

**Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации**

Тульский государственный университет

Ю.Н.КОЛМАКОВ , Ю.А.ПЕКАР , Л.С.ЛЕЖНЕВА

**ТЕРМОДИНАМИКА
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

Лекции по физике

Тула 1999

УДК 537(07)

Термодинамика и молекулярная физика. Лекции по физике: Учеб. пособие/ Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар, Л.С.Лежнева; Тул.гос.ун-т, Тула, 1999, 138 с.

ISBN 5 – 7679 – 0074 – 4

Изложен материал раздела "Термодинамика и молекулярная физика" курса общей физики.

Предназначено для студентов всех специальностей физического и инженерно-технического профиля. Пособие может быть использовано студентами в процессе самостоятельной работы над курсом и лекториями, как основа для чтения этого раздела.

Ил.: 176.

Печатается по решению библиотечно-издательского совета Тульского государственного университета.

Рецензент: академик РАН, проф. А.А.Рухадзе (Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова).

ISBN 5 – 7679 – 0074 – 4

К $\frac{1604050000 - 16}{76\P(03) - 97}$ 6 – 97

© Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар,
Л.С.Лежнева, 1999
© Тульский государственный
университет, 1999

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Введение в термодинамику	7
1. Термодинамический и молекулярно-кинетический способы описания	7
2. Температура	10
3. Нулевое начало термодинамики	11
4. Уравнение состояния идеального газа	12
5. Работа	13
6. Внутренняя энергия термодинамической системы	15
7. Первое начало термодинамики	16
8. Внутренняя энергия и первое начало термодинамики для идеального газа	16
9. Изопроцессы в идеальном газе	17
Глава 2. Второе начало термодинамики. Тепловые машины	22
1. Термодинамическое определение энтропии	22
2. Второе начало термодинамики	23
3. Тепловые машины. Циклические процессы	26
4. Цикл Карно	28
Глава 3. Энтропия (статистический подход)	33
1. Энтропия при необратимых процессах	33
2. Термодинамическая вероятность	35
3. Статистическое определение энтропии. Формула Больцмана	39
4. Третье начало термодинамики	43
5. Энтропия и информация	45
Глава 4. Молекулярно-кинетическая теория газов	50
1. Функция распределения	50
2. Распределение Гаусса	52
3. Распределение Максвелла молекул по скоростям	54
4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла ..	57
5. Средние скорости молекул газа	58
6. Частота соударений молекул газа о стенку	61
7. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории ..	62
8. Внутренняя энергия и теплоёмкость в молекулярно- кинетической теории	63

9. Идеальный газ в поле внешних сил. Барометрическая формула	66
 Глава 5. Необратимые процессы в газах. Явления переноса	
1. Столкновения молекул газа между собой	71
2. Рассеяние пучка молекул в газе	73
3. Явления переноса	74
4. Теплопроводность газов	76
5. Вязкость	78
6. Ламинарное и турбулентное течение	79
7. Броуновское движение	82
 Глава 6. Многокомпонентные термодинамические системы и необратимые процессы в них	
1. Метод термодинамических потенциалов	85
2. Фазы и химический потенциал	87
3. Условие равновесия фаз	89
4. Диффузия в газах	92
5. Парадокс Гиббса	95
6. Основные принципы термодинамики необратимых процессов	96
7. Термоэлектрические явления	99
 Глава 7. Реальные среды	
1. Межмолекулярное взаимодействие	102
2. Поверхностное натяжение	105
3. Свойства реального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса	107
4. Эффект Джоуля-Томсона	111
5. Особенности агрегатных состояний	113
6. Капиллярные явления	118
 Глава 8. Фазовые переходы	
1. Виды фазовых переходов	121
2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	123
3. Процессы испарения (конденсации)	125
 Предметный указатель	
Литература	134

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие содержит материал одного из разделов курса общей физики, читаемого в ТулГУ для инженерно-технических и инженерно-физических специальностей.

В пособии рассматриваются вопросы, связанные с проявлением теплового движения молекул в различных средах: характеристики теплового движения, способы его описания, а также многочисленные приложения термодинамики в технике и экологии.

Пособие предназначено для студентов технических и естественно-научных специальностей, которым читается двух- или трехсеместровый курс общей физики в рамках бакалаврской подготовки. Его изучение требует знания высшей математики в объеме дифференциального и интегрального исчисления и векторного анализа.

Имеется достаточно широкий набор рекомендуемой учебной литературы, содержащей те же темы, что и данное пособие. Но практически вся она рассчитана на значительно больший объем времени, необходимого для удовлетворительного изучения курса, чем определено учебными программами. При этом попытка облегчить усвоение материала упрощением используемой математики, как правило, не приводит к успеху. Явления и процессы, протекающие в природе и используемые в технических приспособлениях, наиболее просто описываются математическим языком. Длинные качественные описания таких процессов в их многочисленных проявлениях и деталях обычно делают учебник слишком растянутым в объеме и труднопонимаемым для читателя, который сталкивается с изучаемым материалом впервые.

Существует и другая возможность — резко ограничить ряд изучаемых в курсе физики тем в соответствии со спецификой специальности студента, т.е. сделать этот курс прикладным или инженерным. Этот путь кажется самым простым, но приводит к ухудшению качества обучения.

Все природные явления и процессы взаимосвязаны и взаимообусловлены. Курс физики — это единственная возможность для студента изучить и понять эту взаимосвязь, ознакомиться с приложениями физических явлений в разных областях науки и техники, с новейшими достижениями физики. В противном случае, закончив курс обучения, студент приобретет только умение решать конкретные, узкопрофессиональные задачи, что не соответствует стандарту высшего образования. Развитие техники, науки и культуры показывает, что знания, казалось бы относившиеся чисто к сфере интересов физики, становятся совершенно необходимыми в практических применениях. Примером может служить

быстрое развитие всех областей техники, связанных с квантовой физикой: микроэлектроника, лазерная техника, разнообразные приложения современной физики твердого тела и т.п.

Таким образом, при подготовке данного пособия перед авторами стояли следующие задачи:

- выделить такой объем теоретического материала, который является совершенно необходимым для понимания сути рассматриваемых физических явлений и законов, и изложить этот материал в наиболее компактной форме;
- показать внутреннюю связь между проявлениями физических законов в различных областях, попытаться взглянуть на изучаемое явление с разных сторон;
- использовать при изложении такой уровень математики, чтобы читатель мог непосредственно применять изучаемые законы к решению любых задач, как предлагаемых в курсе общей физики, так и возникающих при изучении прикладных дисциплин;
- доказать все получаемые следствия с помощью относительно несложных математических преобразований и вычислений;
- иллюстрировать изложение наглядными примерами, взятыми из различных областей науки и техники, и одновременно указать возможности применения изучаемых физических законов на практике.

В связи с этим оформление теоретического материала отличается от общепринятого. Компактная форма изложения предполагает быстрое и надежное переключение внимания читателя с одного ключевого утверждения на другое. Необходимо отделить основные формулировки и выводы от иллюстраций этих выводов различными примерами и дополнениями. Это окажется полезным и при обращении к тексту в процессе поиска информации при подготовке к экзамену или при решении задач. Поэтому в тексте пособия широко используется выделение ключевых утверждений, формул и терминов с помощью рамок, подчеркиваний и других типографских средств, как это делается обычно при чтении лекций на доске. Для дополнительного удобства приведен подробный предметный указатель.

В зависимости от уровня подготовки, от выделяемого на изучение курса времени и от специализации студента часть наиболее трудного для понимания материала может быть опущена при чтении данного пособия без смысловой потери.

Глава 1.

Введение в термодинамику

1 Термодинамический и молекулярно-кинетический способы описания

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, состоящих из огромного числа независимо движущихся молекул (материальных точек). Под телом может подразумеваться и жидкость, и газ, и кристалл, и плазма и т.д. Пример термодинамической системы показан на рис.1.1.

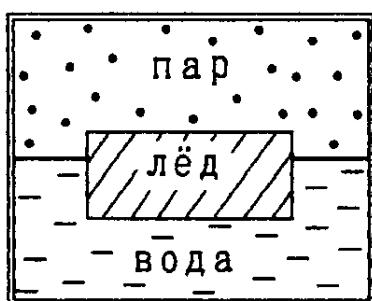


Рис.1.1 Следовательно, термодинамическая система — это система с огромным числом степеней свободы. Описать ее можно с помощью микроскопических параметров, т.е. скоростей, координат, масс отдельных молекул. Тогда изменение состояния системы, т.е. процесс, протекающий в ней, будет суммарным результатом движения всех молекул. Такой способ описания называется молекулярно-кинетическим или статистическим. Он используется в статистической физике.

Но можно описать термодинамическую систему, не интересуясь движением отдельных молекул, т.е. с помощью макроскопических или термодинамических параметров, характеризующих состояние системы в целом. Такими параметрами являются: объем V , давление p , температура T , поляризованность \vec{P} , намагниченность \vec{J} и т.п. Этот способ описания называется термодинамическим и изучается в термодинамике.

Итак, имеется два эквивалентных способа описания термодинамических систем: термодинамический (термодинамика) и молекулярно-кинетический (статистическая физика).

Вначале, в первых трех главах, будем заниматься термодинамическим описанием физических систем.

Если значения всех термодинамических параметров одинаковы во всех точках термодинамической системы и неизменны во времени, то она называется равновесной, а состояние такой системы — равновесным состоянием.

Если же значения хотя бы одного термодинамического параметра различны в разных точках системы или он изменяется во времени, то ее состояние называется неравновесным.

Пример: температура T воздуха в комнате различна у окон и у дверей, следовательно, это — неравновесная система. Как правило, большинство реальных физических систем неравновесно.

Однако часто величины термодинамических параметров меняются в пределах выделенной термодинамической системы незначительно, так что этим изменением можно пренебречь и считать систему равновесной. К тому же, если любую физическую систему изолировать от внешних тел, то она приходит в равновесие: значения всех термодинамических параметров выравниваются во всех ее точках.

Процесс перехода системы из неравновесного в равновесное состояние называется релаксацией, а время, за которое устанавливаются равновесные значения всех параметров системы, — временем релаксации τ .

Начнем рассматривать термодинамические системы, описываемые тремя термодинамическими параметрами: p, V и T . Равновесное состояние такой системы можно изобразить точкой на

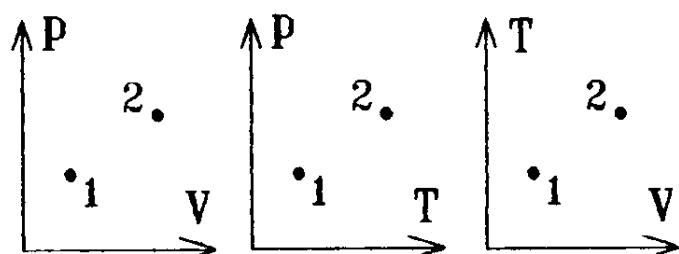


Рис.1.2

диаграмме состояний (рис.1.2) в координатах p, V ; p, T или T, V (неравновесное состояние задать на диаграмме состояний нельзя, так как термодинамические параметры для системы различны в разных точках).

Переход системы из одного равновесного состояния в другое — всегда неравновесный процесс, состоящий из последовательности неравновесных состояний, и изобразить его на диаграмме состояний, строго говоря, нельзя.

Но если этот процесс происходит достаточно медленно (т.е. время релаксации очень мало: $t_{\text{процесса}} \gg \tau$), то в любой момент времени в системе успевает установиться почти равновесное состояние.

Пример: пусть комната, имеющая длину $l \sim 10$ м, обогревается печкой (рис.1.3). Скорость переноса тепла в такой комнате определяется средней скоростью молекул воздуха $\langle v \rangle \approx 500$ м/с. Вре-

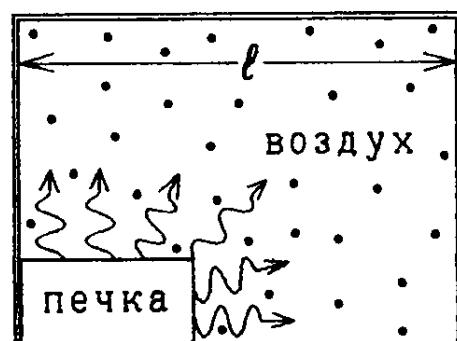


Рис.1.3

мя установления теплового равновесия $\tau \sim l/\langle v \rangle \sim 0,02$ с намного меньше времени нагревания, т.е. времени работы печки. Поэтому можно считать, что в любой момент времени температура воздуха в комнате успевает установиться практически одинаковой во всех ее точках, и в каждый момент состояние воздуха является почти равновесным.

Процесс, состоящий из такой непрерывной последовательности равновесных состояний, называется квазистатическим или равновесным. Этот процесс можно изобразить кривой на диаграмме состояний (рис. 1.4).

Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении, причем система проходит те же состояния, но в обратной последовательности. Такой процесс, показанный на рис.1.5, называется обратимым.

Все равновесные процессы обратимы .

Заметим, что большая часть уравнений термодинамики, рассматриваемых в последующих главах, строго применима только для обратимых равновесных процессов.

Вопрос: воздух, находившийся в сосуде под очень большим давлением p , начинает вытекать наружу через капилляр (рис.1.6). Так как диаметр капилляра d мал, то процесс вытекания идет очень медленно: $t_{\text{процесса}} \gg \tau$. Будет ли этот процесс равновесным ?

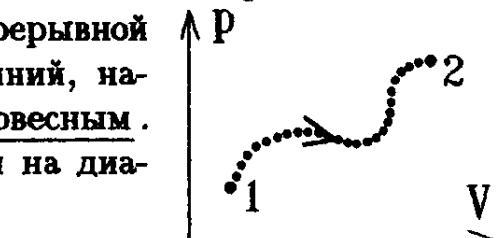


Рис.1.4

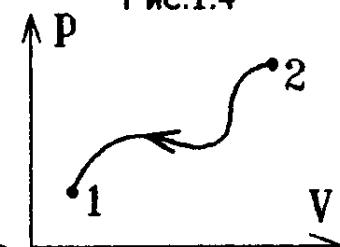


Рис.1.5

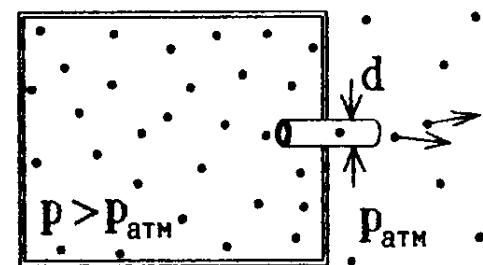


Рис.1.6

Ответ: нет; этот процесс необратим, а поэтому и неравновесен. Невозможно заставить воздух, находящийся при более низком атмосферном давлении $p_{\text{атм}}$, втекать в сосуд с более высоким давлением p . Равновесное состояние успевает установиться как для воздуха, оставшегося внутри сосуда, так и для воздуха, вытекающего из сосуда (рис.1.6). Но внутри капилляра, где существует большой перепад давлений, воздух находится в неравновесном состоянии.

Другим примером подобного медленного, но неравновесного процесса может служить пластическая деформация твердых тел. Попробуйте завязать идеально прямую кочергу узлом, а потом медленно разогнуть ее так же одним движением в прямую линию.

Не все медленные процессы равновесны и обратимы. После не-равновесного (необратимого) процесса система может вернуться в исходное состояние, только проходя другую последовательность промежуточных состояний.

2 Температура

Сообщаемая системе теплота (или тепло) – это энергия, передаваемая в виде энергии движения молекул. Если система находится в тепловом равновесии, т.е. нет передачи тепла между различными ее частями, то всем частям системы приписывается одно и то же значение температуры T . Если же первое тело передает энергию (теплоту) второму, то его температура выше, чем у второго.

Следовательно, в термодинамике температура характеризует способность тела отдавать энергию в виде тепла.

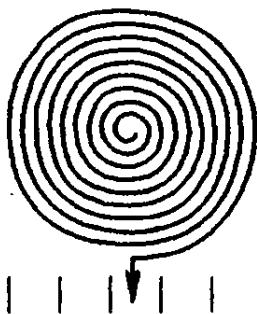


Рис.1.7

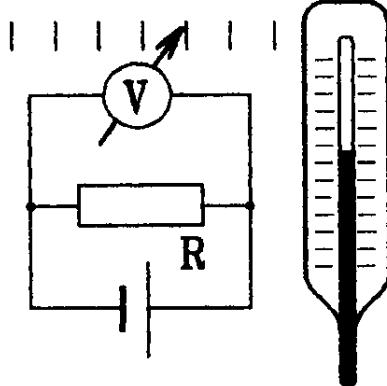


Рис.1.8

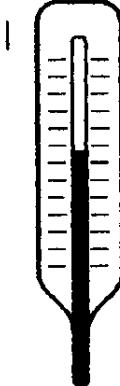


Рис.1.9

Вопрос: как измерить температуру?

Ответ: это можно сделать только по изменению какого-либо другого параметра, меняющегося при изменении энергии тела, на чем основано действие разнообразных термометров.

При изменении температуры твердых тел изменяются их механические характеристики, например, модуль сдвига, что приводит к изменению формы пружины в пружинном термометре (рис.1.7).

Определяя изменение электрического сопротивления при нагревании проводника, можно измерить температуру с помощью электрической цепи постоянного тока (рис.1.8).

Наконец, в термометре на рис.1.9 используется свойство тел изменять свой объем при нагревании. Следует учесть, что объемы реальных тел меняются при изменении температуры по-разному. Поэтому, залив в уже проградуированный спиртовой термометр подкрашенную воду, мы будем получать неверные величины T . Каждый реальный термометр градуируется по-своему.

Хотя в термодинамических расчетах следует использовать только температурную шкалу Кельвина, на практике применяют несколько различных температурных шкал. Для сравнения они приведены на рис.1.10.

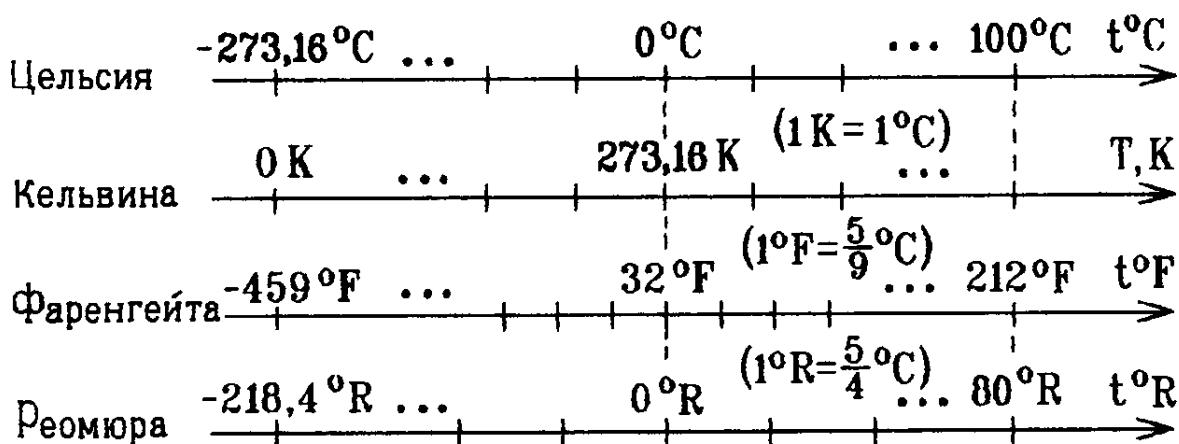


Рис.1.10

3 Нулевое начало термодинамики

Способность термометров измерять температуру основана на уже упоминавшемся свойстве термодинамических систем, которое часто называют нулевым началом термодинамики. Сформулируем его так:

если две системы привести в тепловой контакт, то значения их термодинамических параметров выравниваются, т.е. системы приходят в состояние равновесия. Изолированная от внешних тел неравновесная система также со временем приходит в равновесие.

