

2. Чем различаются инварианты классической теории относительности и СТО?
3. Как определяется кинетическая энергия движущейся частицы в СТО?
4. Как формулируется закон сохранения массы и энергии в СТО?
5. Какова масса покоя частиц, движущихся со скоростью света?

ЛЕКЦИЯ 11

11.1. Молекулярная физика и термодинамика. Статистический и термодинамический методы исследования

Молекулярная физика и термодинамика являются разделами физики, в которых изучаются макроскопические процессы в системах, состоящих из очень большого числа частиц (порядка числа Авогадро N_A) – макросистемах. В основе исследования этих систем лежат два метода. Термодинамический метод – это метод исследования физических явлений, не рассматривающий ни внутреннее строение макросистем, ни характер движения их структурных элементов (молекул, атомов и т.д.). Для описания происходящих в исследуемых физических системах процессов термодинамический метод использует макропараметры, т.е. физические величины (такие, как давление, объем, температура и т.д.), характеризующие состояние макросистем без учета их молекулярного строения.

Статистический метод описывает наблюдаемые свойства макросистем как результат суммарного действия большого числа составляющих структурных элементов (микрочастиц). Статистический метод опирается на математический аппарат теории вероятностей. Он оперирует с усредненными значениями таких физических характеристик атомов и молекул, как скорость, энергия, импульс и т.д. Статистический метод лежит в основе молекулярной физики в отличие от термодинамики, опирающейся на термодинамический метод. Другое название молекулярной физики – статическая физика. Статический и термодинамический методы, описывая одни и те же процессы, по сути своей качественно различны и тем самым дополняют друг друга.

11.2. Нулевое начало термодинамики. Термодинамический процесс

Термодинамической системой называется совокупность макротел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой. В качестве примера термодинамической системы можно привести жидкость и находящийся в соприкосновении с ней пар или газ. *Термодинамическая система* называется *открытой*, если она может обмениваться с внешней средой не

только энергией, но и веществом. Пример открытой термодинамической системы – жидкость, теряющая свою массу вследствие кипения или испарения. Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом называются *изолированными* (или замкнутыми).

Состояние системы характеризуется с помощью термодинамических параметров. Термодинамические параметры, или параметры состояния, – совокупность однозначно определяющих состояние термодинамической системы физических величин, которые могут быть измерены в эксперименте (температура, давление, объем и т.п.). Термодинамические параметры подразделяются на внешние и внутренние. Внешние параметры характеризуют воздействие на термодинамическую систему внешних полей и тел. Например, атмосферное давление является внешним параметром для жидкости в открытом сосуде. Внутренние параметры определяют внутреннее состояние системы, т.е. их значение зависит от координат и скоростей частиц рассматриваемой системы.

Практически все параметры можно разделить на два класса. К первому относятся так называемые экстенсивные, или аддитивные параметры, значение которых пропорционально количеству вещества в термодинамической системе. К аддитивным термодинамическим параметрам относится объем системы. Ко второму классу физических величин принадлежат интенсивные параметры, значение которых не зависит от количества вещества в термодинамической системе. Интенсивными параметрами являются такие параметры, как давление, температура.

Состояние термодинамической системы, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется неравновесным. Состояние будет равновесным, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени, а также в системе отсутствуют всякие потоки (энергии, вещества и др.). Классическая термодинамика утверждает, что изолированная термодинамическая система (предоставленная себе самой) стремится к состоянию термодинамического равновесия и после его достижения не может самопроизвольно из него выйти. Данное утверждение часто называют *нулевым началом термодинамики*. Переход системы в равновесное состояние называют релаксацией. Время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в e раз, называют временем релаксации. Для каждого параметра состояния имеется свое время релаксации. Наибольшее из этих времен представляет собой время релаксации системы.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое, т.е. любое изменение состояния системы, при котором изменяется значение хотя бы одного из описывающих ее термодинамических параметров. Самые распространенные в молекулярной физике термодинамические процессы: *изотермический процесс*, при котором температура системы остается неизменной; *изохорный процесс*, при котором система сохраняет свой объем; *изобарный процесс*, совершающийся при постоянном давлении; *адиабатный* (адиабатический) процесс, который не сопровождается теплообменом между термодинамической системой и внешней средой.

Равновесным или квазистатическим процессом называется термодинамический процесс, который можно рассматривать как непрерывную последовательность бесконечно близких равновесных состояний. Равновесный процесс – бесконечно медленный, тогда как «реальные процессы изменения состояния системы всегда происходят с конечной скоростью и поэтому не могут быть равновесными». Однако достаточно медленные реальные процессы по своим свойствам приближаются к равновесным. Равновесный процесс является обратимым, т.е. таким, при котором возвращение к значениям параметров состояния системы, имевшим место в предыдущий момент времени, должно происходить так, чтобы окружающие систему тела также переходили в предыдущее состояние.

Если в ходе термодинамического процесса система возвращается в исходное состояние, то такой процесс называется *круговым* или *циклическим*. Круговые термодинамические процессы могут быть как равновесными (а следовательно, обратимыми), так и неравновесными (необратимыми). Равновесная термодинамика в основном рассматривает равновесные процессы. Сейчас кроме равновесной термодинамики развивается и неравновесная, имеющая особое значение для изучения биологических систем.

11.3. Уравнение состояния идеального газа

Идеальный газ в молекулярно-кинетической теории является моделью газа, удовлетворяющей следующим условиям: размеры молекул идеального газа гораздо меньше размеров заключающего газ сосуда; силы взаимодействия между молекулами идеального газа отсутствуют; соударение молекул идеального газа со стенками сосуда и столкновения между собой являются абсолютно упругими. Между молекулами реальных газов

действуют силы притяжения и отталкивания, величина которых быстро уменьшается с увеличением среднего расстояния между молекулами. Поэтому взаимодействие между молекулами любого газа пренебрежимо мало при большом разрежении, т.е. поведение любого реального газа малой плотности сходно с поведением идеального газа.

В простейшем случае равновесное состояние системы определяется значениями трех параметров: давления p , объема V и температуры T . Связь между ними может быть выражена в аналитическом виде

$$F(p, V, T) = 0, \quad (11.1)$$

где $F(p, V, T)$ – некоторая функция параметров уравнения (1.1) и есть уравнение состояния данного тела.

Обобщение многих экспериментальных результатов показывает, что большинство газов при комнатной температуре и давлении порядка 1 атм (при нормальных условиях) с достаточно высокой точностью могут быть описаны уравнением состояния, называемым уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \nu RT, \quad (11.2)$$

где p – давление газа; V – занимаемый им объем; ν – количество молей газа; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Уравнение (1.2) названное в честь французского физика Б. Клапейрона и русского химика Д.И. Менделеева.

В рамках термодинамического подхода газ, уравнение состояния которого, связывающего параметры p , V , T , является уравнением Клапейрона-Менделеева, называется идеальным. При нормальных условиях наиболее близкими по своим свойствам к идеальному газу являются водород и гелий.

Абсолютная температура T связана с температурой t , определенной по шкале Цельсия выражением

$$T = t + 273,15. \quad (11.3)$$

Единицей измерения температуры T в абсолютной шкале температур является кельвин (К), численно совпадающий с единицей измерения температуры по шкале Цельсия – градусом Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

В формуле (1.2) параметр ν характеризует количество вещества (в данном случае идеального газа) и пропорционален количеству молекул, входящих в систему. Поэтому ν , так же как p , V , T , является

термодинамическим параметром и может быть определен как отношение массы M газа к некоторой постоянной для данного газа величине μ :

$$\nu = \frac{M}{\mu}, \quad (11.4)$$

где μ – молярная масса, или масса одного моля вещества.

Одним молем какого-либо вещества называется количество этого вещества, содержащее столько же молекул, сколько их имеется в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Количество молекул в одном моле любого вещества одинаково и численно равно постоянной Авогадро, названной в честь итальянского физика и химика А. Авогадро. Экспериментальное численное значение этой постоянной составляет

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Постоянная Авогадро связана с атомной единицей массы (а.е.м), численно равной $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C :

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

Отношение одного грамма (10^{-3} кг) к атомной единице массы равно постоянной Авогадро.

Массу $m_{\text{ат}}$ одного атома можно определить как произведение атомной единицы массы $M_{\text{а.е.м}}$ и атомной массы элемента, указанной в Периодической таблице Д.И. Менделеева

$$m_{\text{ат}} = M_{\text{а.е.м}} A, \quad (11.5)$$

а массу молекулы m – как сумму масс атомов, входящих в нее. Умножая массу одной молекулы на постоянную Авогадро, получим молярную массу вещества

$$\mu = mN_A, \quad (11.6)$$

измеряемую в килограммах на моль (кг/моль).

В уравнение (11.2) в качестве коэффициента пропорциональности входит R , который называется универсальной газовой постоянной. Для всех газов $R = 8,31$ Дж/(моль·К). Подставив выражение (11.4) в (11.2), получим уравнение Клапейрона-Менделеева в окончательном виде:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (11.7)$$

Уравнение Клапейрона-Менделеева описывает равновесные состояния идеального газа, а следовательно, и любые обратимые процессы, которые в них могут протекать.

Часто пользуются другой формой уравнения состояния идеального газа, вводя постоянную Больцмана:

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

В этом случае уравнение может быть записано в виде:

$$pV = kN_A \frac{M}{\mu} T = NkT. \quad (11.8)$$

Разделим обе части уравнения (11.8) на объем газа V . Отношение $\frac{N}{V}$ дает число молекул в единице объема газа, которое обозначают буквой n и называют концентрацией молекул. Следовательно,

$$p = nkT. \quad (11.9)$$

Отношение массы газа M к занимаемому им объему V дает плотность газа: $\rho = \frac{M}{V}$. Согласно (11.7) плотность идеального газа равна

$$\rho = \frac{Mp}{RT}. \quad (11.10)$$

Таким образом, плотность идеального газа прямо пропорциональна давлению и обратно пропорционален температуре.

Контрольные вопросы

1. Почему термодинамический и статистический методы исследования макроскопических систем качественно различны и взаимно дополняют друг друга?
2. Какие термодинамические параметры вам известны?
3. Каков физический смысл постоянной Авогадро?

4. В чем заключается молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры?

ЛЕКЦИЯ 12

12.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа. Физический смысл температуры

Пусть молекулы газа движутся в некотором сосуде (рис. 12.1), не сталкиваясь друг с другом, но время от времени налетая на стенки сосуда и отскакивая от них.

