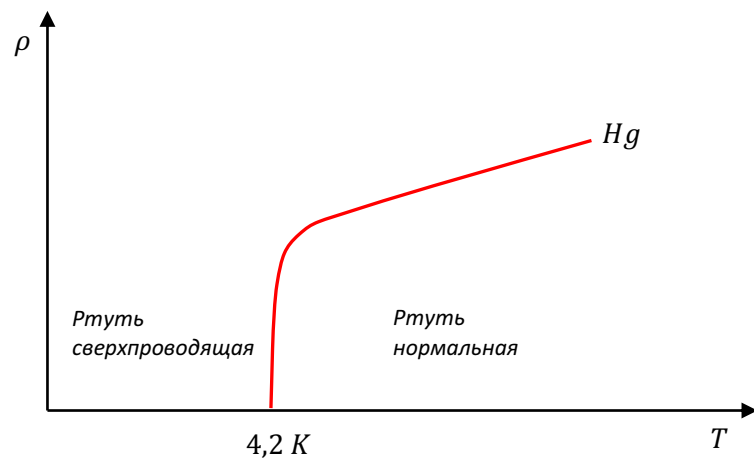


Рис. 3

При температуре $4,2\text{ K}$ сопротивление ртути исчезает. Она становится сверхпроводящей. (Рис. 3).