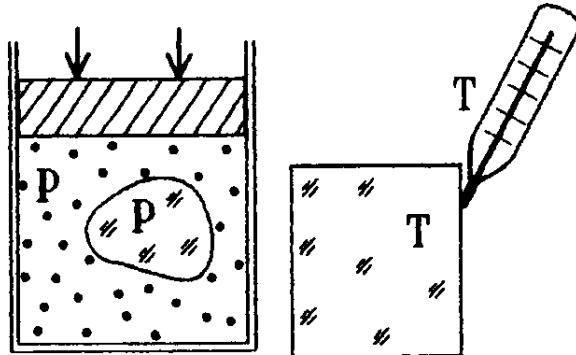


Рис.1.11

Рис.1.12

Примеры: давление во всех точках всех тел системы устанавливается одинаковым (рис.1.11). Это закон Паскаля. При тепловом контакте двух тел (рис.1.12) их температуры выравниваются.

Вопрос: что измерит медицинский градусник, если его привести в тепловой контакт со следующими телами:

- со слоном? \Rightarrow температуру слона;
- с гвоздем? \Rightarrow среднюю температуру гвоздя и градусника;
- с комаром? \Rightarrow температуру самого градусника;
- поместить в космическое пространство? \Rightarrow градусник придет в тепловое равновесие с солнечным излучением, т.е. будет излучать в окружающий космос столько же тепла, сколько получает от падающих на него солнечных лучей. Чем ближе к Солнцу, тем большую температуру покажет градусник.

4 Уравнение состояния идеального газа

Термодинамические параметры любой термодинамической системы связаны некоторой функциональной зависимостью:

$$\left. \begin{array}{l} p = f_1(V, T), \\ f(p, V, T) = 0 \text{ или } T = f_2(p, V), \\ V = f_3(p, T). \end{array} \right] \quad \begin{array}{l} \text{Такая связь называется} \\ \text{уравнением состояния системы.} \end{array}$$

Каждая термодинамическая система, какой бы сложной она не была, описывается своим собственным уравнением состояния. Наиболее простой системой является идеальный газ, удовлетворяющий двум условиям:

- а) молекулы такого газа — это крошечные шарики, суммарным объемом которых можно пренебречь по сравнению с объемом самого газа;
- б) эти молекулы сталкиваются между собой и со стенками как идеально упругие шарики, а на расстоянии не взаимодействуют ни друг с другом, ни с остальными телами.

Как видно из названия, идеальный газ является воображаемым. Но любой достаточно разреженный реальный газ ведет себя как идеальный.

При обычных условиях, т.е. при не очень больших давлениях и не очень низких температурах, любой газ с хорошей степенью точности можно считать идеальным.

Из опыта было найдено, что для идеального газа $\frac{pV}{T} = \text{const.}$ Величину этой константы для 1 моля идеального газа называют универсальной газовой постоянной R . Учитывая, что при нормальных условиях

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{атм}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па,} \\ V_{\text{моля}} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, \\ T_0 = 273 \text{ К,} \end{array} \right. \text{ получаем } R = \frac{p_{\text{атм}} V_{\text{моля}}}{T_0} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Если газ содержит $\nu = \frac{m}{\mu}$ молей, где m — масса всего газа, а μ

— молярная масса, или масса одного моля, то $pV = \frac{m}{\mu} RT$. Данное

уравнение будет уравнением состояния идеального газа.

Его можно записать в другом виде, используя число Авогадро (число молекул в одном моле) $N_{\text{Ав}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ и постоянную Больцмана $k = R/N_{\text{Ав}} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Тогда

$$pV = \frac{m}{\mu} \frac{R}{N_{\text{Ав}}} \cdot N_{\text{Ав}} T = k \nu N_{\text{Ав}} T = k N T,$$

где $N = \nu N_{\text{Av}}$ – число молекул газа.

Вводя концентрацию молекул $n = \frac{N}{V}$ (число молекул в единице объема), получаем уравнение состояния идеального газа в другом виде:

$$p = n k T .$$

Идеальный газ описывается наиболее простым уравнением состояния. Поэтому в первых пяти главах будем иллюстрировать применение законов термодинамики и молекулярно – кинетической теории именно примерами идеального газа. Но эти законы остаются справедливыми и для других систем, для которых надо использовать более сложные уравнения состояния.

5 Работа

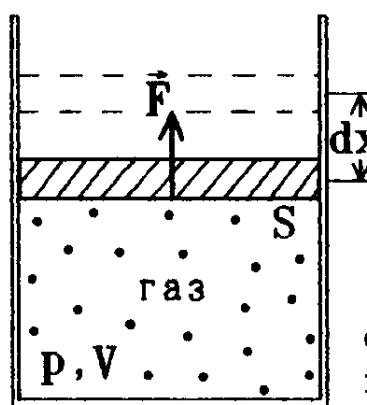


Рис. 1.13

Вычислим работу, совершающую телом (газом) при расширении. Газ, расширяясь в сосуде с сечением S , давит на поршень с силой $F = pS$ (рис. 1.13). При бесконечно малом смещении поршня на dx эта сила совершает работу $\delta A = Fdx = pSdx = pdV$.

Если расширяющийся газ заполняет объем V , ограниченный поверхностью S произвольной формы (рис. 1.14), то разбиваем эту поверхность S на малые участки ΔS . При равновесном расширении давление p одинаково во всех точках объ-

ема V , и при смещении участка ΔS на dx сила давления $\Delta F = p \cdot \Delta S$ совершил работу $p \cdot \Delta S dx$. Суммарная работа при бесконечно малом изменении объема газа на величину $dV = \sum(\Delta S \cdot dx) = Sdx$ определяется той же формулой:

$$\delta A = p dV .$$

Это выражение включает две независимые переменные p и V и, вообще говоря, не является полным дифференциалом: $\delta A \neq dA$.

Замечание: полный дифференциал от любой функции двух переменных имеет вид

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy ; \quad \text{например, } dA(p, V) = \frac{\partial A}{\partial p} dp + \frac{\partial A}{\partial V} dV .$$

Выражение вида $\delta f = f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$, где $f_1(x, y)$ и $f_2(x, y)$ – произвольные функции, называется дифференциальной формой.

Дифференциальная форма будет полным дифференциалом только в том случае, когда $f_1(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$ и $f_2(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$, т.е. когда $\frac{\partial f_1(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial f_2(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$.

Работа δA – это дифференциальная форма независимых переменных p и V .

Изобразим некоторый процесс расширения газа на диаграмме $p - V$ (рис.1.15) и представим, что объем газа изменяется бесконечно малыми приращениями dV . Элементарная работа $\delta A = pdV$ равна площади заштрихованного на рис.1.15 прямоугольника.

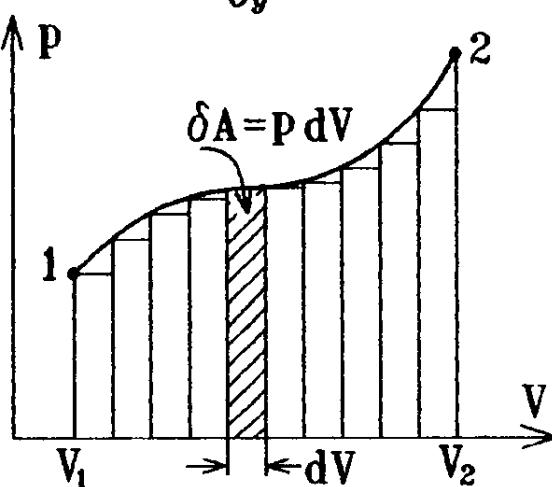


Рис.1.15

Полная работа газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 равна

площади под кривой процесса на диаграмме $p - V$:

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} pdV.$$

Действительно, определив уравнение процесса $p = p(V)$, приходим к одной независимой переменной V , а дифференциальная форма в случае одной переменной всегда равна дифференциальному некоторой функции. В этом случае интеграл имеет смысл.

Из последнего выражения следует, что работа зависит от пути, или от процесса, которым система приходит из состояния 1 в состояние 2. Так как площадь под кривой $1\alpha 2$ на рис.1.16 больше, чем площадь под кривой $1\beta 2$, то, расширяясь из состояния 1 в состояние 2 вдоль верхней кривой, газ совершил большую работу: $A_\alpha > A_\beta$.

Циклическим называется процесс, при котором система вновь приходит в исходное состояние (рис.1.17).

Работа газа при циклическом процессе

$$A_{цикла} = \oint pdV$$

равна разности площадей под верхней и

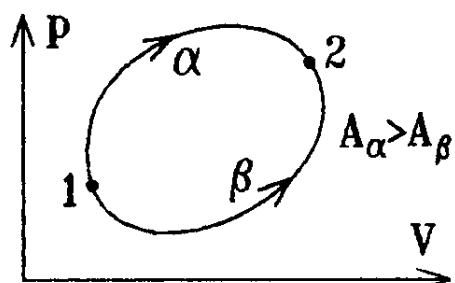


Рис.1.16

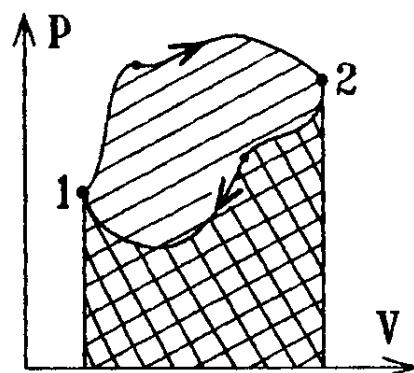


Рис.1.17

нижней кривой на рис.1.17, т.е. равна площади замкнутой петли цикла на $p - V$ диаграмме.

Замечание: все тепловые машины (двигатели внутреннего сгорания и т.п.) работают циклически. Если бы работа всегда была полным дифференциалом dA , то она не зависела бы от пути: $\int_1^2 dA = A_2 - A_1$, и для циклического процесса была бы равна нулю. Следовательно, машины не смогли бы производить работу.

6 Внутренняя энергия термодинамической системы

Внутренняя энергия — это энергия системы за вычетом ее полной механической энергии (которая складывается из кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии в поле внешних сил):

$$U_{\text{внутр}} = E_{\text{полн}} - E_{\text{мех}}.$$

Внутренняя энергия системы складывается из:

- а) кинетической энергии непрерывного хаотического движения молекул;
- б) потенциальной энергии взаимодействия молекул между собой;
- в) внутримолекулярной энергии (энергии химических связей, ядерной энергии и т.п.).

Для идеального газа, т.е. для системы крохотных, невзаимодействующих друг с другом на расстоянии и не имеющих внутренней структуры молекул — шариков, внутренняя энергия равна суммарной кинетической энергии хаотического движения всех N молекул газа:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}. \quad \text{Внутренняя энергия системы \underline{аддитивна}, т.е.}$$

складывается из внутренних энергий ее частей.

Функцией состояния системы называется величина, зависящая только от значений термодинамических параметров в данном состоянии и не зависящая от способа, которым система пришла в это состояние. Одной из функций состояния любой термодинамической системы будет ее внутренняя энергия U .

Поэтому приращение внутренней энергии (как и приращение всех функций состояния) всегда будет полным дифференциалом dU . (Работа газа не является функцией его состояния). При циклическом процессе, когда система приходит в исходное состояние, ее внутренняя энергия не меняется (рис. 1.18).

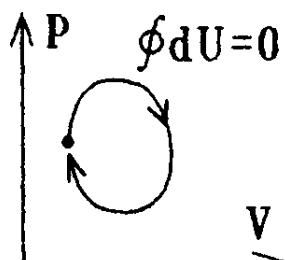


Рис.1.18

7 Первое начало термодинамики

Одним из ключевых постулатов термодинамики является закон сохранения энергии (или уравнение баланса энергии), который выполняется в любой термодинамической системе и называется первым началом термодинамики. Его формулировка такова:

теплота, сообщаемая системе, идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами (против внешних сил):

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Для конечных изменений термодинамических параметров

$$Q = \Delta U + A.$$

- || При поглощении системой тепла $\delta Q > 0$, а при выделении $\delta Q < 0$.
- || При расширении системы $\delta A > 0$, а при сжатии $\delta A < 0$.
- || При нагревании системы $dU > 0$, а при охлаждении $dU < 0$.

Вопрос: можно ли, сообщая газу тепло, уменьшить его температуру?

Ответ: это возможно, если одновременно газ очень быстро расширять так, чтобы на совершение работы он тратил больше энергии, чем получает извне: $\delta A > \delta Q$. Тогда газ будет охлаждаться.

Вопрос: закипит ли холодный чайник, поставленный на плиту, быстрее, если в него долить горячую воду?

Ответ: нет (объясните, почему вода в чайнике закипит позже).

8 Внутренняя энергия и первое начало термодинамики для идеального газа

Введем еще одно понятие: теплоемкость C — это величина, равная количеству тепла, которое надо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на 1 К: $C = \frac{\delta Q}{dT}$.

Точно так же обозначается молярная теплоемкость, относящаяся к 1 молю вещества. Далее символом C будем обозначать молярную теплоемкость. Если система содержит $v = m/\mu$ молей вещества, то

$$C_{\text{системы}} = \frac{m}{\mu} C.$$

|| Величина теплоемкости зависит от способа, которым системе сообщается тепло, т.е. различна для разных процессов.

Теплоемкость системы может быть произвольной функцией термодинамических параметров $p, V; p, T$ или V, T . Каждой такой функции соответствует какой-то протекающий в природе процесс. Процессы с постоянной теплоемкостью $C = \text{const}$ называются политропическими. Число таких процессов бесконечно (они различаются разными значениями C).

Из опыта следует, что нагревание идеального газа при постоянном объеме является одним из политропических процессов: молярная теплоемкость этого процесса $C_v = \text{const}$. А так как при неизменном объеме работа газом не совершается и $\delta Q = dU$, то

$$C_v = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V=\text{const}} = \frac{dU}{dT}.$$

Из последнего выражения для одного моля идеального газа получаем:

$$\int dU = \int C_v dT \quad \text{или} \quad U = C_v \cdot T.$$

Замечание: постоянная интегрирования принята равной нулю. Так как внутренняя энергия идеального газа является суммой кинетических энергий его молекул, то это означает, что

- 1) всякое движение молекул идеального газа при $T = 0$ К должно прекратиться, и 2) внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры T .

Для произвольной массы идеального газа $U = \frac{m}{\mu} C_v \cdot T$.

Первое начало термодинамики для идеального газа имеет вид:

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C \cdot dT = \frac{m}{\mu} C_v \cdot dT + pdV,$$

где C – молярная теплоемкость газа, различная для разных процессов.

9 Изопроцессы в идеальном газе

Рассмотрим некоторые самые простые политропические процессы, протекающие в идеальном газе. Приставка "изо" означает, что некоторый термодинамический параметр при протекании процесса не меняется. Этот параметр записывается в виде индекса. Например, C_v означает, что теплоемкость относится к изопроцессу $V = \text{const}$.

- 1) Изотермический процесс ($T = \text{const}$ или $pV = \text{const}$).

График этого процесса изображен на рис.1.19. Внутренняя энергия U не изменяется, и поступающая теплота идет на совершение работы: $\delta Q = pdV$.

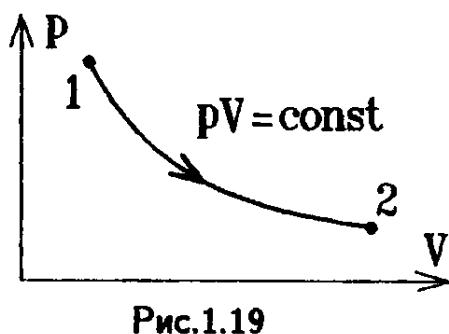


Рис.1.19

Работа газа при изотермическом процессе вычисляется по формуле $A_T = \int p dV = \int \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$, следовательно,

$$A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

2) Изохорический процесс ($V = \text{const}$ или $p/T = \text{const}$) (рис.1.20).

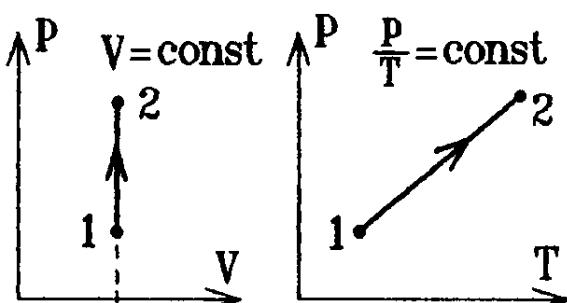


Рис.1.20

В этом процессе работа не совершается $A_V = 0$, так как $dV = 0$. Поступающее тепло идет на изменение внутренней энергии (нагревание или охлаждение) газа:

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT.$$

Пример: пейте больше охлажденного шампанского или коктейли за праздничным столом. Выходящий углекислый газ нагревается, и давление на стенки желудка увеличивается. Это создает чувство сытости и предохраняет Вас от переедания.

3) Изобарический процесс ($p = \text{const}$ или $V/T = \text{const}$) (рис.1.21).

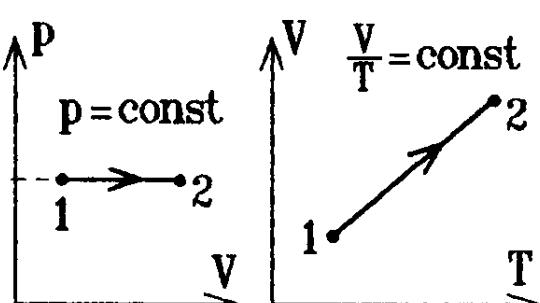


Рис.1.21

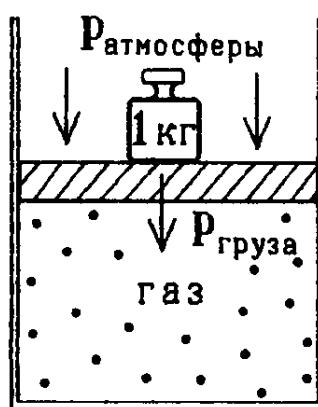


Рис.1.22

Таким процессом будет медленное нагревание газа под незакрепленным поршнем (рис.1.22). Давление газа при этом складывается из атмосферного давления и давления, созданного весом поршня, и не меняется.

Работа газа при изобарическом процессе

$$A_p = p \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{или} \quad A_p = p(V_2 - V_1).$$

Вопрос: будет ли при нагревании воздуха в комнате увеличиваться

его энергия ? Зачем мы вообще отапливаем комнату ? Этот вопрос был задан в статье Роберта Эмдена в журнале "Nature", 1938г.

Ответ: внутренняя энергия воздуха $U = \nu C_V T$. Используя уравнение состояния $pV = \nu RT$, получаем $U = \frac{C_V}{R} pV$. Но комната сообщается с внешней атмосферой, давление воздуха в ней равно атмосферному давлению и не меняется. Поэтому процесс нагревания в комнате изобарический, и на единицу объема приходится внутренняя энергия $U_1 = \frac{C_V}{R} p = \text{const}$, т.е. плотность внутренней энергии газа в комнате не зависит от температуры T , а определяется показаниями барометра !