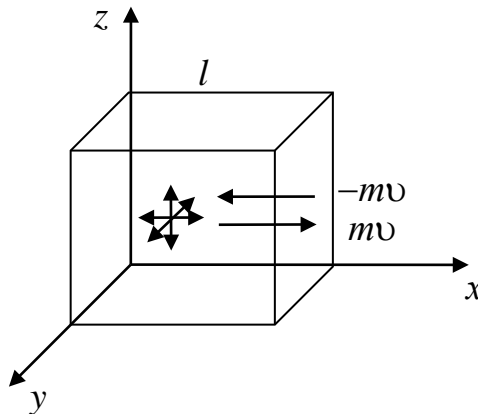


Рис. 12.1

После удара молекула будет иметь импульс $p' = -mv$, так что изменение импульса $\Delta p = p - p'$ будет равно

$$\Delta p = mv - (-mv) = 2mv. \quad (12.1)$$

Подставим это во второй закон Ньютона

$$\Delta p = f \cdot \delta t; \quad 2mv = f \cdot \delta t. \quad (12.2)$$

Молекула действует на стенку с силой f сравнительно очень небольшое время δt (рис. 12.1). В течении сравнительно большого времени $\Delta t = \frac{2l}{v}$ пока она летит от одной стенки до другой и обратно, она на стенку не действует. Поэтому средняя сила давления на стенку

$$f_{\text{cp}} = \frac{f\delta t}{\Delta t} = \frac{2m\nu}{2l/\nu} = \frac{m\nu^2}{l}. \quad (12.3)$$

Если учесть, что молекул много и все они движутся с разными скоростями (распределены по скоростям), тогда получим

$$F = \frac{m_0\nu_1^2}{l} + \frac{m_0\nu_2^2}{l} + \dots + \frac{m_0\nu_n^2}{l} = \frac{m_0n}{l} \cdot \frac{\nu_1^2 + \dots + \nu_n^2}{n}. \quad (12.4)$$

Назовем

$$\langle \nu_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{\nu_1^2 + \nu_2^2 + \dots + \nu_n^2}{n}} \quad (12.5)$$

средней квадратичной скоростью. Учтем, что число молекул в сосуде объемом l^3 будет n_0l^3 , где n_0 – концентрация молекул. Только 1/3 из них движется вдоль оси x , остальные вдоль осей y и z . Тогда вместо n надо поставить $\frac{1}{3}n_0l^3$:

$$F = \frac{1}{3}m_0n_0l^2 \langle \nu_{\text{KB}} \rangle^2. \quad (12.6)$$

Давление – это сила, действующая на единицу площади стенки:

$$p = \frac{1}{3}m_0n_0 \langle \nu_{\text{KB}} \rangle^2 = \frac{2}{3} \frac{m_0 \langle \nu_{\text{KB}} \rangle^2}{2} n_0 = \frac{2}{3} n_0 \langle \omega_{\text{K}} \rangle, \quad (12.7)$$

где $\langle \omega_{\text{K}} \rangle$ – средняя кинетическая энергия молекул. Если учесть, что $n_0 = \frac{N}{V}$, тогда уравнение (12.7) можно записать в следующем виде:

$$pV = \frac{2}{3} N \langle \omega_{\text{K}} \rangle = \frac{2}{3} W_{\text{K}}, \quad (12.8)$$

где p – давление идеального газа; V – объем идеального газа; W_{K} – суммарная кинетическая энергия поступательного движения молекул

$(W_{\text{к}} = N \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2}, m = m_0 N)$. Эта формула (12.8) называется основным уравнением МКТ (уравнение Клаузиуса).

Выражение для средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы (уравнение Больцмана) можно найти как отношение суммарной кинетической энергии молекул $W_{\text{к}} = \frac{3}{2} RT$, содержащихся в одном моле газа, к постоянной Авогадро $N_{\text{А}}$

$$\langle W_{\text{к}} \rangle = \frac{W_{\text{к}}}{N_{\text{А}}} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_{\text{А}}} = \frac{3}{2} kT. \quad (12.9)$$

Сравнение основного уравнения кинетической теории газов с уравнением Менделеева-Клапейрона дает формулу для определения значения $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ идеального газа

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (12.10)$$

Полученные уравнения не справедливы при сверхнизких температурах, т.е. вблизи абсолютного нуля температуры $T = 0$ К. В этой области температур действуют законы квантовой статистики. Поэтому за исключением этого интервала вблизи 0 К, термодинамическая температура допускает наглядное толкование в рамках МКТ: *термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.*

12.2. Закон Максвелла распределения молекул идеального газа по скоростям

Закон Максвелла математически описывается с помощью функции распределения $F(v)$. Это скалярная функция от модуля скорости v , произведение значения которой в каждой точке v на длину бесконечно малого интервала dv равно доле молекул $dN(v)$, имеющих скорости от v до $v + dv$, от общего числа N молекул рассматриваемого объема газа:

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv. \quad (12.11)$$

Функция $f(v)$ должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (12.12)$$

Физический смысл этого условия – вероятность того, что модуль скорости молекулы принимает какое-либо значение от нуля до бесконечности, равна единице.

Конкретный вид функции распределения был получен английским физиком Максвеллом методами теории вероятностей:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)}. \quad (2.13)$$

В эту формулу входят два множителя: v^2 и $e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$. При малых v , близких к нулю, второй множитель близок к единице, так как $e^0 = 1$, а первый дает растущую параболу. По мере роста v второй множитель стремится к нулю и пересиливает первый, так как экспонента – более быстро меняющаяся функция. В результате произведение этих двух сомножителей стремится к нулю при больших v . Этим и объясняется, что кривая сначала растет, а потом спадает, т.е. имеет максимум (рис. 12.2).

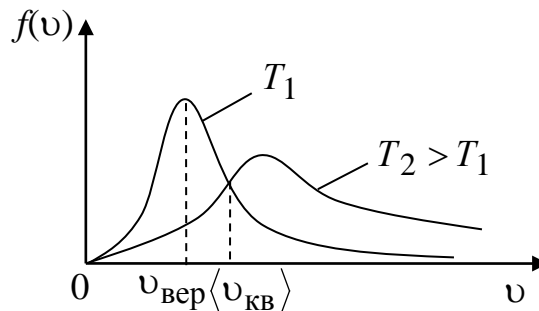


Рис. 12.2

Для нахождения положения этого максимума, т.е. наиболее вероятной скорости, нужно это выражение продифференцировать и приравнять производную нулю:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}. \quad (12.14)$$

Из полученной формулы следует, что при повышении температуры значение $v_{\text{вер}}$ увеличивается, т.е. максимум функции $f(v)$ смещается вправо. Из условия нормировки вытекает, что площадь фигуры под графиком должна оставаться неизменной, поэтому $f(v)$, смещаясь вправо, одновременно становится ниже.

Связь между наиболее вероятной скоростью молекул идеального газа $v_{\text{вер}}$ и их средней квадратичной скоростью $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ имеет вид

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle v_{\text{кв}} \rangle. \quad (12.15)$$

Средняя арифметическая, или просто средняя, скорость $\langle v \rangle$ поступательного движения молекул:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (12.16)$$

Связь между средней $\langle v \rangle$, средней квадратичной $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ и наиболее вероятной $v_{\text{вер}}$ скоростями поступательного движения молекул идеального газа:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{4}{\pi}} v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \langle v_{\text{кв}} \rangle. \quad (12.17)$$

12.3. Закон распределения молекул идеального газа по кинетическим энергиям

Распределение по кинетическим энергиям следует из закона Максвелла при переходе от переменной v к переменной $W_{\text{к}} = \frac{m_0 v^2}{2}$. Этот закон описывается с помощью функции распределения $F(W_{\text{к}})$. Функция $F(W_{\text{к}})$ - скалярная функция от кинетической энергии, произведение значения которой в каждой точке $W_{\text{к}}$ на длину бесконечно малого интервала $dW_{\text{к}}$ равно доле

молекул с кинетическими энергиями от W_K до $W_K + dW_K$ в общем количестве рассматриваемых молекул N

$$\frac{dN(W_K)}{N} = F(W_K)dW_K. \quad (12.18)$$

Функция $F(W_K)$ имеет вид

$$F(W_K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}}. \quad (12.19)$$

Средняя кинетическая энергия $\langle W_K \rangle$ теплового движения молекулы идеального газа:

$$\langle W_K \rangle = \int_0^{\infty} W_K F(W_K) dW_K = \frac{3}{2} kT. \quad (12.20)$$

Полученный результат совпадает с основным уравнением МКТ (уравнение Больцмана).

12.4. Барометрическая формула. Закон Больцмана. Распределение концентрации молекул во внешнем потенциальном поле

Действие на все реальные газы поля тяготения Земли приводит к тому, что давление и концентрация молекул находящегося в стационарном состоянии газа убывает с возрастанием высоты над поверхностью Земли. К этому выводу можно придти путем таких рассуждений. На рис. 12.3 показан столб газа.

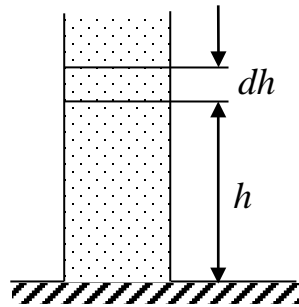


Рис. 12.3

На высоте h выделим слой толщиной dh . Слой dh давит своей тяжестью $mg = \rho S dh$ на нижний слой. В результате давление над слоем будет на $dp = \rho g dh$ меньше и связь между p и h будет такой:

$$-dp = \rho g dh. \quad (12.21)$$

Используя выражение для плотности, полученное из закона Клапейрона-Менделеева, имеем

$$dp = -\frac{m}{kT} \rho g dh \quad (12.22)$$

или, умножив числитель и знаменатель на N_A , получим

$$dp = -\frac{Mgp}{RT} dh. \quad (12.23)$$

Возьмем определенный интеграл от этого выражения:

$$\int_0^p \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh, \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}, \quad p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (12.24)$$

или

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}. \quad (12.25)$$

Последняя формула носит название барометрической формулы. Она показывает, что давление падает с высотой по экспоненте. Это справедливо в том случае, если $T = \text{const}$, что не всегда так.

Учитывая, что давление p пропорционально концентрации n ($p = nkT$), получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\Pi}{kT}}, \quad (12.26)$$

где Π – потенциальная энергия молекулы. Это очень важное выражение носит название формулы Больцмана – распределение числа частиц по энергии. График распределения Больцмана приведен на рис. 12.4.

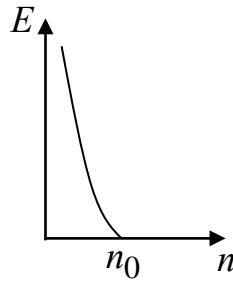


Рис. 12.4

Из закона Больцмана следует, что молекулы распределяются с бóльшей плотностью там, где меньше их потенциальная энергия и, наоборот, с меньшей плотностью – в местах, где их потенциальная энергия больше. Кроме того, с понижением температуры увеличивается отличие концентраций в точках с различными значениями потенциальной энергии молекул. А при стремлении температуры к абсолютному нулю молекулы начинают склеиваться там, где их потенциальная энергия принимает наименьшее значение. Указанные особенности распределения Больцмана являются следствием теплового движения молекул, так как в среднем кинетическая энергия их поступательного движения $E_k = \frac{3}{2}kT$ и уменьшается пропорционально снижению температуры. Это в свою очередь приводит к уменьшению количества молекул, способных преодолеть потенциальный порог, высота которого характеризуется потенциальной энергией E_n . Полученная формула использована для определения числа Авогадро N_A (Ж. Перрен, 1909).

Контрольные вопросы

1. В чем содержание и какова цель вывода основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов?
2. Каков физический смысл функции распределения молекул по скоростям? по энергии?
3. В чем суть распределения Больцмана?
4. Как, зная функцию распределения молекул по скоростям, перейти к функции распределения по энергиям?

ЛЕКЦИЯ 13

13.1. Явления переноса. Диффузия

Любая макроскопическая неоднородность означает отсутствие равновесия. Так как система стремится к равновесию, возникает поток, ведущий к выравниванию параметров различных частей системы, сглаживанию неоднородности. В таких случаях говорят, что в системе происходит процесс переноса. К трем основным процессам переноса относятся: *диффузия* – перенос вещества, *вязкость* (внутреннее трение) – перенос импульса, и *теплопроводность* – перенос тепла (энергии). Наука, изучающая процессы, возникающие при нарушениях равновесия, носит название физической кинетики.

Диффузия. Равновесие предполагает тождественность состава вещества по всей системе. Если в некоторой части объема, занимаемого смесью веществ, оказывается избыток одного из компонентов, за счет теплового движения молекул будет происходить выравнивание концентраций, т.е. будет происходить процесс диффузии. Мерой интенсивности процесса диффузии является поток молекул диффундирующего вещества. В этом случае для количественного описания термодинамического потока вводится плотность потока массы j_m – скалярная физическая величина, равная массе вещества, диффундирующего за единицу времени через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению переноса вещества:

$$j_m = \frac{dm}{dS_{\perp} dt}, \quad (13.1)$$

где dm – бесконечно малая масса вещества; dt – время; dS_{\perp} – площадь ориентированной поверхности.

Единицы измерения плотности потока массы СИ – $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$. Опытным путем установлено, что диффузия химически чистого газа описывается законом Фика:

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}, \quad (13.2)$$

где j_m – плотность потока массы; $\frac{d\rho}{dx}$ – одномерный градиент плотности;

D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$). Знак минус в формуле (3.2) означает, что направление переноса массы при диффузии противоположно направлению возрастания плотности газа. В общем случае, в трехмерном пространстве, следует писать:

$$j_m = -D\nabla\rho = -D\text{grad} . \quad (13.3)$$

В молекулярно-кинетической теории выводится формула:

$$D = \langle v \rangle \langle \lambda \rangle , \quad (13.4)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул газа; $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина их свободного пробега.

Процессы переноса в конденсированных средах протекают существенно иначе, чем в газах. В концентрированных средах молекулы непрерывно взаимодействуют друг с другом и, чтобы молекуле изменить свое местоположение, необходимо обладать некоторой избыточной энергией, достаточной для разрыва связей с соседями. Эта энергия называется энергией активации ε . Обычно величина энергии активации составляет от 0,1 до $1 \div 2$ эВ, в то время как тепловая энергия при комнатной температуре $\sim kT \approx 0,025$ эВ. Количество молекул, имеющих энергию ε , пропорционально $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$. При комнатной температуре таких молекул в жидкости немного, а в твердых телах совсем мало. В результате значения коэффициентов диффузии в жидкостях при комнатной температуре на $4 \div 5$ порядков меньше, чем в газах, а в твердых телах еще на много порядков меньше.

13.2. Явления переноса. Внутреннее трение

Внутренним трением (вязкостью) называется свойство газообразных и жидких веществ оказывать сопротивление перемещению одной части вещества относительно другой. Механизм возникновения внутреннего трения заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее – увеличивается.

Явление внутреннего трения в жидкостях и газах описывается законом Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S, \quad (13.5)$$

где F – модуль силы внутреннего трения; $\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости; S – площадь поверхности слоя; η – динамическая вязкость, или просто вязкость. Единица измерения динамической вязкости в СИ – паскаль-секунда (Па·с). В молекулярно-кинетической теории выводится формула

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (13.6)$$

где ρ – плотность газа; $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул газа; $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина их свободного пробега.

Взаимодействие двух слоев, согласно второму закону Ньютона, можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда выражение (13.5) можно переписать в виде:

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (13.7)$$

где j_p – плотность потока импульса; $\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости.

Знак минус в формуле означает, что направление переноса импульса молекул газа (жидкости) при внутреннем трении противоположно направлению возрастания скорости движения слоев среды.

13.3. Явления переноса. Теплопередача

Передача тепла, т.е. перенос энергии может осуществляться с помощью различных механизмов. Все тела, температура которых отлична от 0 К, излучают электромагнитные волны. При комнатной температуре это в основном излучение инфракрасного (ИК) диапазона. Так происходит лучистый теплообмен. В поле силы тяжести еще одним механизмом теплопередачи может служить конвекция. Если к сосуду, содержащему жидкость или газ, тепло подводится через днище – кастрюля с водой

подогревается на плитке, – в первую очередь прогреваются нижние порции вещества, их плотность уменьшается, они всплывают вверх и отдают часть полученного тепла крышке. В таком случае говорят о естественной конвекции. Конвекция может быть и принудительной (вынужденной), когда происходит механическое перемешивание – работает бетономешалка, хозяйка мешает щи и т.п.

Рассмотрим молекулярную теплопроводность, т.е. передачу тепла за счет движения отдельных молекул, когда макротоки в веществе отсутствуют.

Перенос энергии в газах при теплопроводности описывается законом Фурье. Закон Фурье в одномерном случае имеет вид:

$$j_{\varphi} = -\alpha \frac{dT}{dx}, \quad (13.8)$$

где j_{φ} – плотность теплового потока; $\frac{dT}{dx}$ – одномерный градиент температуры; α – коэффициент теплопроводности, или просто теплопроводность. Единица измерения теплопроводности α в СИ – ватт на метр-кельвин (Вт/м·К).

В молекулярно-кинетической теории выводится формула

$$\alpha = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (13.9)$$

где c_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме; ρ – плотность газа; $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул газа; $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина их свободного пробега.

Теплопроводность в конденсированном состоянии благодаря сильному взаимодействию соседствующих молекул осуществляется быстрее, чем в газах. Коэффициенты теплопроводности жидкостей и твердых тел в десятки и сотни раз выше, чем у газов. Диапазон разброса значений теплопроводности у твердых тел весьма велик. Металлы, в которых перенос тепла осуществляется легкими, подвижными электронами, имеют коэффициент теплопроводности порядка 100 – 500 Вт/м·К против 0,1 – 0,5 у жидкостей. У газов при комнатной температуре α лежит в пределах 0,01 ÷ 0,03 Вт/м·К, лишь у гелия и водорода $\alpha = 0,15 \div 0,18$ Вт/м·К благодаря малой массе молекул этих газов. Теплопроводность некоторых

теплоизоляционных материалов приближается к теплопроводности газов. У пенопласта $\kappa = 0,05 \div 0,02$ Вт/м·К, что связано с его пористым строением.

13.4. Длина свободного пробега молекул

Оценим теперь длину свободного пробега молекул газа. Численно она равна среднему расстоянию, которое пролетает молекула между очередными ее столкновениями с другими молекулами газа. Для оценки воспользуемся простейшей моделью: молекулы будем считать твердыми шарами диаметром d , которые взаимодействуют только путем упругих соударений. Часто вместо величины d , характеризующей размер молекулы, используют величину

$$\sigma = \pi d^2, \quad (13.10)$$

которая называется эффективным сечением взаимодействия. Летящая молекула столкнется с теми молекулами среды, центры которых находятся внутри «ломаного цилиндра» с основанием σ . Можно считать, что пройдя некоторое расстояние $l = \langle v \rangle \Delta t$, где $\langle v \rangle$ – средняя тепловая скорость молекул, она столкнется с молекулами, центры которых находятся в объеме «ломаного цилиндра», равном $l\sigma = \sigma \langle v \rangle \Delta t$. Учитывая концентрацию молекул n , число столкновений за это время будет равно числу молекул в объеме $l\sigma$, т.е. $N = n\sigma \langle v \rangle \Delta t$. В результате для длин волн свободного пробега получаем

$$\lambda = \frac{l}{N} = \frac{1}{n\sigma}.$$

Считалось, что рассматриваемая молекула движется, а остальные – с которыми она сталкивается, – неподвижны. В действительности они, конечно, тоже движутся в среднем со скоростью $\langle v \rangle$. Из-за этого молекула, за которой мы наблюдаем, будет испытывать столкновения несколько чаще. Частота столкновений определяется относительной скоростью молекул $\langle v \rangle \sqrt{2}$, в то время как перемещение относительно стенок сосуда – длины пробега – скоростью $\langle v \rangle$. Поэтому окончательно для длины свободного пробега записывают следующее выражение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (13.11)$$

13.5. Общие закономерности явлений переноса в газах

Сходство формул, которые выражают законы Фурье, Фика и Ньютона, подтверждает общность закономерностей всех явлений переноса. Это сходство обусловлено тем, что внутренней причиной всех явлений переноса является перемешивание молекул, вызванное хаотичностью их теплового движения и непрерывными столкновениями друг с другом.

Между коэффициентами переноса существуют общие соотношения

$$\alpha = c_V \eta = c_V \rho D, \quad (13.12)$$

которые позволяют по результатам измерений одного из них вычислять остальные. Кроме того, полученные соотношения дают возможность по экспериментально измеренным значениям D , α и η определить длину свободного пробега λ молекулы газа и ее эффективное сечение σ , а значит, находить диаметр молекулы d .

Сходство закономерностей различных явлений переноса может быть формализовано математически. Для каждого из этих явлений можно определить соответствующую внутреннюю плотность термодинамического потока \vec{j}_K , по существу определяющую скорость течения процесса.

В общем случае поток J_K определяется следующим образом:

$$J_K = \int_S \vec{j}_K d\vec{S}, \quad (13.13)$$

где $d\vec{S}$ – вектор, численно равный элементарной поверхности dS и направленный по нормали к этой поверхности.

Если термодинамический поток однороден и вектор \vec{j} во всех точках среды одинаков и перпендикулярен поверхности, то поток J_K , проходящий через плоскую площадку S , определяется по формуле

$$J = jS, \quad (13.14)$$

где j – абсолютное значение \vec{j} .

Если рассматриваемая термодинамическая система находится в состоянии, близком к равновесию, то плотность термодинамического потока \vec{j}_K пропорциональна градиенту соответствующей физической величины K в той же точке:

$$\vec{j}_K = -L_K \text{grad}K, \quad (3.15)$$

где L_K – коэффициент переноса, или кинетический коэффициент.

Из выражения (13.15) следует, что плотность термодинамического потока \vec{j}_K тем больше, чем сильнее изменяется значение K от точки к точке пространства. Кроме того, знак « \leftarrow » в этом выражение указывает на то, что поток \vec{j}_K направлен в сторону уменьшения значения K .

Величина K зависит от описываемого процесса. При описании диффузии в качестве параметра K выступает относительная концентрация примеси, а коэффициент переноса L_K представляет собой коэффициент диффузии D . Для случая теплопроводности вместо K необходимо использовать энергию теплового движения молекулы, а коэффициент L_K является теплопроводностью α . Параметром K при описании вязкости будет импульс упорядоченного движения молекулы, а коэффициентом L_K – вязкость η .

Если величина K зависит только от одной пространственной переменной (случай одномерной среды), формула (13.15) приобретает более простой вид:

$$j_K = -L_K \frac{dK}{dx} \quad (13.16)$$

или для потока J_K

$$J_K = -L_K S \frac{dK}{dx}. \quad (13.17)$$

При описании термодинамических потоков предполагалось, что в среде не происходит макроскопическое перемешивание и перенос осуществляется только благодаря хаотическому движению макрочастиц среды.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность явлений переноса?
2. Назовите явления переноса. При каких условиях они возникают?
3. Объясните физическую сущность закона Фурье.
4. Каковы общие закономерности явлений переноса в газах?

ЛЕКЦИЯ 14

14.1. Внутренняя энергия термодинамической системы U .

Количество тепла Q и работа A

Внутренняя энергия U термодинамической системы – скалярная физическая величина, значение которой складывается из энергии хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.) и энергии взаимодействия этих частиц. В понятие U не включается потенциальная энергия системы в полях внешних сил и кинетическая энергия движения самой системы как целого или ее макроскопических частей.

Внутренняя энергия является однозначной функцией термодинамического состояния системы. Это означает, что независимо от предыстории системы в данном состоянии системы ее внутренняя энергия принимает значение, соответствующее этому состоянию. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее внутренней энергии всегда будет равно разности внутренних энергий в этих состояниях независимо от пути перехода.