Действительно, при нагревании воздух расширяется, и часть молекул вылетает за пределы комнаты, унося энергию. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при нагревании, уносится через стены ! (А.Зоммерфельд показал, что при нагревании реального газа U_1 даже уменьшается).

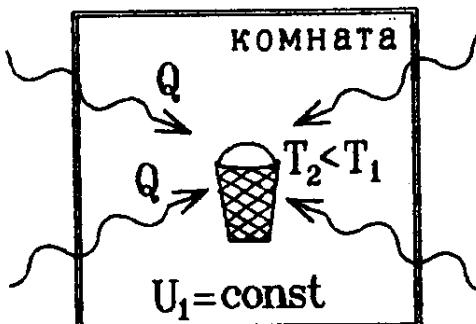


Рис.1.23

Наоборот, если внести в комнату холодное тело (рис.1.23), то оно нагреется не за счет изменения внутренней энергии воздуха в комнате ($U_1 = \text{const}$), а за счет притока тепла извне !

Так зачем же мы греем комнату ? Ведь при увеличении температуры T внутренняя энергия U_1 не меняется, а просто возрастает поток тепла наружу — мы отапливаем улицу.

Определим теперь связь между теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме. Это можно сделать, используя общую процедуру.

Для того чтобы решить любую термодинамическую задачу, достаточно использовать систему следующих термодинамических уравнений, которая позволяет найти изменение всех термодинамических параметров T, p, V :

- 1) уравнение состояния системы (для идеального газа оно имеет вид $pV = \frac{m}{\mu} RT$) — это уравнение следует записать в точках начала и окончания каждого процесса;
- 2) уравнения всех протекающих процессов;
- 3) первое начало термодинамики (для процессов в идеальном газе оно записывается в виде $\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V dT + pdV$).

Тогда молярная теплоемкость идеального газа при изобарическом

процессе $C_p = \frac{\delta Q}{dT} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{C_v \cdot dT + pdV}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}$.

Из уравнения состояния одного моля идеального газа следует, что $d(pV) = d(RT)$ или $\frac{dV}{dT} = \frac{R}{p}$. Подставляя это выражение в предыдущее равенство, находим связь

$$C_p = C_v + R,$$

которая называется уравнением Майера.

4) Адиабатический процесс.

Это – процесс, происходящий без передачи тепла: $\delta Q_{\text{ад}} = 0$. Теплоемкость газа при таком процессе $C_{\text{ад}} = 0$.

На практике часто встречаются процессы, протекающие достаточно быстро, так что система не успевает получить или отдать энергию в виде тепла. Такие процессы можно считать адиабатическими. Примером может служить быстрое расширение воздуха из баллона, где он находился под большим давлением. Заметим однако, что адиабатический процесс равновесен: хотя он протекает быстро, установление равновесия в каждой точке системы будет происходить еще быстрее.

Для вывода уравнения адиабатического процесса используем уравнение состояния 1 моля идеального газа: $d(pV) = RdT$, откуда $dT = \frac{pdV + Vdp}{R}$. Подставим это выражение в уравнение первого начала термодинамики, которое для адиабатического процесса имеет вид $dA = -dU$ или $pdV = -C_v dT$. Тогда $(C_v + R)pdV = -C_v Vdp$.

Отношение $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ называется показателем адиабаты. С учетом этой величины предыдущее равенство примет вид $\gamma \cdot pdV = -Vdp$. Разделяем переменные и интегрируем: $\gamma \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p}$. Отсюда $\gamma \ln V = - \ln p + \text{const}$, или $\ln(pV^\gamma) = \text{const}$.

Таким образом, получено уравнение адиабатического процесса для идеального газа: $pV^\gamma = \text{const}$, которое называется уравнением

Пуассона. Используя уравнение состояния $\frac{pV}{T} = \text{const}$, уравнение адиабаты легко записать через другие термодинамические переменные:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{или} \quad T^\gamma p^{\gamma-1} = \text{const}.$$

Так как $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} > 1$, то на диаграмме $p - V$ график адиабаты идет круче графика изотермы (рис.1.24).

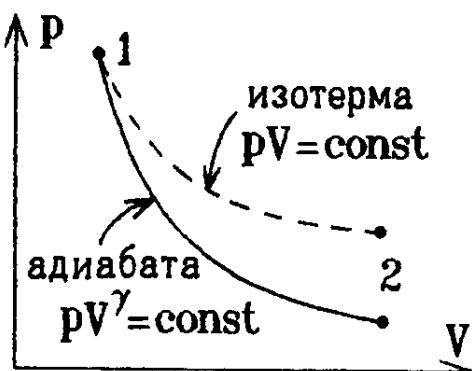


Рис.1.24

$$A_{\text{ад}} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_1}^{V_2} = \\ = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} V_1^{\gamma-1} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}), \text{ т.е. } A_{\text{ад}} = \boxed{\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]}.$$

Однако удобнее работу при адиабатическом процессе для идеального газа считать по формуле $A_{\text{ад}} = -\Delta U = -\frac{m}{\mu} C_v \Delta T$, т.е. работа совершается за счет убывания внутренней энергии. Температура газа при этом резко изменяется.

Пример: горячий ветер "фен", который зарождается на вершинах Алып. Ледяные массы воздуха, влажность которого при низких температурах мала, срываются с гор вниз в долины, где давление атмосферы больше. Адиабатически сжимаясь, воздух заметно нагревается. Такой теплый и сухой ветер сжигает внизу за несколько часов весь снег и ухудшает самочувствие людей и животных.

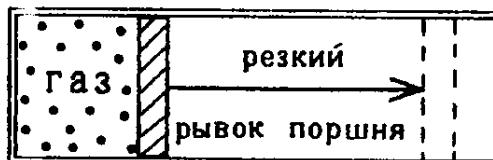


Рис.1.25

Вопрос: газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 адиабатически и изотермически. При каком расширении газ совершают большую работу?

Ответ: площадь под кривой изотермы больше, чем под кривой адиабаты (рис.1.24). Поэтому $A_T > A_{\text{ад}}$.

Используя уравнение Пуассона $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = \text{const}$, вычислим работу при адиабатическом процессе:

$$A_{\text{ад}} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_1}^{V_2} =$$

$$= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} V_1^{\gamma-1} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}), \text{ т.е. } A_{\text{ад}} = \boxed{\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]}.$$

Резкое адиабатическое расширение газа применяется на практике в турбодетандере для охлаждения газа до очень низких температур (метод П.Л.Капицы, рис. 1.25).

Глава 2.

Второе начало термодинамики. Тепловые машины.

1 Термодинамическое определение энтропии

Часто реальные термодинамические процессы трудно проанализировать, используя только уравнение состояния и первое начало термодинамики. Поэтому для описания термодинамических систем вводят новые термодинамические функции. Одной из таких функций является энтропия S . В термодинамике — это величина, приращение которой

связано с количеством тепла, поступающего в систему:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Так, например, для идеального газа $\frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{m}{\mu} [C_V d(\ln T) + R d(\ln V)]$, следовательно, приращение энтропии идеального газа :

$$dS_{\text{ид}} = d \left[\frac{m}{\mu} C_V \ln T + \frac{m}{\mu} R \ln V \right].$$

Приращение энтропии будет полным дифференциалом (как и приращение внутренней энергии), а сама энтропия S — это функция состояния системы.

Хотя теплота δQ передается по-разному в различных процессах, но изменение энтропии не зависит от способа передачи тепла, а зависит только от начального и конечного состояний системы (от значений её термодинамических параметров).

Как и любая функция состояния, энтропия определена с точностью до произвольной постоянной, т.е. определить можно только

изменение энтропии в ходе какого-либо процесса:

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

Замечание: значение этой постоянной устанавливает третье начало термодинамики, которое постулирует, что $S = 0$ при $T = 0$. Но для идеального газа, как вытекает из полученной формулы, $dS_{\text{ид}} \sim \sim d(\ln T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow -\infty$, следовательно, в области очень низких температур газ нельзя считать идеальным.

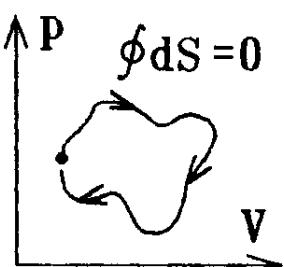


Рис.2.1

При любом циклическом процессе, когда система приходит в исходное состояние, изменение энтропии равно нулю (рис.2.1). Заметим, что так как $Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 TdS$, то переданное тепло равно площади под кривой процесса на диаграмме $T - S$ (рис.2.2).

При этом первое начало термодинамики для идеального газа можно записать в виде

$$TdS = \frac{m}{\mu} C_V dT + pdV.$$

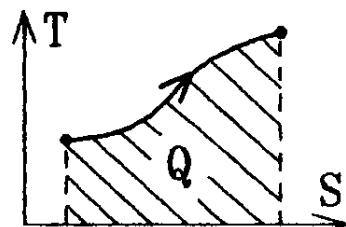


Рис.2.2

Для адиабаты $dS = 0$ или $S = \text{const}$, поэтому адиабатический процесс можно назвать изэнтропийным.

Наконец, сделаем важное замечание:

равенство $dS = \frac{\delta Q}{T}$ справедливо только для равновесных (обратимых) процессов. Для неравновесных (необратимых) процессов $dS > \frac{\delta Q}{T}$ (хотя S — по-прежнему функция состояния системы).

Если циклический процесс сопровождается некоторыми необратимыми изменениями, то из формулы $\oint dS = 0$ получаем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

необр

— это неравенство Клаузиуса.

ab hoc
 et
 ab hac

Понятие энтропии ввел в 1865г. Рудольф Клаузиус для того, чтобы описать способность теплоты превращаться в другие формы энергии, главным образом в механическую энергию. Сам термин происходит от греческого "трапэ", т.е. "превращение".

2 Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, уравнение состояния и уравнение процесса показывают, как изменяются параметры p , V , T , но не указывают направления процесса, т.е. допускают, что процесс может идти как в одну, так и в другую сторону (рис.2.3).

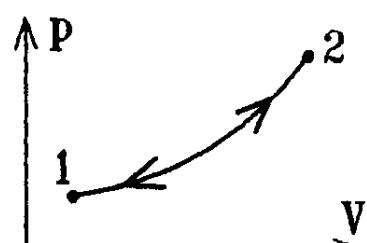


Рис.2.3

Направление протекания реальных термодинамических процессов

определяется изменением энтропии S :

во всех равновесных и неравновесных процессах энтропия замкнутой системы не может убывать: $\Delta S \geq 0$.

Это утверждение называется вторым началом термодинамики.

Вопрос: изменение энтропии при изотермическом сжатии идеального газа (рис.2.4)

$$dS_{\text{газа}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta A}{T} = -\frac{p|dV|}{T} < 0.$$

Есть ли здесь несоответствие формулировке второго начала?

Ответ: нет. Изотермически сжимаемый газ будет незамкнутой системой. Он отдает энергию (теплоту) внешней среде, энтропия которой растет быстрее, чем убывает энтропия газа:
 $dS = \underbrace{dS_{\text{среды}}}_{> 0} + \underbrace{dS_{\text{газа}}}_{< 0} \geq 0$. В целом энтропия

газа и окружающей среды не убывает.

Существуют другие формулировки второго начала термодинамики. Все они эквивалентны и могут быть получены одна из другой. В конкретных ситуациях бывает удобно применить одну из таких формулировок (и часто неясно, как использовать остальные формулировки).

Но нарушение одной из формулировок второго начала термодинамики ведет к нарушению всех остальных.

Приведем формулировку Кельвина, связанную с невозможностью существования вечного двигателя:

невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых было бы превращение всего полученного системой тепла в работу.

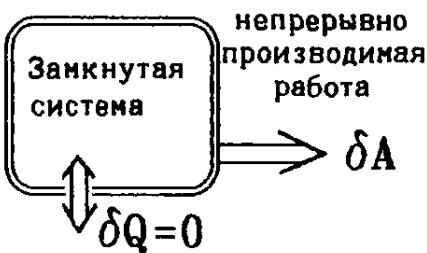


Рис.2.5

Замечание: вечным двигателем первого рода (рис.2.5) называется замкнутая система, непрерывно производящая работу. Но из первого начала термодинамики при $\delta Q = 0$ (в систему не должна поступать извне энергия) $\delta A = -dU$, следовательно, работа должна производиться за счет убывания внутренней энергии U системы, которая не бесконечна и становится равной нулю при $T = 0$ К (двигатель в принципе прекратит работу, исчерпав внутреннюю энергию U). Поэтому

вечный двигатель 1-го рода запрещен первым началом термодинамики.

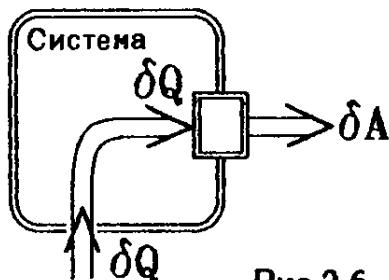


Рис.2.6

Вечный двигатель второго рода (рис.2.6) не должен работать непрерывно. По определению он преобразует в механическую работу все полученное системой тепло, т.е. имеет к.п.д. 100%.

Второе начало термодинамики запрещает существование вечных двигателей второго рода.

Вопрос: не будет ли изотермическое расширение, для которого $\delta Q = \delta A$, противоречить формулировке Кельвина?

Ответ: не будет, так как система (газ) здесь расширяется и помимо совершения работы, изменяет состояние внешних тел. Чтобы работа оказалась единственным конечным результатом процесса, система должна возвратиться в исходное состояние, т.е. совершить циклический процесс.

Формулировка Кельвина утверждает, что если термодинамическая система получает тепло от нагревателя и, совершая циклический процесс, производит работу, то она обязана отдать часть энергии в виде тепла другим телам (холодильнику), как это изображено на рис.2.7.



Рис.2.7



Рис.2.8

Система, изложенная на рис.2.8, производит работу, обмениваясь теплом с одним источником. Она является запрещенным вечным двигателем второго рода и существовать не может.

Примером естественной тепловой машины, показанной на рис.2.7, может служить образование урагана (тайфуна) (рис.2.9). В мировом океане заключено 10^{26} Дж тепла. Это энергия взрыва 25 млрд мегатонных термоядерных бомб. Океан является источником тепла (нагревателем). Испаряющаяся с его поверхности вода в виде столба более легкого, чем воздух, влажного пара поднимается вверх. В холодных верхних слоях атмосферы (холодильник) пар остывает, конденсиру-

ется и выпадает ливнем. Вращение Земли приводит к кориолисовым силам, которые "закручивают" поток поднимающегося воздуха.



Рис.2.9

Выделяющаяся в результате остыния тепловая энергия превращается в кинетическую энергию потоков воздуха и начинает все сильнее раскручивать спираль урагана.

Центр урагана постоянно смешается и захватывает все новые области нагретой воды. Ураган высасывает из нее тепло (в океане остается "холодный след" глубиной до 500 м, где вода

холоднее на $2 \div 2,5^{\circ}\text{C}$). Это тепло превращается в энергию ветра, и ураган все усиливается до тех пор, пока не окажется над материком (где нет испарения воды) или над холодными массами океанической воды (где испарение идет плохо). Лишайся подпитки энергией, ураган затихает (термодинамическая система стремится прийти в равновесие). Заметим, что при повышении температуры Земли (парниковый эффект) должна повыситься температура океана, а сила ураганов возрастет.

3 Термодинамические машины. Циклические процессы

Как правило, любая тепловая машина (двигатель) использует циклический процесс. Ее рабочее тело, т.е. термодинамическая система, преобразующая часть полученного тепла в работу, периодически через цикл приходит в начальное состояние. Можно рассмотреть машины, использующие в качестве рабочего тела газ (паровые двигатели, например), но полученные выводы будут справедливы для любого вида функционирующих устройств (электродвигателей, компьютеров, биологических организмов и т.д.).

Изобразим произвольный цикл тепловой машины на диаграмме $p - V$ (рис.2.10). На пути $1 \rightarrow 2$ рабочее тело машины получает от нагревателя тепло Q_1 ($\delta Q > 0$), а на пути $2 \rightarrow 1$ отдает холодильнику тепло Q_2 ($\delta Q < 0$).

Точки 1 и 2, в которых система переходит от приема к отдаче тепла, определяются из уравнения

$$\delta Q = dU + pdV = 0.$$

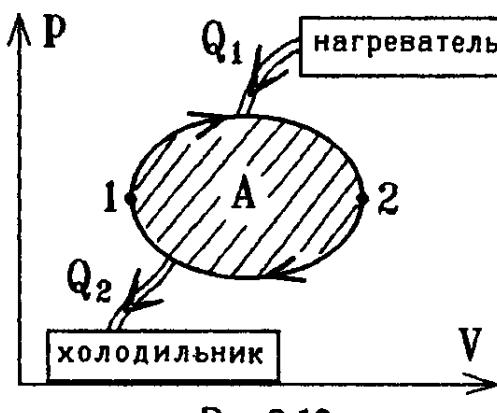


Рис.2.10

Так как в результате циклического процесса внутренняя энергия не изменяется, т.е. $\oint dU = 0$, то из первого начала термодинамики следует, что совершенная за цикл работа равна площади петли цикла на диаграмме $p - V$ и она же равна разности полученной и отданной за цикл теплоты:

$$A = Q_1 - Q_2.$$

К.п.д. тепловой машины (цикла) равен отношению произведенной за цикл работы к полученному от нагревателя теплу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < 1.$$

Заметим, что тепло распространяется от нагретого тела к холодному, но не наоборот: $T_{\text{нагревателя}} \geq T_{\text{системы}} \geq T_{\text{холодильника}}$. Это утверждает формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики:

невозможны такие процессы, единственным результатом которых был бы переход тепла от холодного тела к нагретому.

Покажем, что эта формулировка действительно согласуется с формулировкой, приведенной ранее. Пусть теплота Q переходит от нагретого тела с температурой T_1 к более холодному телу с температурой $T_2 < T_1$. В этом случае изменение энтропии системы двух тел

$$\Delta S = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{хол}} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} > 0$$

(первое слагаемое

содержит знак "−", так как нагретое тело отдает тепло), следовательно, при необратимом процессе передачи тепла энтропия должна расти. Если бы тепло от холодного тела передавалось нагретому, то получили бы $\Delta S < 0$, что противоречит первой из приведенных формулировок второго начала термодинамики.

Отсюда следует, что машина с к.п.д. 100 %, т.е. вечный двигатель второго рода невозможен, так как $Q_2 > 0$.

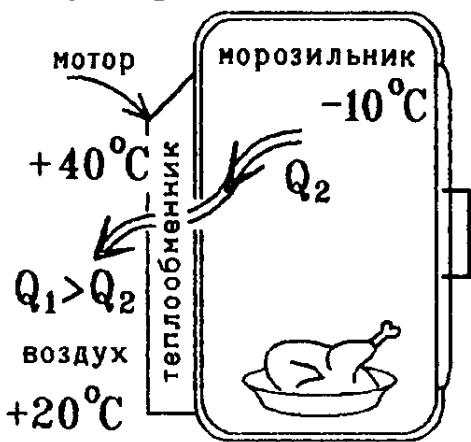


Рис.2.11

Вопрос: не будет ли работа холодильника противоречить формулировке Клаузиуса?