Математически это означает, что изменение внутренней энергии определяется полным дифференциалом dU :

$$U_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dU = U|_1^2 = U_2 - U_1. \quad (14.1)$$

Что же касается количества тепла Q и работы A , то их изменение не соответствует полным дифференциалам, т.е. δQ и δA не являются полными дифференциалами, они являются функциями процесса:

$$\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1; \quad \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1. \quad (14.2)$$

В этом случае интегрирование δA и δQ по всему процессу дает полную работу A_{12} и все количество тепла Q_{12} :

$$\int_1^2 \delta A = A_{12}, \quad \int_1^2 \delta Q = Q_{12}. \quad (14.3)$$

Различие в обозначениях малых величин (dU , но δQ и δA) отражает различный их математический смысл. Итак, δA и δQ определяют элементарную работу и элементарное количество тепла.

Работа против сил внешнего давления при изменении объема на величину ΔV равна $p\Delta V$. Действительно, работа равна произведению силы F на перемещение Δx . Пусть на поршень сечения S помещена гиря массы m . Тогда сила $F = mg$ создает давление $p = \frac{F}{S}$. При перемещении на расстояние Δx работа равна $\Delta A = F \cdot \Delta x = pS\Delta x = p\Delta V$. Если объем изменяется от значения V_1 до V_2 , то в общем случае надо записать

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (14.4)$$

На графике в pV -координатах работа A – это площадь под кривой, изображающей зависимость давления от объема.

14.2. Первое начало термодинамики

Изменить энергию системы можно двумя принципиально различными способами: 1) совершая работу A' , т.е. осуществляя изменение макропараметров системы; 2) подводя к системе тепло. Аддитивность этих двух способов энергообмена является сутью *первого начала термодинамики*: количество тепла Q сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы A над внешними телами, т.е.

$$Q = \Delta U + A. \quad (14.5)$$

В дифференциальной форме первое начало записывается так:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (14.6)$$

Если теперь проинтегрировать это выражение по всему процессу, то, учитывая (14.3), получим запись первого начала термодинамики в интегральном виде:

$$Q_{12} = (U_2 - U_1) + A_{12}. \quad (14.7)$$

По своему физическому смыслу первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения (изменения) энергии в термодинамике. Если, согласно закону изменения энергии в механике, работа неконсервативных сил равна приращению механической энергии системы (в частности, имеющая отрицательный знак работа сил трения равна уменьшению механической энергии системы), то, согласно первому началу термодинамики, приращение внутренней энергии термодинамической системы равно сумме работы сил, совершенных над системой, и энергии, переданной системе путем теплопередачи.

Первое начало термодинамики формулируется следующим образом: невозможно построить вечный двигатель первого рода, т.е. невозможно создать тепловую машину (или двигатель), которая работала бы без затраты энергии или без получения тепла извне. Действительно, если к системе не подводится теплота Q , то, в соответствии с последней формулой, полезная работа может быть совершена только за счет уменьшения внутренней энергии системы на величину ΔU . А так как внутренняя энергия любой системы ограничена, то и совершенная таким образом полезная работа будет некоторой ограниченной величиной. После исчерпания внутренней энергии совершение системой полезной работы прекратится, и двигатель остановится.

14.3. Число степеней свободы молекулы.

Больцмановский закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа

До сих пор рассматривалась модель идеального газа, молекулы которого считались материальными точками, т.е. одноатомный газ. Для таких молекул, согласно классической механике, число степеней свободы равно числу координат, необходимому для задания их положения в пространстве, а, следовательно, и число степеней свободы молекул одноатомного газа, равно трем. Однако газ может быть двухатомным, трехатомным и т.д. Для молекул таких газов характерно наличие внутренней структуры, а значит, дополнительных степеней свободы. Если атомы в молекуле жестко связаны между собой, в качестве дополнительных выступают вращательные степени, характеризующие угловое положение молекулы в пространстве. В этом случае двухатомные молекулы имеют дополнительно две вращательные степени свободы, и число их степеней свободы равно пяти. Для молекул, состоящих из трех и более жестко связанных атомов, суммарное число

степеней свободы будет равно шести, три из которых относятся к поступательному и три – вращательному движению.

Если атомы в молекуле связаны не жесткой, а упругой связью, то кроме вращательных, появляются еще и колебательные степени свободы, наличие которых необходимо учитывать.

В случае многоатомного газа распределение энергии его молекул по степеням свободы подчиняется больцмановскому закону равномерного распределения энергии, согласно которому средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на каждую поступательную и вращательную степень свободы молекулы, равна $\frac{kT}{2}$, а на каждую колебательную степень свободы – kT .

Средняя кинетическая энергия $\langle E_k \rangle$ любой многоатомной молекулы, обладающей i степенями свободы, равна

$$\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (14.8)$$

а число ее степеней свободы складывается из числа поступательных $i_{\text{пост}}$, вращательных $i_{\text{вращ}}$ и колебательных $i_{\text{колеб}}$ степеней свободы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}}. \quad (14.9)$$

Средняя полная энергия молекулы:

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT, \text{ где } i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}}. \quad (14.10)$$

Внутренняя энергия идеального газа равна сумме только кинетических энергий его молекул, так как молекулы идеального газа между собой не взаимодействуют и их потенциальная энергия равна нулю. Поэтому, согласно больцмановскому закону равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул, внутренняя энергия U_m идеального газа в количестве одного моля равна

$$U_m = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT, \quad (14.11)$$

где N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная.

Внутренняя энергия U произвольной массы m идеального газа:

$$U = \frac{m i}{\mu 2} RT, \quad (14.12)$$

где μ – молярная масса газа.

Итак, внутренняя энергия данной массы газа определяется только абсолютной температурой T .

14.4. Теплоемкость идеального газа

Эксперименты показывают, что во многих случаях приращение температуры тела прямо пропорционально количеству теплоты, сообщаемому ему. Для качественного описания этого соотношения вводят коэффициент пропорциональности C между количеством теплоты, сообщенным телу, и изменением его температуры, называемый *теплоемкостью*:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (14.13)$$

Этот коэффициент позволяет определить количество теплоты δQ , которое необходимо сообщить телу для повышения его температуры на величину dT . Единица измерения теплоемкости в СИ – джоуль на кельвин (Дж/К).

Для однородных тел вводятся понятия молярной и удельной теплоемкости. Молярная теплоемкость вещества C – скалярная величина, равная теплоемкости одного моля этого вещества:

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\mu}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (14.14)$$

где ν – количество вещества; m и μ – масса и молярная масса вещества соответственно. Единица измерения в СИ – джоуль на моль-кельвин (Дж/моль·К).

Удельная теплоемкость вещества c – скалярная физическая величина, равная теплоемкости единицы его массы:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (14.15)$$

Единица измерения в СИ – джоуль на килограмм-кельвин (Дж/кг·К).

Формула связи между молярной и удельной теплоемкостью вещества:

$$C = cm. \quad (14.16)$$

Уравнение, выражающее первое начало термодинамики с использованием молярной теплоемкости, записывается следующим образом:

$$CdT = dU_m + pdV_m, \quad (14.17)$$

где U_m и V_m – соответственно внутренняя энергия и объем одного моля газа.

Для процессов нагревания газа, в ходе которых поддерживается постоянным объем вещества либо его давление, вводят понятие теплоемкости при постоянном объеме C_V и при постоянном давлении C_p .

Уравнение первого начала термодинамики для изохорного процесса, записанное через теплоемкость:

$$C_V dT = dU_m. \quad (14.18)$$

Из этого следует выражение для теплоемкости газа при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V. \quad (14.19)$$

Символ объема V справа от частной производной означает, что при ее вычислении объем нужно считать постоянным.

Эксперименты показывают, что теплоемкость зависит от химического состава газа и от его температуры. Однако в не очень широком температурном диапазоне можно считать $C_V = \text{const}$ и тогда:

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad (14.20)$$

а сообщаемое при этом телу количество теплоты:

$$\Delta Q = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T. \quad (14.21)$$

Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, выражение для теплоемкости идеального газа при постоянном объеме имеет вид:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = i \frac{R}{2}. \quad (14.22)$$

Для идеального газа уравнение первого начала термодинамики для изобарного процесса преобразуется:

$$C_p dT = C_V dT + p dV_m, \quad C_p = C_V + p \left(\frac{dV_m}{dT} \right)_p. \quad (14.23)$$

Используя уравнение Клапейрона-Менделеева ($pV_m = RT$) для одного моля газа, находим

$$\frac{\partial V_m}{\partial T} = \frac{R}{p}. \quad (14.24)$$

Тогда получаем формулу, называемую соотношением Майера:

$$C_p = C_V + R. \quad (14.25)$$

С учетом выражения для C_V имеем

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (14.26)$$

Итак, теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме. Это связано с тем, что при изобарическом процессе в отличие от изохорического совершается работа, на выполнение которой затрачивается часть подведенной теплоты. Молярная теплоемкость идеального газа зависит от вида процесса, в котором он участвует, и от внешних условий. Например, для адиабатического процесса, когда

теплообмен с окружающей средой отсутствует и $\delta Q = 0$, она равна нулю, а для изотерического при $dT = 0$ – бесконечности.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы позволяет определять теплоемкость не только газов, но и твердых тел, для которых был установлен закон Дюлонга и Пти. Этот закон может быть сформулирован как закон постоянства молярной теплоемкости (при $V = \text{const}$) для большинства твердых тел, состоящих из простых соединений. Эта теплоемкость равна $24,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Этот закон можно объяснить равномерным распределением энергии по степеням свободы. Считая, что твердое тело состоит из атомов, каждый из которых представляет собой гармонический осциллятор с тремя степенями свободы, имеем на каждую степень свободы атома среднюю кинетическую энергию $\frac{kT}{2}$ и такую же среднюю потенциальную энергию. Тогда внутреннюю энергию одного моля вещества можно определить по формуле

$$U_m = 3N_A kT, \quad (14.27)$$

и его молярная теплоемкость будет равна

$$C_V = 3R, \quad (14.28)$$

что хорошо согласуется с указанным выше значением. Закон Дюлонга и Пти удовлетворительно выполняется при комнатной температуре и более высоких температурах. Однако при низких температурах происходит «вымерзание» колебательных степеней свободы и молярная теплоемкость твердых тел уменьшится по закону $C_V \sim T^3$. Расхождение с экспериментальными данными устраняется в квантовой теории теплоемкости.

Контрольные вопросы

1. В чем суть закона Больцмана о распределении энергии по степеням свободы молекул?
2. Как графически можно изобразить работу газа при изменении его объема?
3. Сформулируйте первое начало термодинамики и объясните его смысл.

4. Что такое удельная, молярная теплоемкости?

ЛЕКЦИЯ 15

15.1. Рассмотрение изопроцессов в идеальных газах с помощью первого начала термодинамики

При изохорном процессе ($V = \text{const}$) газ не совершает работы над внешней средой:

$$\delta A = p dV = 0, \quad (15.1)$$

где p – давление газа. Поэтому из первого начала термодинамики следует, что все количество теплоты, поступающее в систему, идет на увеличение внутренней энергии U идеального газа:

$$\delta Q = dU. \quad (15.2)$$

Бесконечно малое изменение внутренней энергии идеального газа в количестве одного моля dU_m выражается через элементарное изменение его температуры dT и его теплоемкость при постоянном объеме C_V :

$$dU_m = C_V dT. \quad (15.3)$$

Элементарное изменение температуры dT идеального газа при изохорном процессе связано с сообщаемым газу бесконечно малым количеством теплоты и с его изохорной теплоемкостью формулой:

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (15.4)$$

или

$$\delta Q = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} R dT. \quad (15.5)$$

При изохорном нагревании газа его давление возрастает, при изохорном охлаждении уменьшается.

При изобарном ($p = \text{const}$) процессе передаваемое идеальному газу количество теплоты расходуется одновременно на увеличение его внутренней энергии и совершение работы над внешними телами. Работа A , совершаемая газом при увеличении объема от V_1 до V_2 :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (15.6)$$

На диаграмме изобарного процесса в координатах p, V работа газа при изменении объема от V_1 до V_2 определяется площадью прямоугольника под линией изобары.

Выражение для работы идеального газа при изобарном расширении от V_1 до V_2 с учетом уравнения Клапейрона-Менделеева имеет вид

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{\mu} R(T_2 - T_1). \quad (15.7)$$

Сообщенное идеальному газу в изобарном процессе количество теплоты:

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C_p dT = \left(\frac{i+2}{2} \right) \frac{M}{\mu} R dT \quad (15.8)$$

приводит к увеличению внутренней энергии газа на величину

$$dU = \frac{M}{\mu} C_p dT \quad (15.9)$$

и совершению элементарной работы $\delta A = \frac{M}{\mu} R dT$.

При изобарном нагревании газа происходит его расширение, при изобарном охлаждении – сжатие.

При изотермическом ($T = \text{const}$) процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется, поскольку

$$dU = \frac{M}{\mu} C_p dT = 0. \quad (15.10)$$

Поэтому из первого начала термодинамики следует, что все получаемое идеальным газом в изотермическом процессе количество теплоты затрачивается на совершение работы против внешних сил:

$$\delta Q = \delta A; \quad Q = A. \quad (15.11)$$

Если теплота сообщается газу, он изотермически расширяется; если газ теплоту отдает ($\delta Q < 0$), он изотермически сжимается.

Выражение для полной работы, совершаемой идеальным газом при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (15.12)$$

где p_1 и p_2 – давление идеального газа в состояниях, в которых он обладает объемом V_1 и V_2 соответственно. При изотермическом сжатии газа совершаемая им работа отрицательна, т.е. работу над газом совершают внешние тела, а газ отдает теплоту во внешнюю среду. Теплоемкость газа в изотермическом процессе $C_T = \pm\infty$, так как $\delta Q \neq 0$, а $dT = 0$.

15.2. Адиабатический процесс с идеальным газом

Адиабатический (адиабатный) процесс – термодинамический процесс, при котором система не обменивается с внешней средой теплотой, $\delta Q = 0$. В природе к таким процессам можно отнести все быстропротекающие процессы, например, процесс распространения звука в среде, так как скорость распространения звуковой волны настолько велика, обмен энергией между волной и средой произойти не успевают. При условии $\delta Q = 0$ из первого начала термодинамики следует, что в адиабатическом процессе

$$\delta A = -dU, \quad p dV = -\frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (15.13)$$

Определив полные дифференциалы от правой и левой частей уравнения Клапейрона-Менделеева, получим

$$p dV + V dp = \frac{M}{\mu} R dT. \quad (15.14)$$

Вычитая из этой формулы выражение (15.13), находим

$$Vdp = \frac{M}{\mu} R dT + \frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (15.15)$$

С учетом соотношения Майера имеем

$$Vdp = \frac{M}{\mu} C_p dT. \quad (15.16)$$

Умножив (15.13) на отношение теплоемкостей $\frac{C_p}{C_V}$ и сложив полученное выражение с (15.16), найдем

$$\gamma p dV + V dp = 0, \quad (15.17)$$

где γ – показатель адиабаты:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (15.18)$$

Разделив уравнение (15.17) на произведение pV , получим

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (15.19)$$

или

$$\gamma d(\ln V) + d(\ln p) = 0. \quad (15.20)$$

Отсюда следует

$$d \ln(pV^\gamma) = 0, \quad (15.21)$$

после интегрирования

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (15.22)$$

Выражение (15.22) названо уравнением Пуассона. Используя другие параметры состояния, выражение (15.22) можно записать так

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad (15.23)$$

$$p^{1-\gamma}V^{\gamma} = \text{const}. \quad (15.24)$$

Сравнивая уравнение Пуассона с уравнением Бойля-Мариотта $pV = \text{const}$, можно убедиться, что адиабата идеального газа, построенная в координатах p и V , всегда круче изотермы (рис. 15.1). Это связано с тем, что показатель адиабаты для газов всегда больше единицы и имеет наибольшее значение у одноатомных газов. Поэтому самую крутую адиабату имеют инертные газы, молекулы которых состоят из одного атома.

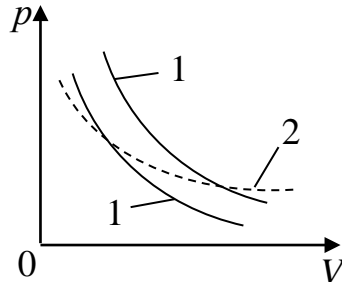


Рис. 15.1

Работа идеального газа при адиабатическом процессе сопровождается изменением объема газа от V_1 до V_2 :

$$A = -\frac{M}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2), \quad (15.25)$$

где T_1 и T_2 — температуры газа с объемами V_1 и V_2 соответственно. Формула для работы, выраженная через параметры p и V :

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \right), \quad (15.26)$$

где p_1 – давление газа в состоянии с параметрами V_1, T_1 . Работа идеального газа при адиабатическом расширении меньше, чем при изотермическом расширении, по причине того, что при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом – температура поддерживается постоянной за счет притока извне эквивалентного количества теплоты. Теплоемкость газа в адиабатическом процессе равна нулю, так как теплота в систему не поступает.

15.3. Политропные процессы с идеальным газом

Политропный процесс – термодинамический процесс, при котором остается постоянной теплоемкость C системы. Примеры политропных процессов: изобарный ($C = C_p$); изохорный ($C = C_V$); изотермический ($C = \pm\infty$); адиабатический ($C = 0$). Кривая, представляющая такие процессы графически, называется политропой. Уравнение политропы для идеального газа:

$$pV^n = \text{const}, \quad (15.27)$$

где n – показатель политропы: безразмерная величина, значение которой равно

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (15.28)$$

При различных значениях показателя политропы n из уравнения политропы следуют уравнения изо процессов:

$n = 0$ – изобарный процесс: $p = \text{const}$;

$n = 1$ – изотермический процесс: $pV = \text{const}$;

$n = \gamma$ – адиабатический процесс: $pV^\gamma = \text{const}$;

$n = \pm\infty$ – изохорный процесс: $V = \text{const}$.

Молярная теплоемкость идеального газа в политропном процессе:

$$C = \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)} R. \quad (15.29)$$

Из формулы теплоемкости идеального газа в политропном процессе для каждого из значений показателя политропы следуют выражения для теплоемкостей этих процессов:

$$n = 0 \text{ – изобарный процесс: } C = C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R;$$

$$n = 1 \text{ – изотермический процесс: } C = C_T = \pm\infty;$$

$$n = \gamma \text{ – адиабатический процесс: } C = 0;$$

$$n = \pm\infty \text{ – изохорный процесс: } C = C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

15.4. Обратимые и необратимые термодинамические процессы

Обратимым называется физический процесс, после совершения которого физической системой, существует возможность ее возврата в исходное состояние таким образом, что во всех материальных объектах, окружающих эту систему, не происходит никаких изменений. *Необратимый процесс* – любой процесс, не удовлетворяющий этому условию, т.е. такой процесс, после завершения которого, физическую систему нельзя вернуть в исходное состояние так, чтобы с материальными объектами, окружающими ее, не произошло никаких изменений. Примером обратимого процесса могут служить идеализированные модели механических явлений, исключаящие наличие в системе трения, т.е. диссипацию энергии. Пример необратимого процесса – торможение тела над действием силы трения. Под ее действием при отсутствии других приложенных к телу сил рассматриваемое тело замедляется и останавливается. В реальных механических системах трение существует всегда, поэтому все реальные механические процессы сопровождаются диссипацией энергии и, следовательно, необратимы. Любой обратимый термодинамический процесс является равновесным. Обратное утверждение неверно, т.е. не любой равновесный процесс обратим. Обратимые процессы – идеальная модель реальных процессов, которые все необратимы. Важность изучения свойств обратимых процессов состоит в том, что во многих практических задачах процессы можно с хорошей точностью считать обратимыми, т.е. наиболее экономичными.

Контрольные вопросы

1. Как применяется первое начало термодинамики к различным изопроцессам?

2. Запишите уравнение адиабатического процесса для идеального газа.
3. Какие процессы называются политропными?
4. Чем отличаются обратимые и необратимые процессы? Почему все реальные процессы необратимы?

ЛЕКЦИЯ 16

16.1. Круговой процесс. Тепловой двигатель и холодильная машина.

Коэффициент полезного действия (КПД) теплового двигателя и холодильный коэффициент

Круговым процессом (циклом) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На графике равновесный круговой процесс изображается с помощью замкнутой кривой (рис. 16.1).

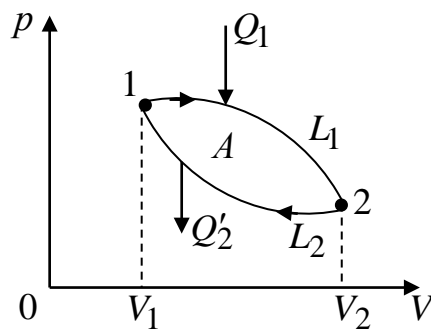


Рис. 16.1

Любой равновесный круговой процесс с идеальным газом можно разбить на два этапа: расширение газа, при котором работа системы положительна; сжатие газа, при котором совершаемая им работа отрицательна.

Работа идеального газа в круговом процессе равна площади фигуры, ограниченной замкнутой кривой, которая изображает процесс в координатах p , V . Круговой процесс может протекать в одном из двух возможных направлений. Прямой цикл – круговой процесс, кривая которой в координатах p , V проходится по часовой стрелке (положительное направление). Работа прямого цикла положительна. Обратный цикл – круговой процесс, кривая графика которого в координатах p , V проходится против часовой стрелки (отрицательное направление). Работа в обратном цикле отрицательна.

Тепловой двигатель – двигатель, совершающий механическую работу за счет полученной от внешних тел теплоты. В основе работы теплового

двигателя лежат круговые или циклические процессы. В состав теплового двигателя входят: нагреватель – термостат с температурой T_1 ; рабочее тело – совершающий работу при расширении газ, пар и т.д.; холодильник – термостат с температурой $T_2 < T_1$.

В ходе цикла рабочее вещество некоторое время получает тепло, а затем оно его отдает. В циклическом процессе рабочее вещество то расширяется, то сжимается. При расширении рабочее вещество совершает работу над окружающими телами, а при сжатии над рабочим веществом совершают работу окружающие тела.