Ответ: нет. Высасывание тепла Q_2 из холодного морозильника (рис.2.11) будет не единственным процессом и сопровождается выделением еще большего тепла Q_1 из нагретого теплообменника (позади холодильника) в более прохладный воздух.

Следовательно, если в процессе передачи тепла Q_1 температура нагревателя превышает температуру рабочего тела тепловой машины, то этот процесс необратим. Циклический процесс, происходящий с рабочим телом машины, может быть обратимым, т.е. может быть проведен в обратном направлении, но все тепло Q_1 при этом в нагреватель не вернется.

Единственным обратимым процессом передачи тепла является изотермический процесс. Все циклические процессы, при которых процесс передачи тепла не является изотермическим, будут приводить к необратимым изменениям в системе нагреватель – тепловая машина – холодильник.

4 Цикл Карно

Легко увидеть, что в системе нагреватель – рабочее тело – холодильник существует **единственный циклический процесс**, для которого прием тепла от нагревателя и передача тепла холодильнику обратимы. Такой цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат (рис.2.12) и называется циклом Карно.

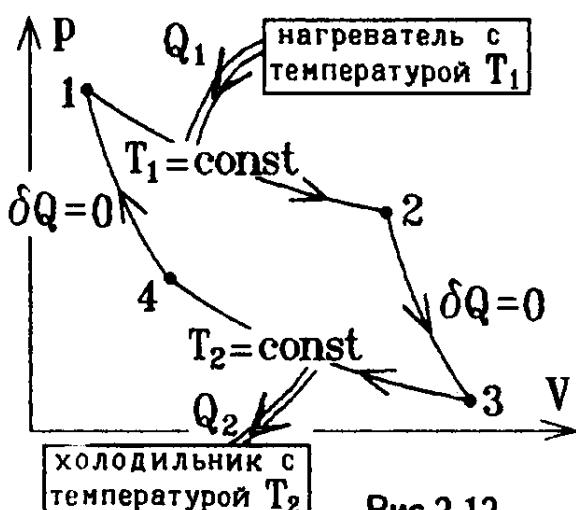


Рис.2.12

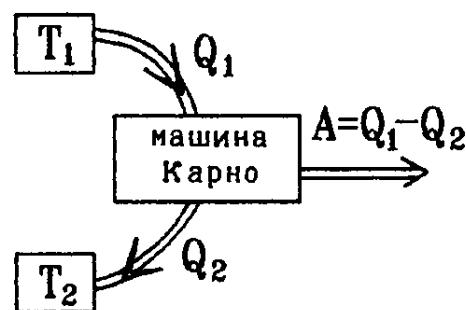


Рис.2.13

При этом система последовательно приводится в тепловой контакт с единственным нагревателем и единственным холодильником. Передача тепла осуществляется изотермически при температуре нагревателя T_1 или при температуре холодильника T_2 . При адиабатических переходах передачи тепла нет.

Вычислим к.п.д. цикла Карно. Для этого изобразим его на диаграмме $T-S$ (рис.2.14), принимая во внимание, что для адиабаты энтропия постоянна. Так как передаваемая теплота равна площади под кривой процесса на $T-S$ диаграмме $Q = \int \delta Q = \int T dS$, то

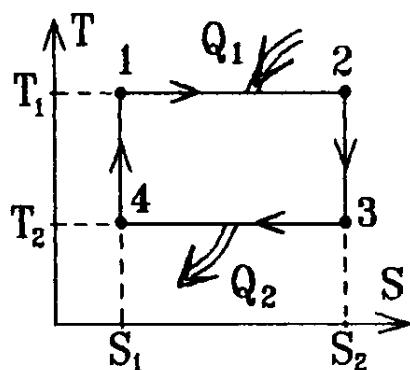


Рис.2.14

$$\left. \begin{array}{l} Q_1 = T_1(S_1 - S_2), \\ Q_2 = T_2(S_1 - S_2) \end{array} \right\}$$

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Можно вычислить к.п.д. цикла Карно другим способом, учитывая, что энтропия системы, совершающей этот **обратимый** цикл (рис.2.14), не должна измениться:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_2^3 \frac{\delta Q_{\text{ад}}}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} + \int_4^1 \frac{\delta Q_{\text{ад}}}{T} = +\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

так как при адиабатическом процессе $\delta Q_{\text{ад}} = 0$. Отсюда $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ и

$$\eta_{\text{карно}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Таким будет к.п.д. всех машин, работающих по циклу Карно, независимо от того, какое рабочее тело (идеальный газ или что-либо другое) используется в них

— это утверждение называется первой теоремой Карно.

Рассмотрим теперь работу произвольной тепловой машины с обратимым циклом. Заметим, что совершаемая машиной работа $A = Q_1 - Q_2$ равна площади внутри кривой цикла на диаграмме $T-S$ (рис.2.15).

Нагреватель отдает тепло Q_1 при температуре T_1 , а холодильник получает тепло Q_2 при температуре T_2 (рис.2.16).

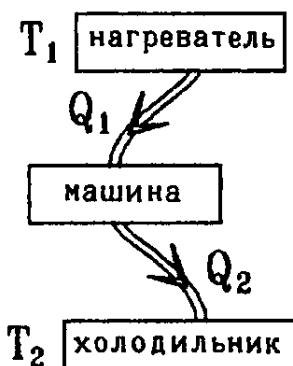


Рис.2.16

Процесс передачи тепла для всех машин, кроме машины Карно, необратим. Поэтому изменение энтропии всей системы "нагреватель — машина — холодильник" за один полный цикл $\Delta S = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{машины}} + \Delta S_{\text{хол}} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$ (энтропия не может убывать).

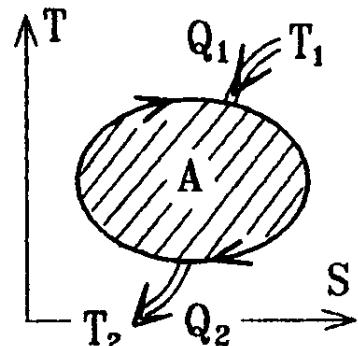


Рис.2.15

Последнее выражение называется неравенством Клаузуса для тепловых машин. При его выводе учтено, что в результате

обратимого циклического процесса энтропия рабочего тела машины не изменяется: $\Delta S_{\text{машины}} = 0$.

Отсюда следует, что $\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$ (знак равенства справедлив только для идеального цикла Карно), и к.п.д. любой машины меньше к.п.д. цикла Карно

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{карно}}.$$

Этот результат носит название второй теоремы Карно и является еще одной формулировкой второго начала термодинамики, которая утверждает, что

к.п.д. цикла Карно является максимальным для всех возможных тепловых машин, иначе говоря, к.п.д. любого другого обратимого или необратимого цикла меньше к.п.д. цикла Карно.

Для цикла Карно должен существовать один нагреватель и один холодильник.

Упражнение: показать, что для "ступенчатого" цикла из адиабат и изотерм к.п.д. $\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ (рис.2.17).

Используя теорему Карно, проанализируем работу некоторых реальных тепловых машин.

Пример 1. На тепловых электростанциях нагревателем является кипящая вода (пар), $T_1 = 373$ К, а холодильником — расположенный поблизости водоем — теплообменник ($T_2 = 293$ К), поэтому $\eta_{\text{тэс}} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{373 - 293}{373} \sim 0,23$ (или $< 23\%!$). Более 77 % добываемого с таким трудом топлива тратится на бесполезное обогревание атмосферы. В действительности на тепловых электростанциях вода кипит под большим давлением и $T_{\text{кипения}} = T_1 \approx 500$ К, этим добиваются к.п.д. $\eta_{\text{тэс}} \sim 40\%$ (на атомных электростанциях $\eta_{\text{аэс}} \sim 30\%$). Но следует учесть, что при транспортировке также теряется значительная часть полученной электроэнергии или тепла.

Экологические последствия сжигания топлива на тепловых электростанциях не менее губительны, чем при катастрофах на атомных станциях: ежегодно в атмосферу Земли выбрасывается свыше 1 млрд тонн золы, около 400 млн т сернистого ангидрида (возникновение кислотных дождей), большое количество радионуклидов. Термовое загрязнение среды и образование CO_2 может привести к повышению средней

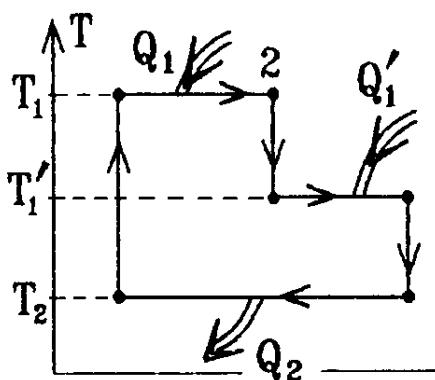


Рис.2.17

температуры атмосферы (парниковому эффекту).

Пример 2. Холодильник.

Обратимый цикл можно провести в обратном направлении (рис.2.18). Тогда за счет совершения работы A над системой она будет забирать тепло Q_2 у холодного тела и отдавать нагретому телу тепло $Q_1 = Q_2 + A$ (рис.2.11).

Коэффициентом преобразования холодильника называется отношение теплоты, отобранной у холодного тела, к произведенной работе:

$$\eta_{хол} = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \left(= \frac{T_2}{T_1 - T_2} \text{ для цикла Карно} \right).$$

Пример 3. Кондиционер.

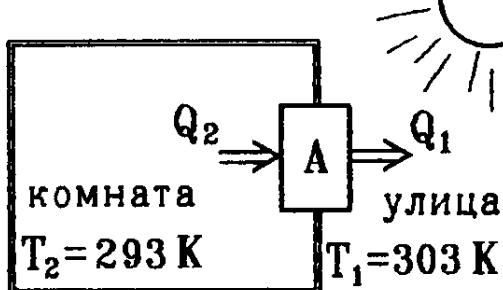


Рис.2.19

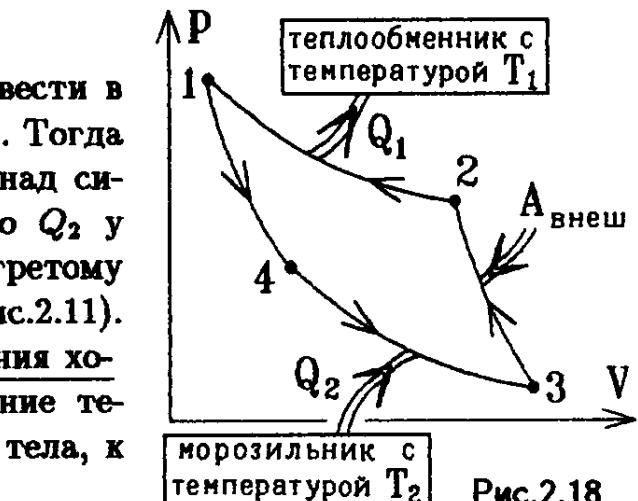


Рис.2.18

Это тот же холодильник, в котором морозильником является охлаждаемая комната, а нагретым теплообменником – улица (рис.2.19).

Вопрос: как будет работать кондиционер, если его установить посреди комнаты?

Ответ: как печка. Точно также окажется безрезультатной попыт-

ка охладить воздух в комнате, открыв дверцу работающего холодильника (рис.2.11): теплообменник на задней стенке холодильника будет отдавать в комнату тепло Q_1 , превышающее количество забираемого из воздуха тепла Q_2 . Все машины при работе отдают тепло окружающим их телам.

Пример 4. Тепловой насос.

В примере 1 было показано, что для отопления комнаты эффективнее сжигать топливо в самой комнате (например, в печке – "буржуйке"), чем использовать центральную систему отопления. Практически вся выделяющаяся при горении теплота расходуется при этом на нагревание комнаты, а не на обогревание земной атмосферы.

Однако существует устройство, позволяющее обогревать помещение еще эффективнее. Это – тепловой насос, являющийся кондиционером "наоборот". Морозильником в нем будет холодная улица, а теплообменником – теплая комната (рис. 2.20). Если на улице температура

-23°C , а в комнате $+27^{\circ}\text{C}$, то для идеального теплового насоса, работающего по циклу Карно,

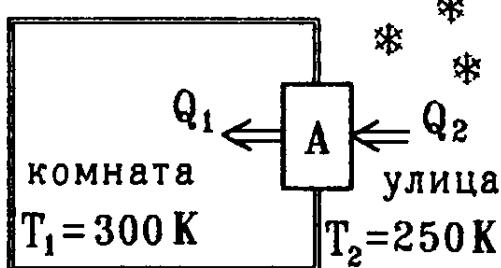


Рис.2.20

производит теплоту 5 Дж, а переносит ее от холодного тела к нагретому точно так же, как это происходит в обычном холодильнике (рис.2.11). Реальные тепловые насосы работают не по идеальному циклу Карно и перекачивают меньше тепла, чем в приведенном примере, но позволяют сберечь огромное количество топлива. Их устанавливают для обогревания отдельных зданий и помещений.

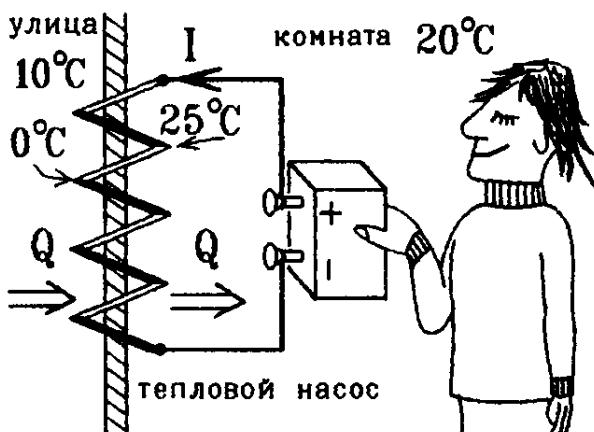


Рис.2.21

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{250}{300 - 250} = 5,$$

т.е. совершая работу всего в 1 Дж, тепловой насос перекачивает 5 Дж тепла из холодного воздуха на улице в нагретую комнату!

Никакого нарушения законов природы при этом не происходит: совершив работу 1 Дж, тепловой насос не

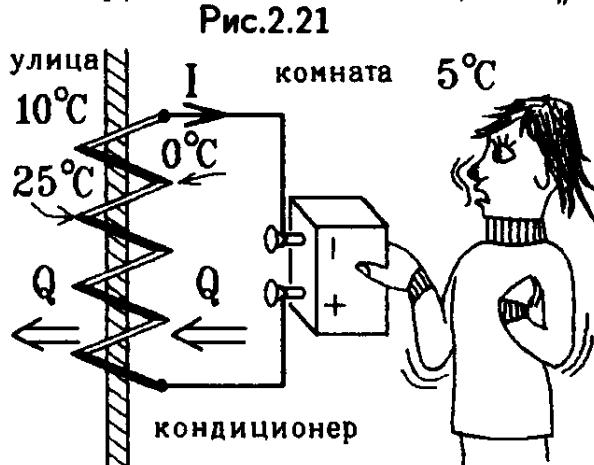


Рис.2.22

Тепловой насос можно изготавливать разными способами. Как пример, на рис.2.21 изображено устройство, использующее термоэлектричество (это явление будет рассмотрено в §7 главы 6). При протекании электрического тока через ряд чередующихся разнородных проводников, одни спаи будут нагреваться, а другие – охлаждаться. Из показанного на рис.2.21 распределения температур видно, что тепло необратимым образом передается от более нагретых к менее нагретым телам как на улице, так и в комнате; в результате этого тепло "перекачивается" внутрь комнаты за счет работы источника электрического тока.

При изменении направления тока меняется порядок нагретых и охлажденных спаев (рис.2.22). То же самое устройство начинает работать, как кондиционер.

Глава 3.

Энтропия (статистический подход)

1 Энтропия при необратимых процессах

В предыдущей главе было показано, что реальные процессы протекают в одну сторону, т. е. **необратимы**. Например, любая реальная тепловая машина будет работать при необратимом переходе части тепла от более нагретого тела к менее нагретому.

В условиях термодинамического равновесия ни одна машина не будет работать, и ни один биологический организм не сможет функционировать.

Направление необратимых процессов определяется ростом энтропии всей системы. Чтобы понять, чем вызывается этот рост, рассмотрим следующий пример: идеальный газ под незакрепленным поршнем массы m в сосуде (рис.3.1).

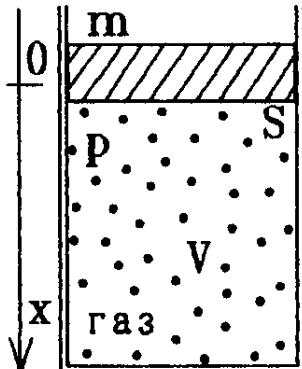


Рис.3.1

В положении равновесия газ занимает объем V_0 , а действующая на поршень, сечение которого s , сила давления газа уравновешивает его вес: $mg = p_0 s$. Если поршень толкнуть вниз, равновесие нарушится. При достаточно медленном смещении поршня на малое расстояние x температура газа меняться не будет (из-за хорошего теплообмена через стенки сосуда), а его давление изменяется в соответствии с уравнением изотермического процесса: $p_0 V_0 = p(V_0 - sx)$, следовательно, $p = \frac{p_0}{1 - sx/V_0} \simeq p_0(1 + \frac{s}{V_0}x)$. Из второго закона Ньютона

$$m\ddot{x} = F_{\text{давл}} + mg = -ps + mg = \underbrace{mg - p_0 s}_{=0} - \frac{p_0 s^2}{V_0}x.$$

Это уравнение гармонических колебаний, т.е. поршень начнет колебаться с частотой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{p_0 s^2}{m V_0}}.$$

Вопрос: причиной возникновения механических колебаний является действие на систему квазиупругой силы $F = -kx$. В курсе механики эта сила связывалась с изменением потенциальной энергии системы: $F = -\partial U_{\text{пот}}/\partial x$. Но потенциальной энергии взаимодействия между молекулами идеального газа нет, во внешнем поле тяжести возникает сила $F = m_{\text{газ}}g$, заставляющая все молекулы газа упасть на дно сосуда, а внутренняя энергия газа при медленных изотермических колебаниях поршня не меняется: $U = \frac{m}{\mu}C_V T = \text{const}$. В чем же причина гармонических колебаний? Почему под действием силы тяжести молекулы газа не падают на дно?

Ответ: при изотермическом сжатии уменьшается энтропия газа $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu}R \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu}R \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$, а для замкнутой системы в силу второго начала термодинамики она должна возрастиать. Поэтому возникают энтропийные силы, стремящиеся перевести систему в состояние с большей энтропией (в данном примере – это сила давления газа). Чем сильнее отклоняется система от равновесного состояния, тем больше эти силы.

Но необратимые процессы с изменением энтропии идут с передачей тепла окружающим телам. В нашем примере оно уходит через стенки сосуда, и колебания поршня начнут затухать.

Следовательно, энтропийные силы являются неконсервативными (диссипативными).

Вывод: все действующие в термодинамических системах силы делятся на два класса:

- 1) механические (консервативные) силы, стремящиеся привести систему в состояние с минимальной потенциальной энергией (чисто механические процессы всегда адиабатны, для них $\Delta S = 0$, они не сопровождаются выделением тепла Q);
- 2) энтропийные (неконсервативные) силы, стремящиеся привести систему в состояние с максимальной энтропией (работа этих сил сопровождается выделением тепла).