Применим первое начало термодинамики для описания цикла. Так как после завершения цикла рабочее вещество возвращается в исходное состояние, $\Delta U = 0$. В таком случае тепло Q , полученное рабочим веществом за цикл, будет равно совершаемой им работе:

$$Q = A. \quad (16.1)$$

Пусть Q_1 – тепло, полученное рабочим веществом за один цикл от нагревателя, а Q'_2 – тепло, отданное рабочим веществом за один цикл холодильнику (тепловой «шлак»). Следовательно, суммарное тепло, получаемое рабочим веществом за цикл, будет

$$Q = Q_1 - Q'_2. \quad (16.2)$$

Отметим, что наличие холодильника и передача ему части полученной от нагревателя теплоты, является обязательным, так как иначе работа теплового двигателя невозможна. Действительно, для получения механической работы необходимо наличие потока, в данном случае потока теплоты. Если же холодильник будет отсутствовать, то рабочее тело неизбежно придет к тепловому равновесию с нагревателем и поток теплоты прекратится.

Пусть из состояния 1 в состояние 2 рабочее вещество переходит в процессе вдоль кривой L_1 . При этом оно совершает работу

$$A_1 = \int_{L_1} p dV,$$

которая равна площади под кривой L_1 . Затем рабочее вещество сжимается и переходит из состояния 2 в состояние 1 по кривой L_2 . Работа

$$A_2 = \int_{L_2} p dV,$$

совершаемая при сжатии, отрицательна, а ее абсолютное значение равно площади под кривой L_2 . Работа, совершаемая за цикл, будет

$$A = A_1 + A_2 = A_1 - |A_2|.$$

Так как $A_1 > |A_2|$, работа A в данном случае есть положительная величина, равная площади внутри контура. При помощи формулы (16.2) преобразуем (16.1) к виду

$$Q_1 = A + Q'_2. \quad (16.3)$$

Из этого равенства следует, что часть тепла Q_1 , сообщаемого рабочему веществу нагревателем, идет на совершение им работы A , а другая часть Q'_2 передается рабочим веществом холодильнику. Эффективность тепловой машины характеризуется коэффициентом полезного действия (КПД) η , который определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}. \quad (16.4)$$

Термодинамический цикл, осуществляемый в обратном направлении, может быть использован для работы холодильной машины (рис. 16.3). В отличие от тепловых двигателей, такие машины не предназначены для получения механической работы из теплоты; они позволяют осуществлять охлаждение различных тел за счет совершения работы.

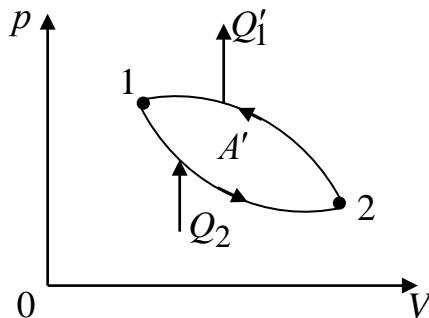


Рис. 16.3

В холодильной машине, вследствие совершения внешними телами работы A' над рабочим телом, происходит отвод теплоты Q_2 от охлаждаемого тела и передача теплоты Q_1' тепловому резервуару, в качестве которого обычно выступает окружающая среда. КПД, или холодильный коэффициент холодильной машины, можно определить как отношение отведенного от охлаждаемого тела количества теплоты Q_2 к затраченной для этого механической работе A' :

$$\eta_{\text{х.м}} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}. \quad (16.5)$$

Поскольку, в зависимости от конкретной конструкции холодильной машины, количество отводимой от охлаждаемого тела теплоты Q_2 может как превышать затраченную работу A' , так и быть меньше ее, КПД холодильной машины, в отличие от КПД тепловой машины, может быть как больше, так и меньше единицы. Заметим, что холодильная машина может быть использована не только для охлаждения различных тел, но и для отопления помещения (принцип динамического отопления).

16.2. Цикл Карно. КПД реальных тепловых двигателей

Цикл Карно – обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических процессов и двух адиабатических процессов. Из теоретического анализа следует, что работающий по циклу Карно тепловой двигатель имеет максимально возможный КПД. Прямой цикл Карно состоит из четырех этапов (рис. 16.2).

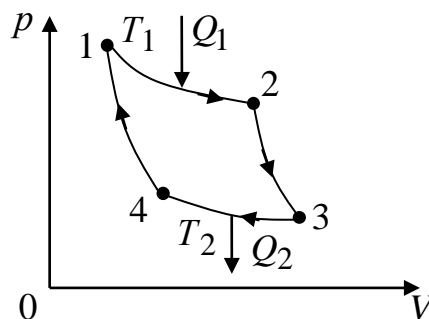


Рис. 16.2

Первый этап – изотермическое расширение 1-2 при температуре нагревателя T_1 . Внутренняя энергия идеального газа в этом процессе не меняется, и все количество получаемой газом от нагревателя теплоты Q_1 идет на совершение газом работы A_{12} при расширении:

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (16.6)$$

Второй этап – адиабатическое расширение 2 – 3. Температура рабочего тела при этом уменьшается от температуры нагревателя T_1 до температуры холодильника T_2 . Согласно первому началу термодинамики, работа расширения в этом процессе совершается газом за счет убыли внутренней энергии:

$$A_{23} = -\nu C_V (T_2 - T_1), \quad (16.7)$$

Работа положительная, так как $T_2 - T_1 < 0$. Третий этап – изотермическое сжатие 3 – 4 при температуре холодильника T_2 . Работа газа A_{34} отрицательна, поскольку работу над ним совершают внешние тела. При этом теплота Q_2 отдается рабочим телом холодильнику ($Q_2 > 0$):

$$Q_2 = -A_{34} = -\nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (16.8)$$

Четвертый этап – адиабатическое сжатие 4-1. Температура газа в этом процессе повышается до начального значения T_1 . Работа внешних сил приводит к увеличению внутренней энергии газа

$$A_{41} = -\nu C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}. \quad (16.9)$$

Полная работа, совершаемая газом в результате полного цикла Карно, равна сумме работ газа на каждом из этапов цикла:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2. \quad (16.10)$$

Выражение для термического КПД прямого цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (16.11)$$

Из этого выражения следует, что значение КПД цикла Карно не зависит от вида рабочего тела теплового двигателя и определяется только разностью температур нагревателя T_1 и холодильника T_2 .

Цикл Карно это идеализированная модель, которая в «чистом виде» не может быть реализована в реальных тепловых двигателях, поскольку реальные процессы происходят быстрее, чем это необходимо для того, чтобы они были изотермическими, и в то же время не настолько быстро, чтобы быть адиабатическими. В силу отличия цикла любой тепловой машины от цикла Карно, КПД реального теплового двигателя всегда меньше максимально возможного КПД, т.е. теоретического КПД прямого цикла Карно. Приблизительные значения КПД основных типов тепловых двигателей: паровая машина – $\eta \leq 20 \div 25$ %; карбюраторный двигатель – $\eta = 18 \div 24$ %; дизельный двигатель – $\eta = 30 \div 39$ %; газовая турбина – $\eta \leq 34$ %.

16.3. Энтропия и ее статистическое толкование.

Энтропия идеального газа

Понятие энтропии было введено в 1865 г. Р.Клаузиусом. Для выяснения физического смысла этого понятия рассматривают отношение количества теплоты Q , сообщенной термодинамической системе в изотермическом процессе, к термодинамической температуре T этого процесса. Это отношение называют приведенным количеством теплоты. Произведенное количество теплоты, сообщаемое телу на бесконечно малом участке процесса, равно $\frac{\delta Q}{T}$. Строгий анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое системе в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (16.12)$$

Равенство нулю интеграла (16.12) означает, что стоящее под знаком интеграла выражение – полный дифференциал некоторой функции, зависящей только от состояния термодинамической системы, а не от того способа (процесса), которым система была приведена в текущее состояние.

Итак, *энтропия* S – функция состояния термодинамической системы, дифференциал которой равен:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (16.13)$$

Единица измерения энтропии в системе СИ – джоуль на кельвин (Дж/К).

Из определения энтропии следует, что к изоэнтропийным процессам ($S = \text{const}$) относится адиабатический процесс, так как при адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, а следовательно $dS = 0$. Энтропия относится к аддитивным физическим величинам, аналогично внутренней энергии, массе, объему и другим. Энтропия любой системы равна сумме энтропий отдельных тел, входящих в эту систему.

Величина энтропии в обратимых процессах изолированной термодинамической системы остается неизменной: $\Delta S = 0$. Энтропия изолированной системы в ходе совершения системой необратимого процесса возрастает: $\Delta S > 0$. Если система не является изолированной, то ее энтропия может вести себя любым образом.

Итак, энтропия изолированной системы не убывает ни при каких совершаемых ею процессах

$$\Delta S \geq 0. \quad (16.14)$$

Это неравенство называется неравенством Клаузиуса. Необходимо специальное взаимодействие с окружающей средой, чтобы препятствовать возрастанию энтропии в микросистеме. Примером могут служить все живые существа (открытые системы).

Изменение энтропии термодинамической системы при равновесном переходе этой системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (16.15)$$

Так как внутренняя энергия определяется только с точностью до произвольной постоянной, то значение энтропии также содержит произвольное слагаемое. Физический смысл имеет не энтропия системы, а разность энтропий двух состояний данной системы.

Более глубокий смысл энтропии раскрывается в статистической физике. Энтропия связывается с термодинамической вероятностью W состояния системы (статистический вес). Термодинамическая вероятность W состояния системы – это число всевозможных микросостояний, при которых осуществляется данное макросостояние системы. Термодинамическая вероятность всегда больше или равна единице, в отличие от математического понятия вероятности. Известна формула Больцмана для энтропии (высечена на его памятнике):

$$S = k \ln W , \quad (16.16)$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность.

В формуле Больцмана содержится статистическое толкование энтропии: энтропия – мера беспорядка состояния системы. Из формулы Больцмана следует, что значение энтропии увеличивается с ростом числа микросостояний, соответствующих рассматриваемому термодинамическому макросостоянию. В состоянии равновесия – наиболее вероятного состояния системы – число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Энтропия идеального газа. Пусть начальное 1 и конечное 2 состояния газа определяются переменными p_1, V_1 и p_2, V_2 . Элементарное приращение энтропии может быть получено с учетом ($\delta Q = TdS$) первого начала термодинамики:

$$TdS = dU + pdV . \quad (16.17)$$

Так как $dU = C_V dT$ и $pV = \nu RT$, получим

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} . \quad (16.18)$$

Взяв дифференциал от $\nu RT = pV$, получим

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} , \quad (16.19)$$

и формуле (16.18) можно придать вид:

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V}, \quad (16.20)$$

где учтено, что $C_p = C_V + R$. Проинтегрировав последнее выражение, получим в результате

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (16.21)$$

Контрольные вопросы

1. Проанализируйте прямой и обратный циклы.
2. Запишите выражение для термического КПД прямого цикла Карно.
3. Дайте понятие энтропии и объясните ее математическое выражение для различных процессов.
4. Как энтропия связана с термодинамической вероятностью?

ЛЕКЦИЯ 17

17.1. Второе начало термодинамики и границы его применимости.

Третье начало термодинамики

Первое начало термодинамики не дает возможность определить направление термодинамических процессов. Первое начало не запрещает целый ряд процессов, которые не осуществляются в реальности, например, процесс превращения теплоты целиком в работу. Первое начало не отрицает вечный двигатель второго рода – воображаемый периодически действующий двигатель, который получает тепло от одного источника (нагревателя) и превращает это тепло полностью в работу. Необходимость в отборе из всех мыслимых процессов, не запрещаемых первым началом термодинамики, тех, которые встречаются в природе, на основе накопленных опытных фактов (середина XIX века) привела к формулировке *второго начала термодинамики*.

Второе начало термодинамики имеет несколько эквивалентных формулировок.

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

Формулировка Кельвина: невозможен процесс, единственным результатом которого является совершение работы за счет охлаждения одного тела.

Формулировка, запрещающая вечный двигатель второго рода: невозможен периодически действующий механизм, который все получаемое от нагревателя количество теплоты целиком переводил бы в работу; часть этого количества теплоты (тепловой «шлак») должна быть отдана холодильнику.

Статистическая формулировка: энтропия изолированной системы не может убывать при любых происходящих в ней процессах:

$$dS \geq 0. \quad (17.1)$$

Принцип возрастания энтропии приводит к мысли (Клаузиус), что энтропия Вселенной приближается к максимальному, по достижении которого во Вселенной прекратятся какие бы то ни были процессы. Должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невозможны. Наступит тепловая смерть Вселенной.

В настоящее время установлено, что утверждение о наступлении этого события было ошибочным. Причина ошибки: неправомерность применения второго начала термодинамики к столь сложной и безграничной изолированной системе, как Вселенная. Выяснилось, что из-за тяготения однородное изотермическое распределение вещества во Вселенной не соответствует максимуму энергии, поскольку такое состояние не является наиболее вероятным. Вселенная нестационарная – она расширяется, и первоначально однородное вещество распадается под действием сил тяготения, образуя звезды, галактики, скопления галактик и т.д.

Третье начало термодинамики. При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия системы также стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (17.2)$$

Это утверждение составляет содержание принципа Нернста, который называют также третьим началом термодинамики.

17.2. Межмолекулярное взаимодействие. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критические параметры состояния вещества

В модели идеального газа пренебрегается взаимодействием между микрочастицами газа (атомами или молекулами). Молекулы реальных газов притягиваются и отталкиваются друг друга при помощи сил межмолекулярного взаимодействия, имеющих электромагнитное происхождение. На близких расстояниях преобладает отталкивание, на более далеких – притяжение. Для расстояний $10^{-8} - 10^{-9}$ м сила взаимодействия между молекулами может быть описана эмпирической формулой:

$$F = -\frac{a}{r^7} + \frac{b}{r^n}, \quad (17.3)$$

где a, b – постоянные, r – расстояние между центрами масс молекул, $n = 9 \div 15$.

Слагаемое, обозначающее притяжение молекул входит в эту формулу со знаком минус, член, отвечающий за отталкивание, положителен. На рис. 17.1 приведен график зависимости от расстояния r потенциальной энергии $W(r)$ взаимодействия двух атомов, которая связана с проекцией силы соотношением:

$$\frac{dW}{dr} = -F(r). \quad (17.4)$$

Из этой формулы следует, что 1) при расстояниях $r > r_0$, когда атомы притягиваются и сила $F < 0$, производная функции $W(r)$ положительна, а самая функция является возрастающей; 2) при расстояниях $r < r_0$ атомы отталкиваются, сила $F > 0$, производная функции $W(r)$ отрицательна и сама функция убывает. При $r = r_0$ потенциальная энергия двух атомов принимает наименьшее значение W_0 .

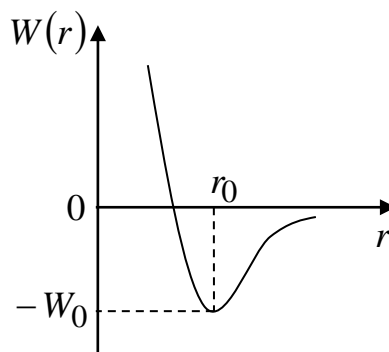


Рис. 17.1

Частный случай общего выражения для зависимости $W(r)$ -формула Ленарда-Джонса:

$$W = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{b_1}{r^{12}}. \quad (17.5)$$

Эта формула была установлена опытным путем.

Вид агрегатного состояния определяется соотношением между модулем минимального значения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия $|W_0|$ и kT – средней энергией, приходящейся на одну степень свободы теплового движения молекул: $|W_0| \ll kT$, вещество – газ; $|W_0| \approx kT$, вещество – жидкость; $|W_0| \gg kT$, состояние вещества – твердое.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Было предложено несколько эмпирических уравнений, пригодных для описания состояния реальных газов. Самым простым из этих уравнений является уравнение Ван-дер-Ваальса, которое имеет вид:

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = RT, \quad (17.6)$$

где a и b – постоянные коэффициенты для данного газа; v – количество молей газа. Газ, подчиняющийся уравнению (17.6), называют ван-дер-ваальским.

Поправка в первой скобке, $\frac{va}{V^2}$, обусловлена силами притяжения между молекулами. Действие этих сил приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением. Суммарное давление внутри газа p' можно записать:

$$p' = p + \frac{av^2}{V^2}, \quad (17.7)$$

где постоянная a зависит от свойств газа.

Вторая поправка связана с собственным объемом молекул. Дело в том, что в случае проявления короткодействующих сил отталкивания невозможно аппроксимировать молекулы материальными точками, т.е. пренебрегать их размерами. Поэтому необходима поправка, учитывающая занимаемый молекулами объем bv . Тогда свободный от молекул объем V' можно определить следующим образом:

$$V' = V - bv. \quad (17.8)$$

Величину bv и, следовательно, эффективный объем, занимаемый молекулами газа, нельзя получить из простых механических моделей, так как размеры молекул определяются характером сил отталкивания. Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса по своей сути является эмпирическим, коэффициенты a и b определяют экспериментально.

Исследуем изотермический процесс в ван-дер-ваальском газе. В случае одного моля газа ($\nu = 1$) уравнение (17.6) примет вид:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (17.9)$$

При $T = \text{const}$ это равенство дает зависимость $p = p(V)$, которая описывает изотермический процесс. Эта функция обладает свойствами:

$$\lim_{V \rightarrow b} p(V) = \infty, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} p(V) = 0, \quad (17.10)$$

т.е. график функции $p = p(V)$ имеет две асимптоты: $V = b$ и $p = 0$. С целью построения графика функции $p = p(V)$ найдем ее производную:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}. \quad (17.11)$$

Необходимое условие экстремума ($\frac{dp}{dV} = 0$) приводит к уравнению

$$RTV^3 - 2a(V-b)^2 = 0. \quad (17.12)$$

Это уравнение содержит параметр – температуру T . Можно показать, что при достаточно высоких температурах, когда $T > T_{\text{кр}}$, уравнение (17.12) не имеет корней в области $V > b$. Значение $T_{\text{кр}}$ называется критической температурой. В таком случае производная (17.11) всюду в области $V > b$ отрицательна. Поэтому функция в этой области будет монотонно убывающей.

При $T < T_{\text{кр}}$ уравнение (17.12) имеет два корня V_1 и V_2 , производная (17.9) равна нулю, а функция имеет минимум ($V = V_1$) и максимум ($V = V_2$) (рис. 17.2).

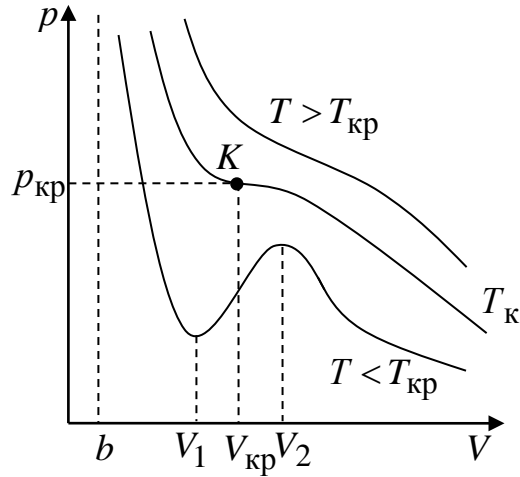


Рис. 17.2

В интервале (V_1, V_2) производная положительна. Это означает, что при расширении газа его давление увеличивается, а при сжатии оно уменьшается. Газ, обладающий таким свойством, не может существовать в однородном состоянии (абсолютная неустойчивость).

При $T = T_{кр}$ уравнение (17.12) имеет один корень, который обозначается $V_{кр}$, и соответствующая точка на графике является точкой перегиба K . Можно получить следующие значения критических параметров:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}. \quad (17.13)$$

Таким образом, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует существование у реальных газов критической точки (критического состояния) с параметрами $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $p_{кр}$, значения которых зависят от свойств газа.

17.3. Изотермы реальных газов

На рис. 17.3 показаны экспериментально полученные изотермы, характерные для многих веществ.

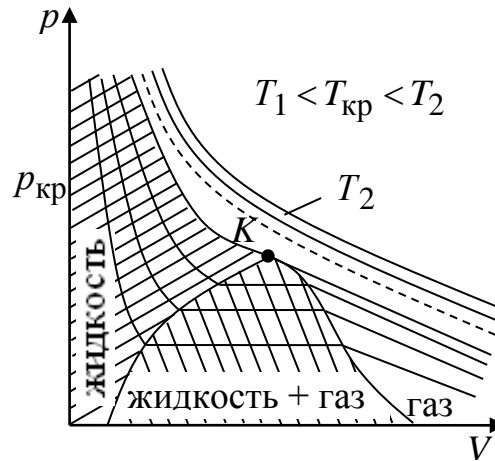


Рис. 17.3

На этих кривых виден горизонтальный участок, который заменяет немонотонный участок на изотермах газа Ван-дер-Ваальса. Этот участок соответствует сжижению газа, которое при заданной температуре происходит при постоянном давлении. При этом существует двухфазная система жидкость-газ. Слева от горизонтального участка, где изотерма становится монотонно убывающей функцией $p(V)$, весь газ превращается в жидкость.

В первой половине XIX в. предполагали существование абсолютных газов, которые не могут быть сжижены ни при каких условиях. Однако опыты показали, что любое вещество может быть сжижено при достаточно высоком давлении и низкой температуре.

Совокупность участков изотерм реального газа, соответствующих двухфазным системам жидкость-газ, образует колоколообразную фигуру, вершиной которой является критическая точка. При $T > T_{кр}$ вещество существует только в газообразном состоянии, а при $T < T_{кр}$ оно может быть сжижено. Для гелия $T_{кр} = 5,2$ К, поэтому долгое время его считали абсолютным газом.

В отличие от гелия, водорода, кислорода и азота, чьи критические температуры достаточно низкие, вода ($T_{кр} = 647$ К) и ртуть ($T_{кр} = 1820$ К) существуют как в жидком, так и в газообразном состоянии при комнатной температуре. Поэтому возникли такие понятия, как «водяной пар» и «пары ртути». С исчезновением понятия «абсолютный газ» исчезло различие между терминами «газ» и «пар».

17.4. Фазы. Фазовые превращения. Диаграмма состояний

Состояние вещества меняется при изменении внешних условий. Эти изменения бывают двух типов: чисто количественные изменения, растет или уменьшается плотность, магнитная проницаемость, показатель преломления и т.д.; качественные изменения, например, вода при охлаждении превращается в лед, а при нагревании в пар. Жидкость, твердое тело, газ – это три агрегатных состояния вещества, три фазы. Различные фазы вещества при определенных условиях могут сосуществовать. Так, если в реке плавают льдины, а в воздухе находятся водяные пары, одновременно существуют три различные фазы, три агрегатных состояния одного вещества – воды, H_2O . Итак, макроскопическая часть среды (вещества), имеющая однородный физико-химический состав, называется средой. Если система состоит из вещества в одном каком-то состоянии, она называется однофазной, однородной, или гомогенной, если сосуществуют более одной фазы – система многофазная, неоднородная, гетерогенная.