Часто энтропийные и механические (консервативные) силы направлены противоположно. Так, консервативная сила тяжести mg заставляет молекулы земной атмосферы упасть на поверхность Земли, а энтропийная сила давления стремится расширить атмосферу до бесконечного объема. В этом случае между силами устанавливается равновесие.

При изменении термодинамических параметров это равновесие на-

рушается, и система приходит в новое состояние равновесия. Так, при увеличении температуры T объем земной атмосферы должен возрасти.

Приведем несколько примеров действия энтропийных сил.

Пример 1: рассмотрим твердое тело. Консервативные силы стремятся привести его молекулы в кристаллическое состояние со связями, соответствующими минимуму потенциальной энергии их взаимодействия, а энтропийные силы стремятся разорвать эти связи и привести систему в состояние с максимумом энтропии. При $T < T_{\text{плавления}}$ преобладают первые, при $T > T_{\text{испарения}}$ — вторые.

Пример 2: бензин не растворяется в воде. Объяснять это только тем, что плотность бензина мала и поэтому сила Архимеда выталкивает его вверх, неверно. У спирта $\rho = 0,79 \text{ г/см}^3$, а растворяется он прекрасно. Дело в том, что при растворении спирта в воде энтропия раствора увеличивается: $\Delta S > 0$, а при растворении бензина должна уменьшиться: $\Delta S < 0$. Поэтому энтропийные силы стремятся разделить бензин и воду, т.е. увеличить энтропию системы.

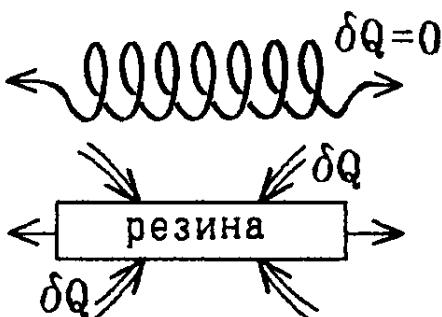


Рис.3.2

Пример 3: при растяжении идеальной упругой пружины и куска резины (рис.3.2) появляется одинаковая квазиупругая сила $F = -kx$. Но природа этой силы различна. В случае пружины это консервативная сила, стремящаяся уменьшить потенциальную энергию $U = kx^2/2$. При сжатии или растяжении пружины тепло не выделяется.

Растягивая резину, мы уменьшаем ее энтропию. Поэтому резину стремится сжать энтропийная квазиупругая сила (внутренняя энергия резины при этом практически не меняется, т.е. не зависит от V ; объем резины (каучука), как и объем газа, можно изменять во много раз). Действие этой силы сопровождается поглощением или выделением тепла. Резко растяниите вблизи губ кусок резины, и почувствуете холода. При резком сжатии резины губы ощутят выделяющееся из нее тепло.

Рассмотрим теперь, до какой же степени может расти энтропия в необратимых процессах, протекающих в природе.

2 Термодинамическая вероятность.

Микросостояние системы — это состояние с определенными значениями ее микропараметров, т.е. координат x_i, y_i, z_i и скоростей

v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} всех ее молекул (рис.3.3).

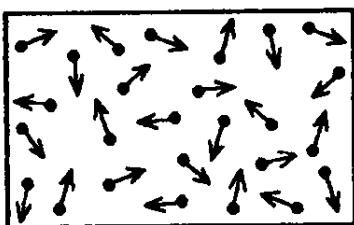


Рис.3.3

Тогда известны и макроскопические параметры p, V, T . Но если изменить скорость или координату одной молекулы, то микросостояние будет другим, а параметры p, V, T сохраняются прежними. Даже если изменить параметры миллиона (10^6) молекул (в моле газа их $N_A \sim 10^{23}$), то макропараметры p, V и T практически не меняются. Следовательно,

одним и тем же значениям параметров p, V, T , т.е. одному макросостоянию системы, могут соответствовать разные микросостояния. В основании статистического метода лежит постулат равновероятности микросостояний:

все микросостояния системы молекул равновероятны.

Термодинамической вероятностью Ω макросостояния с параметрами p, V, T называется отношение числа $M_{p,V,T}$ различных микросостояний системы, соответствующих данным значениям p, V и T , к числу всех возможных микросостояний M :

$$\Omega_{p,V,T} = \frac{M_{p,V,T}}{M}.$$

Термодинамическая вероятность — это вероятность существования системы в равновесном состоянии с определенными значениями параметров p, V и T .

Если $\mathcal{P} = \frac{1}{M}$ — вероятность одного микросостояния системы, то

$$\Omega_{p,V,T} = M_{p,V,T} \cdot \mathcal{P}.$$

Вычислить точно координаты и скорости всех молекул термодинамической системы невозможно. Так, молекула газа за секунду испытывает $\sim 10^9$ соударений с другими молекулами, которые, в свою очередь, также соударяются друг с другом. Поэтому за 1 секунду одна молекула в результате ударов может передать свой импульс $\sim 2^{10^9}$ молекулам газа — величина невычислимая.

Положения (координаты) молекул газа и их скорости — случайные величины.

Вопрос: падение монеты "орлом" или "решкой" вверху — это также случайное событие. Вероятность выпадения "орла" $\mathcal{P}_1 = 1/2$. Какова вероятность того, что монета упадет "орлом" вверх, если при предыдущем подбрасывании также выпал "орёл"?

Ответ: падения монеты случайны и независимы. Вероятность выпадения "орла" всегда равна $\mathcal{P}_1 = 1/2$ независимо от того, как она упала в предыдущем бросании. Но вероятность того, что мо-

нета два раза подряд упадет "орлом" вверх равна $P_1 \cdot P_1 = 1/4$.

Вероятности случайных независимых событий всегда перемножаются.

Применим это свойство к молекулам газа. Пусть газ из N молекул заполняет сосуд с объемом V . В отсутствии внешних сил все положения молекулы в этом объеме равновероятны, и вероятность того, что она находится в части сосуда с объемом V_1 , равна $\boxed{P = \frac{V_1}{V}}$, а вероятность ее нахождения вне объема V_1 равна $(1 - P)$.

Положения различных молекул газа в сосуде будут случайными и независимыми событиями, вероятности которых следует перемножить. Тогда $\underbrace{P \cdot P \dots P}_{m \text{ раз}} \cdot \underbrace{(1 - P) \cdot (1 - P) \dots (1 - P)}_{(N - m) \text{ раз}} = P^m (1 - P)^{N-m}$

— это вероятность того, что какие-то m молекул газа находятся в объеме V_1 , а остальные $(N - m)$ молекул — в остальной части сосуда. Выбор этих m молекул неоднозначен. Отобрать их из полного набора N молекул можно C_m^N различными способами, где $C_m^N = \frac{N!}{(N - m)!m!}$ — биномиальный коэффициент. Каждый такой выбор молекул соответствуетциальному микросостоянию.

Например, из четырех молекул А, Б, В, Г можно выбрать две молекулы $C_2^4 = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 6$ способами: АБ, АВ, АГ, БВ, БГ, ВГ.

Таким образом, вероятность микросостояния, при котором в сосуде m молекул окажутся в объеме V_1 , определяется выражением:

$$\Omega_B = \frac{N!}{(N - m)!m!} \cdot \underbrace{P^m \cdot (1 - P)^{N-m}}_{\substack{\text{вероятность одного} \\ \text{микросостояния}}}.$$

число микросостояний

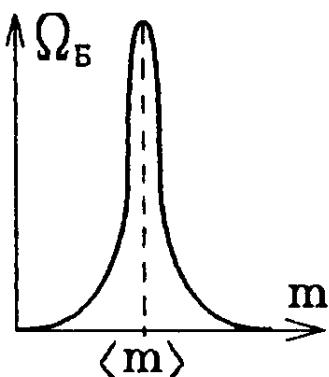


Рис.3.4

Такое распределение молекул называется биномиальным. Для достаточно больших N и m оно имеет вид очень острого пика (рис.3.4), где $\langle m \rangle = N \cdot (V_1/V)$ соответствует равномерному распределению молекул по сосуду.

Пример: 36 шаров спортлото (рис.3.5). При равномерном распределении в каждой половине лототрона находится $\langle m \rangle = N/2 = 18$ шаров. Вероятность того, что все шары в результате случайных ударов соберутся в левой половине лототрона, имеет величину

$$\Omega_{36} = \frac{36!}{0!36!} \left(\frac{1}{2}\right)^{36} \left(1 - \frac{1}{2}\right)^0 = \left(\frac{1}{2}\right)^{36} \approx 1,46 \cdot 10^{-11}.$$

Это возможно, но такой возможности надо ждать около 10^5 лет.

А вероятность того, что шары распределяются поровну и в обеих половинах лототрона окажется по $m = \langle m \rangle = 18$ шаров, равна $\Omega_{18} = \frac{36!}{18!18!} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)^{36}}_{= \Omega_{36}} \approx 9 \cdot 10^9 \cdot \Omega_{36}$, т.е. больше в $9 \cdot 10^9$ раз (острый пик на рис.3.4) !

Но случай, когда молекулы распределены равномерно, соответствует равновесному состоянию системы (выравнивание давления p во всех точках системы).

Вывод: в равновесном состоянии термодинамическая вероятность системы максимальна, и она резко убывает при переходе в неравновесное состояние. Следовательно, равновесное состояние – это наиболее вероятное состояние.

Вопрос: может ли стол взлететь вверх при случайному совпадении направления скоростей его молекул ?

Ответ: такая возможность соответствует осуществлению вечного двигателя второго рода (кинетическая энергия движения молекул или теплота самопроизвольно преобразовывалась бы в работу, затраченную на подъем стола). Если бы стол состоял всего из нескольких молекул, то это событие было бы маловероятным, но возможным. Реальные же тела состоят из огромного числа молекул: $N \gtrsim N_{\text{Av}} = 6 \cdot 10^{23}$. Вероятность совпадения направления их скоростей $\Omega \sim (1/2)^{N_{\text{Av}}}$ настолько ничтожна, что на практике не осуществляется никогда.

Пик распределения вероятности на рис.3.4 становится настолько узким, что система существует только в равновесном состоянии, а вероятность Ω ее самопроизвольного перехода в неравновесное состояние практически равна нулю (рис.3.6).

Вечный двигатель второго рода не существует не потому, что он абсолютно запрещен, а потому, что он в принципе невозможен.

Молекулы все же движутся случайно, и вполне возможно, что в некотором малом объеме V_1 хотя бы на короткое время окажется не среднее (равновесное) число молекул $\langle m \rangle$, а большее или меньшее их

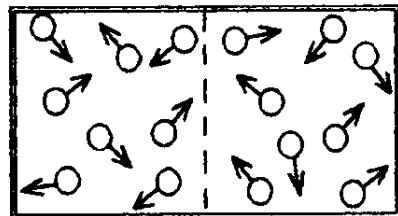


Рис.3.5

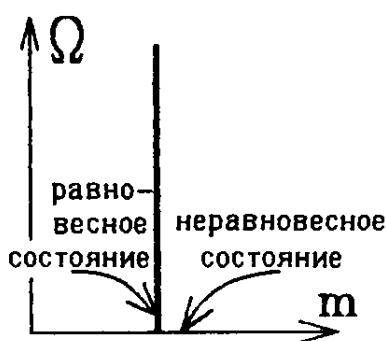


Рис.3.6

число m (рис.3.7).

Такие случайные отклонения от равновесного значения $\Delta m = m - \langle m \rangle$ называются флуктуациями.

Величину флуктуаций числа молекул оценивают с помощью относительного стандартного отклонения σ_m от среднего (равновесного) значения, которое вычисляют по формуле

$$\sigma_m = \frac{\sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}}{\langle m \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}}.$$

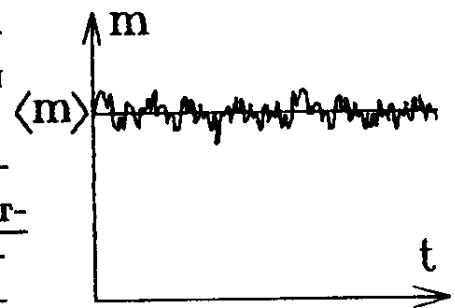


Рис.3.7

Величина флуктуаций и числа молекул, и любого термодинамического параметра в области V_1 зависит от среднего числа $\langle m \rangle$ молекул в этой области и убывает с ростом $\langle m \rangle$. Следовательно, для очень больших объемов с большим числом молекул $\langle m \rangle$ флуктуациями можно пренебречь и считать систему равновесной (рис.3.6). Но в малых областях, где $\langle m \rangle$ невелико, флуктуации могут стать значительными.

Пример: голубой цвет неба, синий цвет леса и гор – это следствие рассеяния солнечных лучей на микронеоднородностях (флуктуациях плотности) воздуха. Без таких флуктуаций небо днем было бы черным и были бы видны и Солнце, и звезды.

3 Статистическое определение энтропии. Формула Больцмана.

Термодинамическая вероятность – величина не аддитивная.

Если две части системы, в которых молекулы распределены случайно и независимо, имеют вероятности Ω_I и Ω_{II} (рис.3.8), то для всей системы вероятности перемножаются: $\Omega = \Omega_I \cdot \Omega_{II}$.

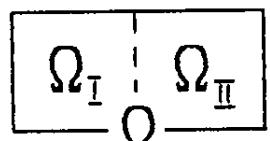


Рис.3.8

Физика имеет дело с аддитивными величина-

ми (энергия, импульс и т.п.). Следовательно, физический смысл имеет величина

$$\ln \Omega = \ln \Omega_I + \ln \Omega_{II}.$$

Чтобы понять, что это такое, рассмотрим идеальный газ в сосуде с поршнем (рис.3.9). Начнем осторожно менять объем газа не изменяя его внутренней энергии, т.е. изотермически (это

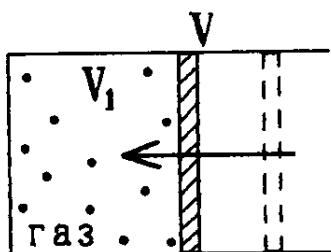


Рис.3.9

эквивалентно тому, что газ самопроизвольно изменил свой первоначальный объем V и, пусть на очень короткое время, все его молекулы собрались внутри объема V_1). Согласно биномиальному распределению, где $m = N, \mathcal{P} = V_1/V$, термодинамическая вероятность этого состояния равна $\Omega_1 = 1 \cdot \mathcal{P}^N = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N$. Тогда

$$\Delta(\ln \Omega) = \ln \Omega_2 - \ln \Omega_1 = \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Но при изотермическом процессе изменение энтропии идеального газа

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Сравнивая последние выражения, получаем $\frac{m}{\mu} R \cdot \Delta(\ln \Omega) = N \Delta S$.

Так как число молекул газа $N = \frac{m}{\mu} N_{\text{Av}}$ и учитывая, что величина $\frac{R}{N_{\text{Av}}} = k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — универсальная константа (постоянная Больцмана), приходим к определению статистического смысла энтропии, или к формуле Больцмана для энтропии:

энтропия системы пропорциональна логарифму ее термодинамической вероятности:

$$S = k \cdot \ln \Omega.$$

Вывод: энтропия максимальна тогда же, когда и термодинамическая вероятность Ω , т.е. в равновесном состоянии системы. Энтропийные силы стремятся привести систему в равновесие, когда ее молекулы движутся наиболее беспорядочно, в состояние теплового хаоса. Энтропия — это мера теплового беспорядка системы.

Пользуясь этим выводом, можно сформулировать второе начало термодинамики следующим образом:

все физические процессы в природе идут в таком направлении, чтобы привести термодинамическую систему в равновесие, когда ее энтропия максимальна.

Пример: воздушный вихрь от вентилятора обладает меньшей энтропией, чем покоящийся воздух, так как молекулы в нем движутся упорядоченно. Поэтому воздушные вихри со временем самопроизвольно затухают.

Направление оси времени связано именно с направлением протекания реальных физических процессов, т.е. определяется вторым началом термодинамики. Как отметил Ричард Фейнман: "События нашего мира необратимы в том смысле, что их развитие в одну сторону весьма вероятно, а в другую – хотя и возможно, хотя и не противоречит законам физики, но случается один раз в миллион лет".

Замечание: когда замкнутая термодинамическая система приходит в равновесие, или в состояние максимально возможного беспорядка, то все термодинамические процессы в ней прекращаются. Это позволило Уильяму Томсону, (который более известен как лорд Кельвин; этот титул был присвоен ему королевским указом за открытия в области физики) сделать следующий вывод о тепловой смерти Вселенной: согласно второму началу, термодинамики со временем вся Вселенная придет в состояние термодинамического равновесия, и любые физические процессы в ней, включая существование жизни, станут невозможными.

Применим это заключение к теплокровным организмам. Для поддержания постоянной температуры (гомеостаз) клетки тела должны непрерывно производить работу против энтропийных сил, стремящихся выровнять температуру тела и окружающей среды. Чем больше разность температур, тем большую работу приходится совершать клеткам, и это сопровождается выделением тепла, т.е. ростом энтропии ($dS = \delta Q/T$) внутри клетки. Однако при накоплении энтропии клетка приходит в состояние равновесия, теряет возможность совершать полезную работу и гибнет.

Теперь можно ответить на вопрос, заданный в §9 главы I: мы нагреваем комнату, "чтобы стало теплее", т.е. чтобы уменьшить разность температур между человеческим телом и воздухом и уменьшить производство энтропии.

Чтобы клетка функционировала, она должна выделять всю произведенную внутри энтропию $\Delta S_{\text{п}}$ наружу. Поэтому с точки зрения второго начала термодинамики живые организмы должны "питаться отрицательной энтропией", поглощая упорядоченный материал (белки, макромолекулы) с низкой энтропией и выделяя продукты распада макромолекул с большой энтропией S .

Вопрос: почему клетки организма такие маленькие?

Ответ: для них $\Delta S = \Delta S_{\text{п}} + \Delta S_{\text{в}} = 0$, где произведенная энтропия $\Delta S_{\text{п}}$ пропорциональна объему клетки ($\sim R^3$, где R -радиус клетки), а выведенная энтропия $\Delta S_{\text{в}}$ пропорциональна площади поверхности клетки ($\sim R^2$). Так как тепло выводится из клетки, то

$\Delta S_B = \Delta Q/T < 0$. При росте клетки ее объем растет быстрее площади поверхности, и перед клеткой стоит дилемма: либо энтропия внутри начнет расти быстрее, чем выводиться, и тогда клетку ждет гибель, либо клетка разделится и снова будет в состоянии поддерживать гомеостаз $\Delta S = 0$. Поэтому не существует больших клеток.

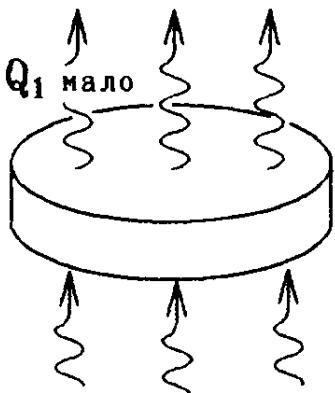


Рис.3.10

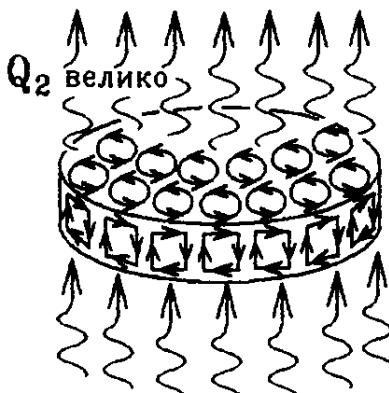


Рис.3.11

Показательным примером служит эффект Бенара. При малом поступлении тепла к сковороде с маслом нагревание его осуществляется за счет теплопроводности (рис.3.10). При увеличении поступления тепла возникает конвекция, так как только за счет теплопроводности большой поток тепла не успевает передаваться. Происходит "деление" жидкости на ячейки Бенара (рис.3.11), являющиеся аналогом клеток.

Объясним еще два примера действия энтропийных сил.

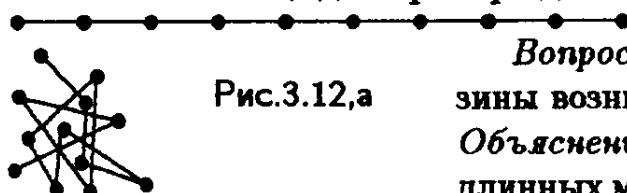


Рис.3.12,а

Рис.3.12,б

Вопрос: почему, в растянутом куске резины возникает квазиупругая сила?

Объяснение: резина (каучук) состоит из длинных макромолекул, которые могут быть вытянуты (рис.3.12,а) (здесь всего одно возможное микросостояние и $\Omega = 1$), а могут

свернуться в клубок (рис.3.12,б) (для клубка число возможных микросостояний больше, поэтому и Ω , и S здесь больше). При растягивании резины макромолекулы вытягиваются, энтропия уменьшается, и возникают энтропийные (квазиупругие) силы, стремящиеся вернуть резину в сжатое (равновесное) состояние.

Хорошим примером действия таких сил служит модель двигателя, рассмотренного в Фейнмановских лекциях (вып.4, стр. 101-102).

При нагревании резиновых спиц колеса (рис.3.13) возрастает энтропия, т.е. увеличивается число возможных микросостояний молекулы каучука на рис.3.12,б. Энтропийная сила, стремящаяся уменьшить длину спицы, также возрастает, и спицы укорачиваются со стороны источника тепла. Центр масс C колеса при этом смешается, и оно

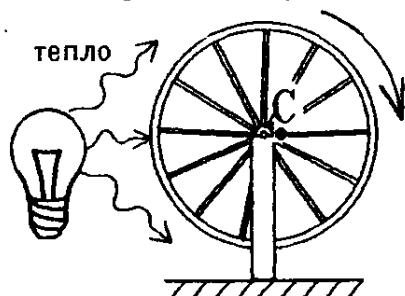


Рис.3.13

будет вращаться до тех пор, пока действует источник тепла. (К.п.д. такой машины очень мал. Мощности 400-ваттной лампы едва хватает для вращения колеса, а способно оно поднять лишь блоху !)

Вопрос: почему мыло моет ?

Ответ: молекулы мыла обладают длинными углеводородными концами [$H_3C(CH_2)_{14}$], вблизи которых вода приобретает льдоподобную упорядоченную структуру (типа жидких кристаллов).

При упорядочении системы ее энтропия уменьшается и возникающие энтропийные силы стремятся вытолкнуть углеводородные или гидрофобные концы молекул из воды.

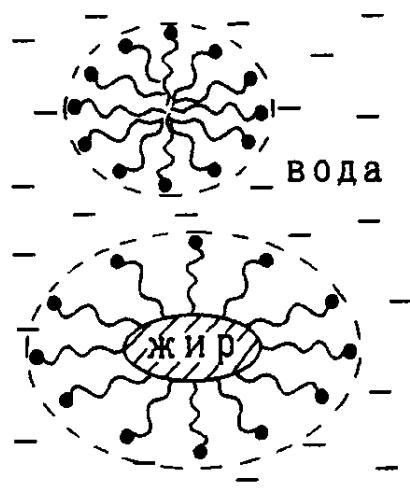


Рис.3.14 —

Возле других, гидрофильных концов [COONa] энтропия воды растет. Поэтому мыло плавает в воде в виде глобул гидрофильными концами наружу, а гидрофобными внутрь (рис.3.14). К частичкам жира гидрофобные концы, наоборот, прилипают хорошо, а гидрофильные концы от них отталкиваются энтропийными силами. Поток воды увлекает гидрофильные концы "прилипших" к частичкам грязи молекул и уносит их вместе с грязью прочь (рис. 3.14).

4 Третье начало термодинамики.

В классической теории всякое тепловое движение молекул прекращается при $T = 0$ К, и система сохраняет единственное "неподвижное" микросостояние с термодинамической вероятностью $\Omega = 1$. Тогда из формулы Больцмана $S|_{T=0} = k \ln 1 = 0$.

Этот результат выражает третье начало термодинамики, или теорему Нернста: энтропия термодинамической системы при стремлении температуры к нулю также стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 .$$

По сути дела в термодинамике энтропия S определена с точностью до произвольной постоянной. Третье начало определяет эту постоянную. Она равна нулю.

Любой равновесный термодинамический процесс можно представить как "ступенчатый" процесс, состоящий из изотерм и адиабат (рис.3.15), если устремить ширину и высоту каждой "ступеньки" к нулю. Но $S|_{T=0} = 0$, $S|_{T>0} > 0$, и поэтому ни одна изотерма $T = 0$ не может пересечься с адиабатой $S \neq 0$, а адиабата $S = 0$ не может

пересечься с изотермой $T \neq 0$ (рис.3.15). Поэтому любой "ступенчатый" процесс не может привести систему в точку $T = 0$ К.

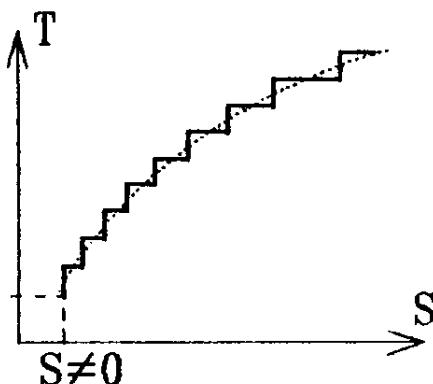


Рис.3.15

Из теоремы Нернста можно сделать вывод о недостижимости абсолютного нуля температур $T = 0$ К.

Замечания. 1) Стого говоря, теорема Нернста является постулатом, применимым к химически чистым веществам. Можно найти пример более сложной среды, например, стекла, которое при $T = 0$ К сохраняет свои свойства аморфного тела, но все еще имеет ненулевую энтропию $S > 0$.

Со временем стекло стремится кристаллизоваться (сохранившиеся античные стеклянные предметы потеряли прозрачность из-за кристаллизации). При этом молекулярная структура упорядочивается, а энтропия S будет уменьшаться.

2) Второе начало термодинамики не позволяет классической системе иметь отрицательную температуру $T < 0$. Действительно, если температура холодильника на рис.2.12 $T_2 < 0$, то для цикла Карно $Q_2/Q_1 = T_2/T_1 < 0$. Тогда $Q_2 < 0$, и тепловая машина будет забирать тепло и у нагревателя, и у холодильника, превращая все это тепло в работу, т.е. станет работать как вечный двигатель второго рода. Это невозможно.

Интересна возможность существования квантовых систем с отрицательной температурой $T < 0$.

В опыте Е. Перселла и Р. Паунда (1951г.) с кристаллом LiF спиновые и магнитные моменты ядер \vec{P} должны выстраиваться вдоль направления индукции внешнего магнитного поля $\vec{B}_{\text{внеш}}$, чтобы уменьшить энергию системы,

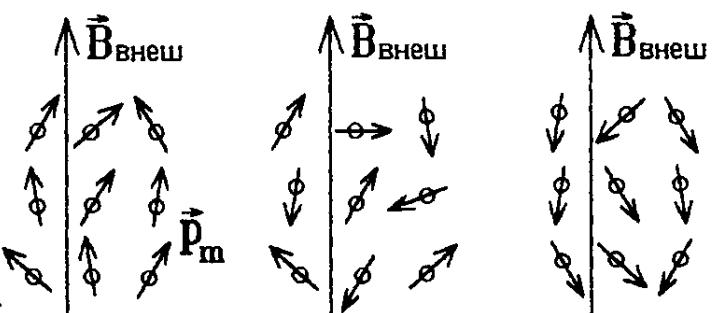


Рис.3.16

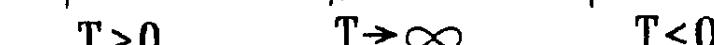


Рис.3.17

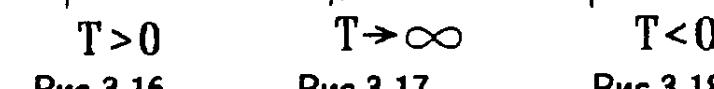


Рис.3.18

а энтропийные силы стремятся их разориентировать. В результате магнитные моменты ядер ориентированы частично (рис.3.16). При нагревании кристалла энтропийные силы растут, и в какой-то момент магнитные моменты ядер будут полностью разориентированы (рис.3.17). В классической системе это соответствовало бы наивыс-

шей энтропии системы, т.е. наивысшей температуре $T \rightarrow \infty$. Но в кристалле LiF такое состояние имеет **конечную** энергию E_∞ . При сообщении кристаллу дополнительной энергии все больше ядер переходит на верхние разрешенные энергетические уровни, на которых их магнитные моменты должны быть направлены против $\vec{B}_{\text{внеш}}$. Таким образом, при дальнейшем нагревании, т.е. при увеличении температуры T , система начинает **упорядочиваться** (рис.3.18), а ее энтропия S начинает **уменьшаться**. Это состояние соответствует отрицательным температурам $T < 0$.

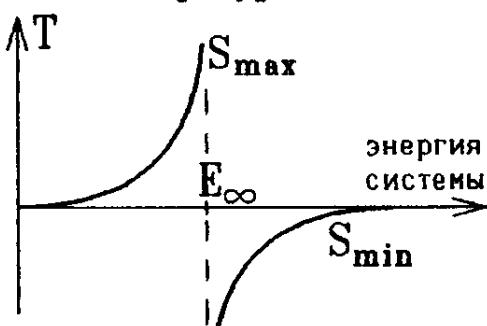


Рис.3.19

Рост отрицательной температуры означает ее стремление к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ К (рис. 3.19), т.е. к состоянию с наименьшей энтропией.

Вывод: существование отрицательных температур возможно только в системах, внутренняя энергия которых стремится к **конечному** значению E_∞ при $T \rightarrow \infty$.

В классических системах, для которых $\lim_{T \rightarrow \infty} E \rightarrow \infty$ это не-
возможно.

Существование систем с отрицательной температурой не про-
тиворечит третьему началу термодинамики, так как переход от
положительных к отрицательным температурам происходит скач-
ком (рис.3.19), а состояние с $T = 0$ К (и $S = 0$) по-прежнему
недостижимо.

5 Энтропия и информация.

Информация, получаемая при ответе "да" или "нет", называется **битом**.

ab hoc
et
ab hac

Во время иудейского восстания против римлян в 135 г.н.э. под водительством Бар-Кохба римляне, по преданию, отрубили лазутчику язык и руки (дабы не смог он говорить и писать). Но Бар-Кохба узнал все необходимое, задавая вопросы, на которые можно было ответить "да" или "нет". Такое разузнавание информации называется игрой Бар-Кохба.

1 2 3 Π Если имеется n элементов, то определить один из них (загаданный) можно минимум k вопросами, где $n \leq 2^k$.

Рис.3.20

Действительно, упорядочим множество элементов каким-либо образом (рис.3.20) и получим ответы "да" или "нет" на последовательно задаваемые вопросы: 1) находится ли искомый элемент в первой половине множества ? (Пусть ответом будет "да"); 2) находится ли он в первой четверти ? и т.п.

После ответа на k -й вопрос, где $k = \log_2 n$ положение искомого элемента в множестве будет определено. Следовательно, информация о выборе одного элемента из n содержит

$$I = k = \log_2 n = -\log_2 P \text{ бит},$$

где $P = 1/n$ – вероятность случайного угадывания этого элемента (все элементы равновероятны).

Вопрос: сколько информации заключено в сообщении о том, что из колоды в 32 карты играющий вытянул даму пик ?

Ответ: $I = \log_2 32 = 5$ бит .

Но в термодинамике вероятность осуществления какого-либо состояния называется термодинамической вероятностью: $P = \Omega$, и информация об определенном состоянии термодинамической системы имеет выражение

$$I = -\log_2 \Omega = -\frac{1}{\ln 2} \ln \Omega = -\frac{S}{k \ln 2},$$

т.е. пропорциональна энтропии системы, взятой с обратным знаком. Поэтому информацию I часто называют негэнтропией ("отрицательной энтропией").

Получая информацию о состоянии системы, мы узнаем о порядке расположения и о величинах ее элементов. Тем самым мы фиксируем данное состояние из всех возможных, устранив возможный беспорядок. Энтропия при этом должна уменьшаться: $\Delta I = -\Delta S/(k \ln 2) > 0$.

Но, согласно второму началу термодинамики, уменьшение энтропии в процессе приобретения информации должно сопровождаться еще большим ее ростом за пределами изучаемой системы.

|| Полученную информацию можно забыть или потерять, но в исходное состояние мы не вернемся, так как в сумме энтропия возросла. **Получение информации – это необратимый процесс.**

Как и любой другой термодинамический процесс, его сопровождает совершение работы. Оценим величину этой работы на примере медленного изотермического сжатия газа из N молекул. Как было показано в начале §3 этой главы, для термодинамических вероятностей такой простейшей системы выполняется отношение $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$, т.е. изменение информации о состоянии газа при уменьшении его объема от V_1

до V_2 записется в виде

$$\begin{aligned}\Delta I &= -(\log_2 \Omega_2 - \log_2 \Omega_1) = -\frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = \\ &= -\frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = -\frac{N}{\ln 2} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).\end{aligned}$$

Но над газом при изотермическом сжатии надо совершить работу

$\Delta A = -\frac{m}{\mu} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$. Следовательно, на получение 1 бита информации затрачивается работа

$$\frac{\Delta A}{\Delta I} = \frac{\frac{m}{\mu} RT \ln 2}{N} = \frac{RT \ln 2}{N_{AB}} = kT \ln 2 \approx 2,87 \cdot 10^{-21} \text{ Дж/бит}.$$

Полученная величина кажется очень малой, но это минимальная необходимая работа, нижний ее предел, ибо часть работы (и возрастания энтропии) приходится на совершение других диссипативных процессов, не связанных с приобретением информации. Так, для получения 1 бита информации "орел" или "решка" можно бросить монету, а можно и чугунную сковороду — во втором случае работа будет намного больше.

Теперь учтем, что в реальных системах различные элементы (события) встречаются не равновероятно. Определим величину информации о такой системе на примере информации о расположении букв в тексте, содержащем N знаков (элементов). Этот текст записывается с помощью M букв (символов), встречающихся с различной вероятностью P_i , $i = 1, 2, \dots, M$, где $\sum_{i=1}^M P_i = 1$.

Тогда при большом числе знаков N i -я буква встретится в тексте $N_i = P_i N$ раз $\left(\sum_{i=1}^M N_i = N \right)$, а числом различных возможных "случайных" вариантов текста (различных комбинаций букв) будет

$$n = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!},$$

где $N_i!$ — это число перестановок в тексте одних и тех же букв i между собой, что текста не меняет.

Пример: $N = 5$ — буквенный текст можно записать с помощью $M = 2$ букв X и Y, встречающихся с различной вероятностью $P_x = 0,6$ и $P_y = 0,4$ $n = 5!/(2! \cdot 3!) = 10$ различными способами:

$XXXXY$ $XXYYX$ $XXYYY$ $XYXXX$ $XYYXY$
 $XYYXX$ $YXXXX$ $YXXYX$ $YXYXX$ $YYXXX$

Все варианты случайного расположения букв в тексте (они аналогичны различным микросостояниям термодинамической системы) равновероятны. Поэтому информация о порядке букв в тексте

$$I = \log_2 n = \frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \right) =$$

$$= \frac{1}{\ln 2} [\ln(N!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!) - \dots - \ln(N_M!)].$$

Для очень больших чисел N можно воспользоваться следующим разложением: $\ln(N!) = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{n=1}^N \ln \mathcal{T} \cdot \Delta \mathcal{T} \approx \int_1^N \ln \mathcal{T} d\mathcal{T} = \mathcal{T} \ln \mathcal{T} \Big|_1^N - \mathcal{T} \Big|_1^N \approx N \ln N - N$, т.е.

$\ln(N!) \approx N \ln N$

Тогда

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\ln 2} \left(N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln N_i \right) = \frac{1}{\ln 2} \left(N \ln N - \sum_{i=1}^M (N \mathcal{P}_i) \ln (N \mathcal{P}_i) \right) = \\ &= \frac{1}{\ln 2} \left(N \ln N - N \sum_{i=1}^M \mathcal{P}_i (\ln N + \ln \mathcal{P}_i) \right) = -\frac{N}{\ln 2} \sum_{i=1}^M \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i \end{aligned}$$

— информация о всем тексте, а на одну букву текста приходится информация

$I_1 = -\frac{1}{\ln 2} \sum_{i=1}^M \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i$

— это формула Шеннона для информации о тексте с неравновероятными элементами.

Можно учесть вероятность появления в тексте двухбуквенных сочетаний (вероятность появления буквы зависит от того, какова была предыдущая буква; такая вероятность называется условной), трехбуквенных сочетаний (вероятность появления буквы зависит от комбинации двух предыдущих букв) и т.п. Подобные последовательности называются цепями Маркова.

Замечание: формула Шеннона и другие подобные формулы дают формальную оценку содержащейся в тексте информации. Однако эта информация будет неравноценной при обработке и усвоении.

Для любого обрабатывающего устройства (а таким устройством может быть и мозг, и ЭВМ) ценность поступающей информации зависит от объема уже накопленной информации, который называется

тезаурусом (что по-гречески означает "сокровище"). Например, красивый термин "энталпия" имеет для читателя значительно меньший смысл, чем такое же девятибуквенное слово "телевизор", если читатель не усвоил курс физики.

Наиболее эффективно обрабатывается поток информации, в котором отношение нового, еще не усвоенного материала, к уже известному равно некоторому оптимальному числу. Мозг теряет интерес к чтению текста (к просмотру телепередачи и т.п.), если доля неизвестной информации в нем очень велика (малый тезаурус) или очень мала. Так, лекция, предназначенная для студентов, должна быть совершенно неинтересна ученикам младших классов или специалистам.

Наглядным примером может служить текст, составленный из беспорядочного набора букв. Информация I , заключенная в нем, минимальна, что соответствует максимальной энтропии S .

Подобный текст не представляет для читателя никакой ценности, как и текст, упорядоченный до предела, в котором буквы следуют одна за другой по заданному шаблону : "АЯАЯАЯ...". Последний текст имеет минимальную энтропию. В физике ему соответствует бесконечная монохроматическая волна. Следовательно, волновые процессы, в которых движение частиц упорядочено, могут приводить к уменьшению энтропии незамкнутой системы (без нарушения второго начала термодинамики).

Наконец заметим, что в случае высокого тезауруса даже очень небольшой объем информации имеет большую ценность. Так единственный сигнал светофора приводит к полному изменению движения на перекрестке. Но такой сигнал ни о чем не скажет людям, не знающим правил уличного движения.