В то же время система, состоящая из нескольких веществ, может оставаться гомогенной. В частности, если все вещества, входящие в систему находятся в газообразном состоянии, она обязательно будет гомогенной. Для конденсированного состояния это не всегда верно. Смесь воды и спирта гомогенна, так как эти жидкости растворяются друг в друге. А вот капли жира в воде образуют отдельную фазу, хотя и жир, и вода находятся в жидком состоянии.

Различные фазы могут соответствовать одному и тому же агрегатному состоянию и в системе, состоящей из одного вещества: алмаз и графит, оба представляющие собой твердый углерод, но отличающиеся строением кристаллической решетки; никель-парамагнетик и никель-ферромагнетик – примеры различных фаз одного вещества в твердом состоянии.

Переход вещества из одной фазы в другую называется *фазовым переходом*. Примерами фазовых переходов являются изменения агрегатного состояния вещества: испарение жидкости и конденсация (сжатие) газа, плавление твердого тела и кристаллизация жидкости, сублимация (возгонка), т.е. переход твердого тела в газообразное состояние и др.

Различают два рода фазовых переходов: первого рода – переходы, сопровождаемые поглощением или выделением количества теплоты; второго рода – переходы, в процессе которых не выделяется и не поглощается никакое количество теплоты. К фазовым переходам первого рода относится большинство фазовых переходов, например: испарение и конденсация; плавление и кристаллизация. Эти фазовые переходы осуществляются при

постоянной температуре. Энтропия и объем совершающей переход первого рода системы претерпевают изменения. Фазовые переходы второго рода характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. К фазовым переходам второго рода относятся: переходы между различными кристаллическими модификациями вещества; переход между двумя жидкими фазами гелия – He-I и He-II, вторая из которых обладает свойствами сверхтекучести.

Диаграмма состояний. Проведем на pT -плоскости кривые зависимости температуры фазового перехода от давления. Эти линии разделяют плоскость на области, соответствующие равновесному существованию однофазной системы. Мы получим так называемую диаграмму состояний – фазовую диаграмму. Типичный пример такой диаграммы приведен на рис. 17.4.

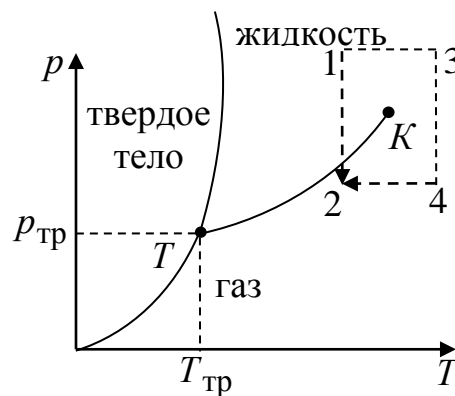


Рис. 17.4

Из начала координат к тройной точке T идет кривая перехода из твердой в газообразную фазу – кривая возгонки. В тройной точке могут одновременно сосуществовать три фазы – твердая, жидкая и газообразная. При давлениях, более низких, чем давление в этой точке, жидкость не существует. От тройной точки идут две кривые. Это кривая плавления и кривая испарения жидкости. Отметим, что все три кривые имеют положительный наклон $\frac{dp}{dT} > 0$. Действительно, переход к более высокотемпературной фазе, требующий подвода тепла ($S_2 - S_1 > 0$), сопровождается обычно и увеличением объема ($V_2 - V_1 > 0$). Кривая плавления идет гораздо круче двух остальных. Если кривая плавления, можно сказать, нигде не кончается, кривая испарения кончается в некоторой

точке K (рис. 17.4). Это так называемая критическая точка. При температурах выше критической на изотермах Ван-дер-Ваальса в pV – координатах нет участка с $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$. При температурах выше критической не бывает фазового перехода. Но это означает, что из жидкого в газообразное состояние вещество можно перевести, минуя кривую кипения. Так, из состояния 1 вещество можно перевести в состояние 2 (рис. 17.4) как по прямой, когда в некоторой точке происходит фазовое превращение, так и по пути 1-3-4-2, когда состояние меняется непрерывным образом. В определенном смысле можно сказать, что различие между газом и жидкостью скорее количественное, чем качественное. Отсутствие «обрывов» у кривых плавления и сублимации запрещает непрерывный переход между твердым и жидким и между твердым и газообразным состояниями.

Контрольные вопросы

1. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая от нагревателя, полностью преобразуется в работу?
2. Каковы границы применимости второго начала термодинамики?
3. Чем отличаются реальные газы от идеальных?
4. Что такое фаза? фазовый переход? Что можно узнать из диаграммы состояния, используемой для изображения фазовых превращений?

Библиографический список

1. Бондарев Б.В., Калашников Н.П. Курс общей физики. Кн.1. Механика. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 2005. - 351 с.
2. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. Основы физики. Учебное пособие. М.: Изд-во «Физматлит», 1995. – 380 с.
3. Дмитриева В.Ф., Прокофьев В.Л. Основы физики. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 2001. – 400 с.
4. Савельев И.В. Курс общей физики. В 5 кн. Кн.1. Механика: Учеб. пособие для втузов. М.: ООО «Издательство Астрель. АСТ», 2002. – 336 с.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 2004. – 557 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ 1.....	3
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИКИ.....	4
1.1. Механические модели.....	4
1.2. Основные понятия кинематики.....	5
1.3. Кинематика движения материальной точки.....	7
Контрольные вопросы.....	9
ЛЕКЦИЯ 2.....	10
2.1. Движение материальной точки по окружности.....	10
2.2. Кинематика вращательного движения твердого тела.....	11
ДИНАМИКА ПРЯМОЛИНЕЙНОГО ДВИЖЕНИЯ.....	12
2.3. Угловая скорость и угловое ускорение.....	12
2.4. Сила. Масса. Законы Ньютона.....	13
Контрольные вопросы.....	16
ЛЕКЦИЯ 3.....	16
3.1. Динамика материальной точки и поступательного движения твердого тела.....	16
3.2. Закон сохранения импульса. Центр масс механической системы.....	17
3.3. Уравнение движения тела переменной массы.....	20
Контрольные вопросы.....	21
ЛЕКЦИЯ 4.....	21
4.1. Работа и мощность.....	21
4.2. Кинетическая энергия.....	23
4.3. Удар абсолютно упругих и неупругих тел.....	24
Контрольные вопросы.....	27
ЛЕКЦИЯ 5.....	27
МЕХАНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА.....	27
5.1. Момент инерции. Теорема Штейнера.....	27
5.2. Момент силы.....	29
5.3. Кинетическая энергия при вращательном движении.....	30
5.4. Работа при вращательном движении.....	32
5.5. Уравнение динамики вращательного движения твердого тела....	32
Контрольные вопросы.....	34
ЛЕКЦИЯ 6.....	34
6.1. Момент импульса.....	34
6.2. Закон сохранения момента импульса.....	36

6.3. Аналогии между физическими величинами и законами поступательного и вращательного движений.....	37
Контрольные вопросы.....	39
ЛЕКЦИЯ 7.....	38
7.1. Консервативные и неконсервативные силы.....	38
7.2. Потенциальная энергия и ее связь с силой, действующей на материальную точку.....	38
7.3. Понятие о градиенте скалярной функции координат.....	39
7.4. Поле центральных сил.....	40
7.5. Механическая энергия системы.....	41
7.6. Потенциальная энергия системы.....	41
7.7. Закон сохранения и изменения механической энергии.....	41
7.8. Инерциальные и неинерциальные системы отсчета.....	42
Контрольные вопросы.....	44
ЛЕКЦИЯ 8.....	44
8.1. Механика жидкостей и газов.....	44
8.2. Установившееся движение жидкости.....	46
8.3. Ламинарное течение.....	46
8.4. Уравнение неразрывности.....	46
8.5. Уравнение Бернулли и его следствия. Динамическое давление.....	47
8.6. Течение жидкости по трубам. Закон Пуазейля.....	50
8.7. Понятие о турбулентном течении. Критерий Рейнольдса.....	51
8.8. Основные закономерности гидроаэромеханики.....	53
Контрольные вопросы.....	55
ЛЕКЦИЯ 9.....	55
ОСНОВЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ МЕХАНИКИ.....	55
9.1. Принцип относительности в механике. Преобразования Галилея.....	55
9.2. Постулаты специальной теории относительности. Преобразования Лоренца.....	57
9.3 Относительность одновременности.....	59
Контрольные вопросы.....	61
ЛЕКЦИЯ 10.....	61
10.1. Относительность промежутков времени и длин.....	61
10.2. Интервал между двумя событиями и его инвариантность.....	62
10.3. Релятивистский закон сложения скоростей.....	63
10.4. Основной закон релятивистской динамики материальной точки.....	64

10.5. Закон взаимосвязи массы и энергии.....	64
10.6. Законы сохранения релятивистской массы, энергии, импульса.....	66
10.7. Границы применимости классической механики.....	67
Контрольные вопросы.....	67
ЛЕКЦИЯ 11.....	68
11.1. Молекулярная физика и термодинамика. Статистический и термодинамический методы исследования.....	68
11.2. Нулевое начало термодинамики. Термодинамический процесс.....	68
11.3. Уравнение состояния идеального газа.....	70
Контрольные вопросы.....	73
ЛЕКЦИЯ 12.....	74
12.1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа. Физический смысл температуры.....	74
12.2. Закон Максвелла распределения молекул идеального газа по состояниям.....	76
12.3. Закон распределения молекул идеального газа по кинетическим энергиям.....	78
12.4. Барометрическая формула. Закон Больцмана. Распределение концентрации молекул во внешнем потенциальном поле.....	79
Контрольные вопросы.....	81
ЛЕКЦИЯ 13.....	82
13.1. Явление переноса. Диффузия.....	82
13.2. Явление переноса. Внутреннее трение.....	83
13.3. Явление переноса. Теплопередача.....	84
13.4. Длина свободного пробега молекул.....	86
13.5. Общие закономерности явлений переноса в газах.....	87
Контрольные вопросы.....	88
ЛЕКЦИЯ 14.....	89
14.1. Внутренняя энергия термодинамической системы U . Количество тепла Q и работа A	89
14.2. Первое начало термодинамики.....	90
14.3. Число степеней свободы молекулы. Закон Больцмана равномерного распределения энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа.....	91
14.4. Теплоемкость идеального газа.....	93

Контрольные вопросы.....	96
ЛЕКЦИЯ 15.....	97
15.1. Рассмотрение изопроцессов в идеальных газах с помощью первого начала термодинамики.....	97
15.2. Адиабатический процесс идеального газа.....	99
15.3. Политропные процессы идеального газа.....	102
15.4. Обратимые и необратимые термодинамические процессы.....	103
Контрольные вопросы.....	103
ЛЕКЦИЯ 16.....	104
16.1. Круговой процесс. Тепловой двигатель и холодильная машина. Коэффициент полезного действия (КПД) теплого двигателя и холодильный коэффициент.....	104
16.2. Цикл Карно. КПД реальных тепловых двигателей.....	107
16.3. Энтропия и ее статистическое толкование. Энтропия идеального газа.....	109
Контрольные вопросы.....	112
ЛЕКЦИЯ 17.....	112
17.1. Второе начало термодинамики и границы его применимости. Третье начало термодинамики.....	112
17.2. Межмолекулярное взаимодействие. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критические параметры состояния вещества.....	114
17.3. Изотермы реальных газов.....	117
17.4. Фазы. Фазовые превращения. Диаграмма состояний.....	119
Контрольные вопросы.....	121
Библиографический список.....	122