Глава 4.

Молекулярно-кинетическая теория газов

1 Функция распределения

Переходим к изучению молекулярно - кинетического способа описания на примере простейшей термодинамической системы — идеального газа. Так как определить точные значения микроскопических параметров для всех молекул газа невозможно, приходится вычислять средние значения этих параметров, или же вероятности обнаружения молекул с разными значениями параметров.

Если какой-либо параметр x , описывающий молекулу, (например, масса молекулы в смеси разных газов) может принимать различные дискретные значения x_i с разной вероятностью P_i , то в газе из N молекул значение параметра x_i имеют N_i молекул, а соответствующая вероятность P_i пропорциональна доле этих молекул:

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

причём $\sum_i P_i = 1$, так как $\sum_i N_i = N$.

Среднее значение величины x для всех молекул газа (среднее арифметическое) вычисляется по формуле

$$\langle x \rangle = (\underbrace{x_1 + x_1 + \dots + x_1}_{N_1 \text{ раз}} + \underbrace{x_2 + x_2 + \dots + x_2}_{N_2 \text{ раз}} + \dots + \underbrace{x_i + x_i + \dots + x_i}_{N_i \text{ раз}} + \dots) / N = \sum_i N_i x_i / N = \sum_i P_i x_i.$$

Вопрос: а как определить среднее значение величины x , которая меняется непрерывно? Какова, например, вероятность того, что человек имеет рост точно 170 см?

Ответ: последний вопрос не имеет смысла; не существует человека, чей рост был бы точно равен 170,00000... см, а потому вероятность какого-либо точного значения непрерывно меняющейся величины стремится к нулю.

В случае непрерывно изменяющихся величин x (координаты, скорости и т.п.) определяют число молекул dN , у которых значение x

меняется в пределах от x до $x + dx$. Тогда $\int dN = N$ и $dP = \frac{dN}{N}$ — вероятность того, что молекула имеет значение x в пределах от x до $x + dx$.

Очевидно, что доля молекул dN пропорциональна интервалу dx и общему числу молекул N : $dN = Nf(x)dx$ или $dP = f(x)dx$.

Функция $f(x) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dx} = \frac{dP}{dx}$ называется функцией плотности вероятности распределения молекул по величине x или просто функцией распределения молекул по величине x . Для стационарного состояния системы (газа), не зависящего от времени, функция распределения $f(x)$ также не зависит от времени.

Физический смысл функции распределения:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx = \int_{x_1}^{x_2} dP = P(x_1 \leq x \leq x_2) \text{ — это вероятность того, что молекулы газа имеют значение параметра } x \text{ в пределах от } x_1 \text{ до } x_2.$$

Если взять интеграл по всем возможным значениям величины x , то получим вероятность того, что молекула имеет какое-либо значение x . Эта вероятность равна единице:

$$\int f(x)dx = 1 \text{ — условие нормировки функции распределения.}$$

Функции распределения определяют не только для молекул газа, но и для любых непрерывно меняющихся величин x . Когда функция распределения $f(x)$ известна, можно вычислить среднее значение любой функции $F(x)$, зависящей от переменной x :

$$\langle F(x) \rangle = \frac{\int F(x)dP}{\int dP} = \frac{\int F(x)f(x)dx}{\int f(x)dx}.$$

Это среднее значение определяется для любого интервала $x_1 \leq x \leq x_2$. Когда среднее значение определяется по всем возможным значениям x , то $\int f(x)dx = 1$.

Замечание: если все значения x равновероятны, то $f(x) = \text{const}$ и

$$\langle F(x) \rangle = \int_{x_1}^{x_2} F(x) \text{const} dx / \int_{x_1}^{x_2} \text{const} dx = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} F(x)dx.$$

По такой формуле вычисляются, например, средние значения функций, зависящих от времени $\langle F(t) \rangle$, так как каждый момент времени

равновероятен.

2 Распределение Гаусса

Если некоторая величина x изменяется случайно (соответствует случайным независимым событиям), то она подчиняется распределению Гаусса с функцией распределения

$$f_G(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(x - x_C)^2}.$$

Здесь α — некоторая положительная постоянная. Чем она больше, тем уже кривая распределения Гаусса (рис.4.1).

$$\mathcal{P}(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} d\mathcal{P} = \int_{x_1}^{x_2} f_G(x) dx — это$$

вероятность того, что случайно изменяющаяся величина имеет значения, лежащие в интервале от x_1 до x_2 .

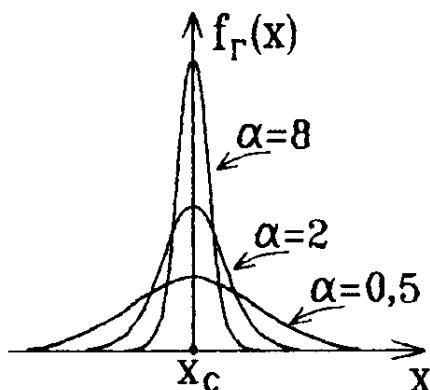


Рис.4.1

Используя табличный интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$, легко найти, что $\int_{-\infty}^{+\infty} f_G(x) dx = 1$. Поэтому среднее

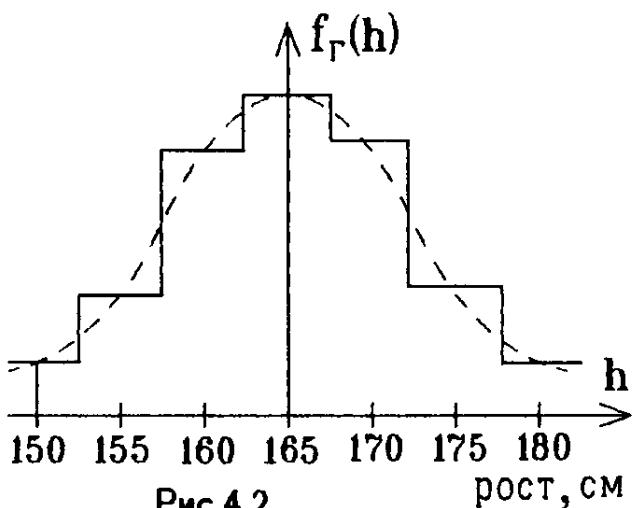
$$\text{значение } \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f_G(x) dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x - x_C)^2} x dx = \\ = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(x - x_C)^2} (x - x_C) d(x - x_C)}_{= 0} +$$

$$+ x_C \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(x - x_C)^2} dx}_{= 1} = x_C \quad (\text{первое слагаемое равно нулю, так как подинтегральная функция нечетна, а пределы интегрирования симметричны}).$$

Как показано на рис. 4.1, x_C — это среднее значение величины x .

Все случайные величины, соответствующие независимым событиям в природе, подчиняются распределению Гаусса, но значения параметра α и средние величины x_C для различных переменных x будут разными.

В качестве примера случайных величин можно рассмотреть распределение роста h (веса, физической силы, музыкальных способностей и т.п.) для большой группы людей.



Нарисуйте сами кривую распределения роста для своего потока (для мужчин и женщин отдельно!) и убедитесь, что в центральной части она имеет гауссову (колоколообразную) форму (рис.4.2). На этом рисунке ступенчатой линией изображено число людей, имеющих рост в интервале от h до $h+\Delta h$, где $\Delta h = 10$ см.

Дополнение: вывод распределения Гаусса ([1], с. 27).

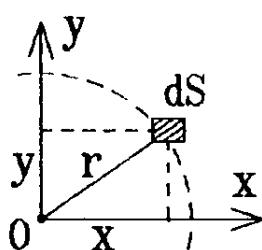


Рис.4.3

Предположим, что в начале координат ($x = y = 0$) (рис.4.3) находится частица. Она начинает беспорядочно перемещаться в разных направлениях на плоскости x, y , т.е. движется случайным образом и в результате может оказаться в области $dS = dx dy$ с координатами от x до $x + dx$, от y до $y + dy$ (рис.4.3). Так как смещения частицы в положительном и отрицательном

направлениях осей x и y равновероятны, то функции распределения координат x и y при случайных скачках частицы должны зависеть от квадрата смещения: $f(x) = \varphi(x^2)$ и $f(y) = \varphi(y^2)$. Вероятности независимых событий перемножаются, поэтому вероятностью обнаружить частицу в области dS будет

$$dP = f(x)dx \cdot f(y)dy = \varphi(x^2)\varphi(y^2)dS.$$

Но при случайном блуждании частица с одинаковой вероятностью может оказаться во всех точках на одинаковом удалении $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ от ее начального положения, поэтому вероятность dP должна определяться функцией $dP = \tilde{\varphi}(x^2 + y^2)dS$.

Чтобы решить функциональное уравнение $\varphi(x^2)\varphi(y^2) = \tilde{\varphi}(x^2 + y^2)$, прологарифмируем его:

$$\ln \varphi(x^2) + \ln \varphi(y^2) = \ln \tilde{\varphi}(x^2 + y^2)$$

и возьмем дифференциалы от левой и правой частей:

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)}dx^2 + \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}dy^2 = \frac{\tilde{\varphi}'(x^2 + y^2)}{\tilde{\varphi}(x^2 + y^2)}(dx^2 + dy^2)$$

(символ ' означает производную функции по аргументу).

Приравнивая нулю коэффициенты при независимых дифференциа-

лах dx^2 и dy^2 , находим

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} = \frac{\tilde{\varphi}'(x^2 + y^2)}{\tilde{\varphi}(x^2 + y^2)} = \pm\alpha.$$

Из-за независимости аргументов x и y такое равенство возможно только при $\alpha = \text{const}$.

Отсюда $\int \frac{d\varphi(x^2)}{\varphi(x^2)} = \pm \int \alpha dx^2$ или $\ln \varphi(x^2) = \pm \alpha x^2 + \ln C$, где $\ln C$ — постоянная интегрирования. Потенцируя последнее уравнение, получаем $\varphi(x^2) = \varphi(x) = C e^{\pm \alpha x^2}$. Знак "+" означал бы, что вероятность обнаружения частицы бесконечно возрастает с ростом x , что невозможно.

Поэтому случайным изменениям координаты x частицы соответствует функция распределения $f_\Gamma(x) = \varphi(x^2) = C e^{-\alpha x^2}$. Из условия

нормировки $\int dP = \int_{-\infty}^{+\infty} f_\Gamma(x) dx = 1$ следует, что $C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx =$

$$= \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy}_{= \sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} C = 1 \text{ или } C = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \text{ и } f_\Gamma(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}.$$

При этом среднее значение $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f_\Gamma(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} x dx =$

$$= -\frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} d(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\sqrt{\alpha\pi}} e^{-\alpha x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Что и следовало ожидать: при случайных блужданиях среднее значение координаты частицы не меняется, но вероятность обнаружить ее в стороне от "среднего" положения отлична от нуля.

3 Распределение Maxwell'a молекул по скоростям

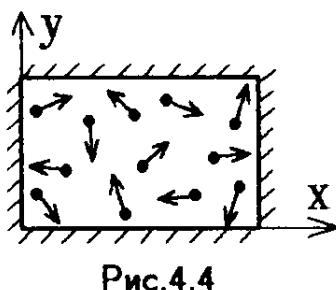


Рис.4.4

В газе, на который не действуют внешние силы, все положения молекул и направления их движения равновероятны (рис.4.4). Иначе газ начнет собираться в местах с наибольшей вероятностью нахождения молекул, т.е. переходить в неравновесное состояние. Это запрещено вторым началом термодинамики. Поэтому

средние значения проекций скоростей молекул на любые направления равны нулю: $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$.

Учтем, что конкретные значения скоростей молекулы приобретают в результате **случайных и независимых** столкновений между собой и со стенками сосуда. Поэтому независимые друг от друга проекции их скоростей подчиняются распределению Гаусса:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(v_x - \langle v_x \rangle)^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_x^2};$$

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_y^2}; \quad f(v_z) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2},$$

а вероятность того, что молекула газа имеет проекции скорости в пределах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$ равна произведению вероятностей независимых событий: $dP =$

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z.$$

Такое распределение молекул газа по проекциям скоростей было впервые получено Джеймсом Максвеллом (1860г.), который определил для идеального газа выражение постоянной $\alpha = \frac{m}{2kT}$, где m – масса молекулы; T – температура газа; k – постоянная Больцмана. Поэтому распределение молекул газа по скоростям было названо распределением Максвелла.

Функция распределения Максвелла по проекциям скоростей молекул имеет вид

$$f_M(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}},$$

а число молекул со скоростями от \vec{v}_1 до \vec{v}_2 в газе можно найти по формуле

$$\Delta N = N \cdot P(\vec{v}_1 < \vec{v} < \vec{v}_2) = N \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z,$$

где N – полное число молекул в газе.

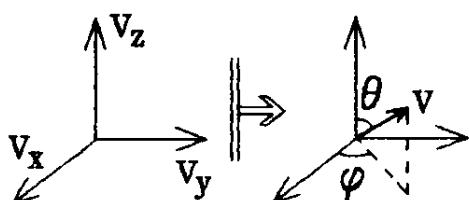


Рис.4.5

Для того, чтобы получить распределение молекул по величинам скоростей $v = |\vec{v}|$, совершим переход от "декартовых" координат (переменных) v_x, v_y, v_z к сферическим v, θ, φ (рис.4.5), где $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

$$\left. \begin{array}{l} v_x = v \sin \theta \cos \varphi, \\ v_y = v \sin \theta \sin \varphi, \\ v_z = v \cos \theta. \end{array} \right\} \text{Якобиан этого преобразования переменных} \\ \text{равен} \quad \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} = v^2 \sin \theta.$$

Поэтому $\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta \right]$

— это число молекул газа с величинами скоростей от v_1 до v_2 .

Интегрируя по φ и θ , получаем $\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f_M(v) dv$, где

$$f_M(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \frac{4\pi v^2}{4\pi v^2}$$

— это функция распределения Максвелла по величинам скоростей.

Ее физический смысл:

$dP = f_M(v)dv$ — это вероятность того, что молекулы газа имеют величины скоростей от v до $v + dv$.

Зависимость функции распределения $f_M(v)$ от скорости молекулы v изображена на рис.4.6.

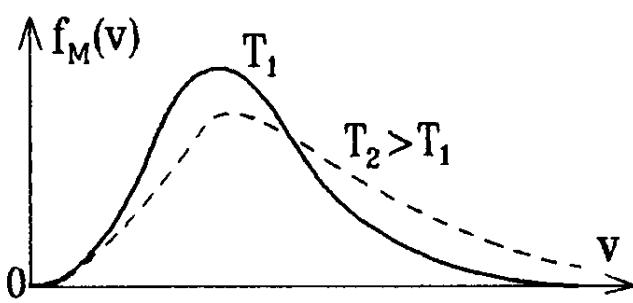


Рис.4.6

При нагревании газа увеличивается доля молекул с большими скоростями, но площадь под графиком остается постоянной:

$$\int_0^\infty f_M(v)dv = 1.$$

Замечание: распределение

Максвелла описывает **нерелятивистский** газ, так как предполагает хотя и очень малую, но конечную вероятность существования молекул со скоростями, большими скорости света $v > c$. Функция $f_M(v)$ хорошо определяет распределение по скоростям подавляющей доли молекул газа, но перестает быть справедливой в предельных случаях $v \rightarrow \infty$ или $v \rightarrow 0$.

Распределение Максвелла **равновесно и стационарно**. Это означает, что как бы не изменялись при столкновениях скорости отдельных молекул газа, в целом доля молекул со скоростями от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$, т.е. $f_M(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ остается **неизменной**.

Кроме того, в результате случайных, неупорядоченных столкновений молекул их скорости не могут изменяться каким-либо упорядочен-

ным образом. Например, если dN молекул газа, имевших скорости от \vec{v}_1 до $\vec{v}_1 + d\vec{v}$, после столкновений приобретут скорости от \vec{v}_2 до $\vec{v}_2 + d\vec{v}$,

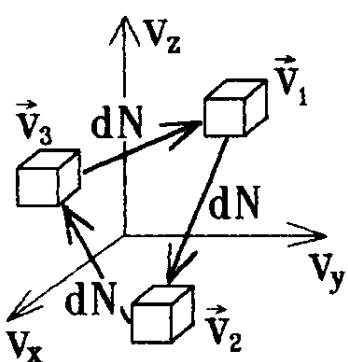


Рис.4.7

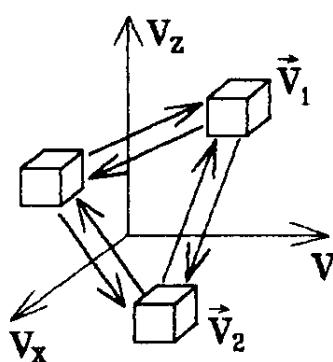


Рис.4.8

и столько же молекул получат скорости от \vec{v}_3 до $\vec{v}_3 + d\vec{v}$ и от \vec{v}_1 до $\vec{v}_1 + d\vec{v}$ так, как показано на рис.4.7, то в итоге распределение молекул по скоростям не изменится. Но такой круговой "обмен" скоростями не соответствует хаотическому движению молекул и может произойти только в результате упорядоченных столкновений. Следовательно, он запрещен.

При хаотическом движении молекул любой термодинамической системы выполняется принцип детального равновесия: сколько молекул со скоростями \vec{v}_1 до $\vec{v}_1 + d\vec{v}$ приобретут скорости \vec{v}_2 до $\vec{v}_2 + d\vec{v}$, столько же молекул со скоростями от \vec{v}_2 до $\vec{v}_2 + d\vec{v}$, наоборот, получат скорости \vec{v}_1 до $\vec{v}_1 + d\vec{v}$, как это изображено на рис.4.8.

4 Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Опыт Штерна (1920 г.).

Молекулы испарённого серебра, летящие узким пучком, оседают на вращающемся цилиндре (рис.4.9). Толщина слоя осажденного серебра пропорциональна доле молекул, имевших определенную скорость v , т.е. пропорциональна величине функции распределения Максвелла $f_M(v)$.

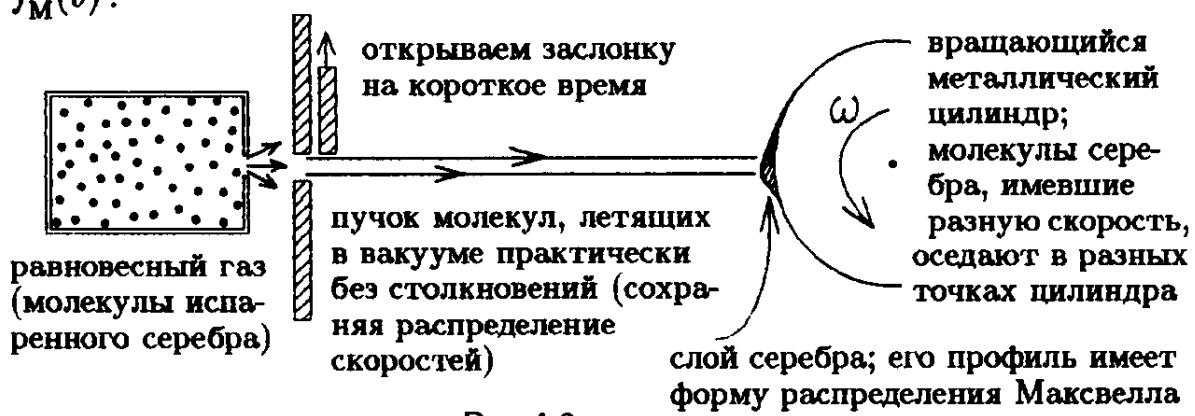


Рис.4.9

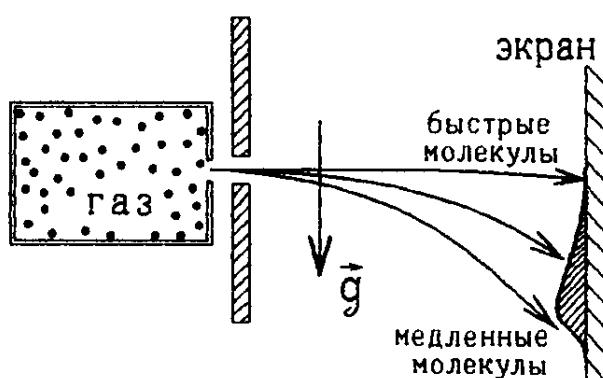


Рис.4.10

Разновидностью опыта Штерна будет полет молекул в поле силы тяжести: медленные молекулы летят дальше и сильнее отклоняются вниз силой тяжести (рис.4.10). Профиль осажденного на вертикальном экране слоя серебра также соответствует максвелловскому распределению молекул по скоростям.

Опыт Ламмерта (1929 г.)

Два диска с прорезями насажены на общую ось и врашаются с одинаковыми угловыми скоростями ω (рис.4.10). Угол между прорезями равен φ . Через обе прорези могут пролететь только молекулы, летящие со скоростями $v = l/t$, где $t = \varphi/\omega$ – время поворота прорезей ($\omega = \text{const}$), т.е. $v = \frac{l\omega}{\varphi}$.

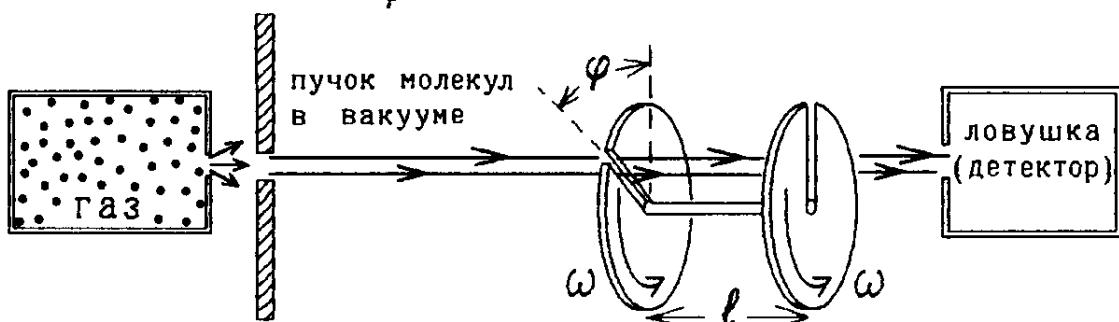


Рис.4.11

Установленный за дисками детектор измеряет долю молекул в пучке, имеющих скорость v . Изменяя угловую скорость ω , можно измерить в детекторе долю молекул с разными скоростями v , т.е. проверить их распределение по скоростям.

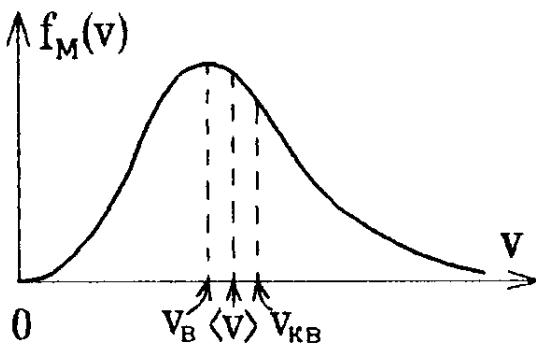
Все перечисленные опыты подтвердили распределение Максвелла молекул газа по скоростям.

5 Средние скорости молекул газа.

Скорость, которую имеет наибольшая доля молекул газа, называется наиболее вероятной скоростью молекул v_B . Она соответствует максимуму функции распределения Максвелла и определяется из условия

$$\left. \frac{df_M(v)}{dv} \right|_{v=v_B} = 0, \text{ откуда следует} \quad v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Большая часть молекул имеет скорости, превышающие v_B (рис.4.12).



Средняя скорость молекул газа (средняя арифметическая) вычисляется по формуле

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f_M(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Например, молекулы кислорода с массой $m = 5,35 \cdot 10^{-26}$ кг имеют при комнатной температуре $T \approx 300$ К среднюю скорость $\langle v \rangle = 444$ м/с.

Примерно с такими скоростями движутся молекулы воздуха в комнате.

Определяют также среднюю квадратичную скорость молекул v_{kv} , соответствующую молекулам со средней кинетической энергией

$$\langle E \rangle = \frac{mv_{\text{kv}}^2}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}, \text{ т.е. } v_{\text{kv}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\int_0^{\infty} v^2 f_M(v) dv \right)^{1/2} \text{ или}$$

$$v_{\text{kv}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \text{ Очевидно, что } v_B < \langle v \rangle < v_{\text{kv}} \text{ (рис.4.12).}$$

Если учесть, что в одном моле газа с молярной массой μ содержится N_{AB} молекул, то

$$\frac{k}{m} = \frac{kN_{AB}}{mN_{AB}} = \frac{R}{\mu},$$

и формулы средних скоростей можно записать в виде

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}; \quad v_{\text{kv}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Кроме того, из формулы для средней квадратичной скорости следует, что средняя кинетическая энергия молекулы газа $\langle E \rangle = \frac{m}{2}v_{\text{kv}}^2 = \frac{3}{2}kT$ пропорциональна его температуре. Чем сильнее нагрет газ, тем быстрее движутся его молекулы.

Вывод: температура идеального газа является мерой кинетической энергии его молекул. В этом заключается смысл термодинамического параметра – температуры в молекулярно-кинетической теории.

Чтобы пояснить этот вывод, рассмотрим несколько примеров.

1. *Вопрос:* в стенке сосуда, содержащего газ при температуре T , сделали небольшое отверстие, и газ быстро расширяется, выходя через отверстие в вакуум (рис.4.13). Что будет с температурой газа?

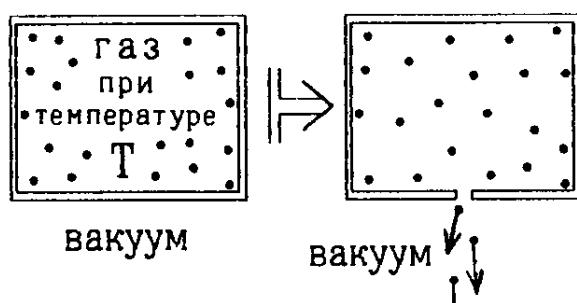


Рис.4.13

Ответ: в этом примере не происходит адиабатического расширения газа, так как при расширении в пустоту газ ни над чем не совершает работу. Скорости его молекул и их кинетическая энергия не меняются. Поэтому температура газа неизменна!

2. *Вопрос:* на высоте сотен километров над поверхностью Земли открыты радиационные пояса — это газ из заряженных частиц, нагретый до тысяч градусов Кельвина. Не будут ли в этих поясах сгорать космические корабли?

Ответ: не будут. Скорости частиц газа в радиационных поясах очень велики, но их концентрация крайне мала. Поэтому суммарная энергия (теплота), передаваемая кораблю при столкновении с частицами, очень незначительна. Если же корабль влетит в плотные слои атмосферы, где молекулы имеют меньшие скорости (меньшая температура газа), но их концентрация велика, то получаемая в результате столкновений суммарная энергия также велика, и корабль сгорает.

3. *Вопрос:* подуйте на руку — будет холодно, подышите на нее — будет тепло. Но температура выдыхаемого воздуха в обоих случаях приблизительно одинакова и равна $36,6^{\circ}\text{C}$. Как это объяснить?

Ответ: рука окружена тонким слоем нагретых молекул, а в выдыхаемом воздухе много молекул водяного пара, которые при небольших скоростях (дыхание) "прилипают" к руке, сообщая ей свою кинетическую энергию (рука чувствует это передаваемое тепло), а при больших скоростях (ветер) выбивают "прилипшие" к руке молекулы, которые уносят кинетическую энергию (и рука ощущает потерю тепла, т.е. холода).

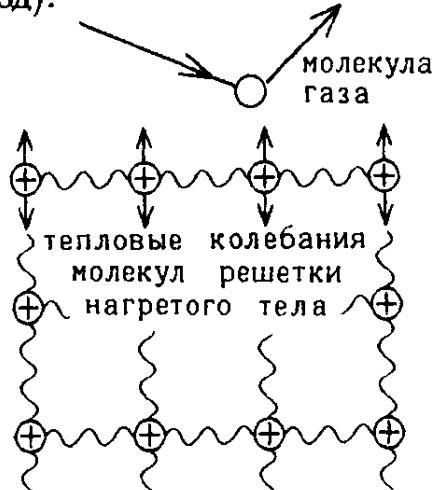


Рис.4.14

Можно сделать вывод:
теплота — это энергия, передаваемая или уносимая молекулами газа при соударениях. При $T_{\text{газа}} > T_{\text{тела}}$ молекула газа отдает при соударении часть своей кинетической энергии молекулам тела, т.е. тело нагревается, а газ охлаждается (Рис.4.14). И наоборот.

Замечание: Из распределения Максвелла в классической теории следует, что при $T = 0 \text{ K}$
 $f_M(v) \sim e^{-mv^2/0} = e^{-\infty} = 0$, если $v \neq 0$.

Иначе говоря, при $T = 0$ К движение молекул должно прекратиться, и их скорости обратятся в нуль.

6 Частота соударений молекул газа о стенку

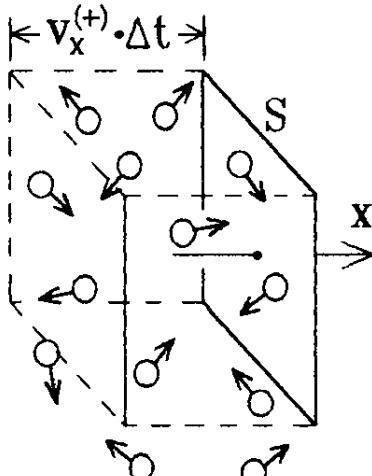


Рис. 4.15

Определим зависимость числа столкновений молекул идеального газа со стенкой от термодинамических параметров T и p . Если n – число молекул газа в единице объема, то, согласно распределению Максвелла, число молекул со скоростями от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$ в единице объема будет

$$dn = n f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

Направим ось x перпендикулярно участку стенки площадью S . Тогда за время Δt со стенкой столкнутся все молекулы, имеющие проекции скорости $v_x^{(+)}$, направленной к стенке и находящиеся в объеме $S \cdot v_x^{(+)} \Delta t$ (рис. 4.15).

Проекции их скоростей v_y и v_z могут быть любыми, и по ним следует взять сумму (интеграл). Тогда число столкновений с этим участком стенки для молекул с проекциями скоростей от $v_x^{(+)}$ до $v_x^{(+)} + dv_x^{(+)}$ вычисляется по формуле

$$dN = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z [S \Delta t v_x^{(+)} n f_M(v_x^{(+)}, v_y, v_z) dv_x^{(+)}] .$$

Чтобы найти полное число столкновений всех молекул с участком стенки S , надо проинтегрировать по всем возможным значениям проекций скорости $v_x^{(+)}$, направленной к стенке:

$$\begin{aligned} \Delta N &= S \Delta t n \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} dv_x^{(+)} \times \\ &\times \left[v_x^{(+)} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^{(+)}{}^2 + v_y^2 + v_z^2)} \right] = n S \Delta t \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} . \end{aligned}$$

Используя выражение для средней скорости молекул газа $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, получим формулу частоты соударений молекул газа со стенкой или число соударений с единичной площадью за единицу времени

$$\nu = \frac{\Delta N}{S \Delta t} \text{ или } \boxed{\nu = \frac{1}{4} n \langle v \rangle} .$$

7 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Если соударение молекул идеального газа со стенкой происходит по закону упругого (зеркального) отражения (рис.4.16), то такая стена называется адиабатной. Термоэнергия через нее не переносится, поэтому идеальный газ, находясь в сосуде с покоящимися адиабатными стенками, сохраняет свою температуру. Столкновения молекул реального газа, вообще говоря, происходят неупруго.

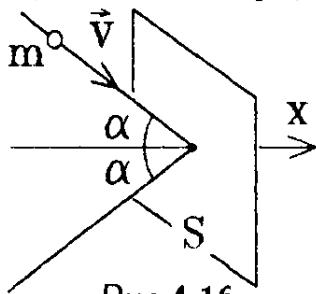


Рис.4.16

При упругом соударении со стенкой (рис. 4.16) импульс одной молекулы изменяется на величину

$$\Delta p_x = mv_x^{(+)} - m(-v_x^{(+)}) = 2mv_x^{(+)}$$

Изменение импульса всех молекул при соударении со стенкой площади S за время t равно

$$\Delta P_x = \int \Delta p_x dN, \text{ где } dN \text{ - число соударений,}$$

определенное в предыдущем разделе:

$$\begin{aligned} \Delta P_x &= Sn\Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} dv_x^{(+)} [2mv_x^{(+)} \cdot v_x^{(+)} f_M(v_x^{(+)}, v_y, v_z)] = \\ &= Sn\Delta t kT \end{aligned}$$

(результат получен после подстановки функции распределения f_M и интегрирования).

Давление газа на стенку создается соударениями молекул. Сила давления, согласно закону Ньютона, записывается в виде

$$F_{\text{давл}} = pS = \Delta P_x / \Delta t,$$

откуда находим давление, создаваемое идеальным газом

$$p = nkT.$$

То же самое выражение получим для стены, ориентированной относительно любой другой оси y, z , что соответствует закону Паскаля: давление газа одинаково по всем направлениям.

Заметим, что полученная для давления формула является уравнением состояния идеального газа. Оно следует из распределения Максвелла. Можно переписать это уравнение в эквивалентной форме, используя выражение средней кинетической энергии молекулы $\langle E \rangle = 3kT/2$, откуда

$$p = \frac{2}{3}n\langle E \rangle.$$

Последнее уравнение, связывающее давление идеального газа со средней энергией и концентрацией его молекул, называют основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа.

8 Внутренняя энергия и теплоемкость в молекулярно-кинетической теории

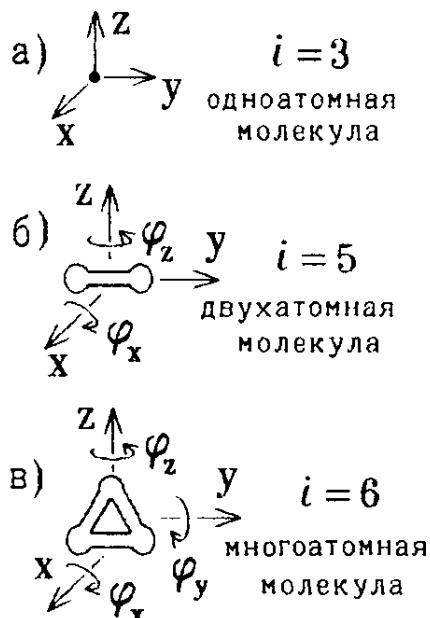


Рис.4.17

При выводе распределения Maxwell'a предполагалось, что молекулы являются **материальными точками**, имеющими $i = 3$ поступательные степени свободы. Это справедливо, если газ одноатомный (рис.4.17,а). Поэтому средняя кинетическая энергия молекулы такого газа имела величину $\langle E \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} kT$.

Но молекулы идеального газа могут быть и более сложной формы. Важно, чтобы эти молекулы не взаимодействовали друг с другом на расстоянии и соударялись бы упруго. Тогда у молекулы двуатомного газа (рис.4.17,б) появляются две вращательные степени свободы вокруг осей x и z (вращение вокруг третьей оси y , совпадающей

с осью молекулы, не изменяя положения молекулы). Двухатомная молекула имеет $i = 5$ степеней свободы. У молекулы многоатомного газа (рис.4.17,в) $i = 6$ степеней свободы.

Среднее значение кинетической энергии, приходящееся на каждую поступательную степень свободы, можно вычислить, исходя из распределения Maxwell'a:

$$\langle E_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \left[\frac{mv_x^2}{2} f_M(v_x, v_y, v_z) \right] = \frac{1}{2} kT.$$

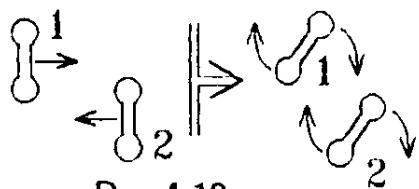


Рис.4.18

Однако при многочисленных столкновениях кинетическая энергия поступательного движения молекул будет переходить в энергию вращательного движения (и наоборот), как это показано на рис.4.18, где

двигавшиеся поступательно навстречу друг другу молекулы 1 и 2 начинают после удара вращаться. Распределение Maxwell'a, вообще говоря, следует дополнить распределением молекул по угловым скоростям,

но в результате столкновений энергии поступательного и вращательного движений должны в среднем выравниваться.

На каждую степень свободы молекулы приходится одинаковая средняя энергия $\langle E \rangle = \frac{1}{2}kT$

— это теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Молекула идеального газа, обладающая i степенями свободы, имеет среднюю кинетическую энергию

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

а внутренняя энергия такого газа, состоящего из N молекул, складывается из их кинетических энергий:

$$U = N \langle E \rangle = N \frac{i}{2}kT.$$

Учитывая связь постоянной Больцмана k с универсальной газовой постоянной: $Nk = \frac{m}{\mu}N_{\text{Av}}k = \frac{m}{\mu}R$, можно записать выражение для внутренней энергии $U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2}RT$ молей идеального газа в виде

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

Сравнивая эту формулу с термодинамическим выражением $U = (m/\mu)C_vT$, находим выражение молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме

$$C_v = \frac{i}{2}R.$$

Молярная теплоёмкость газа при постоянном давлении будет определяться выражением $C_p = C_v + R$, а показатель адиабаты идеального газа

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad \begin{cases} \gamma = 5/3 = 1,67 \text{ для одноатомного газа } (i=3) \\ \gamma = 7/5 = 1,40 \text{ для двухатомного газа } (i=5) \\ \gamma = 8/6 = 1,33 \text{ для многоатомного газа } (i=6). \end{cases}$$

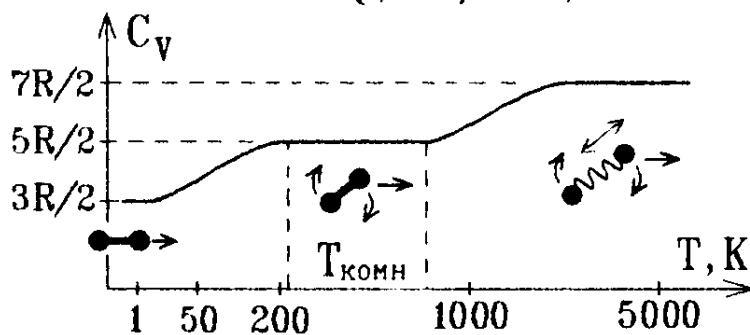


Рис. 4.19

Замечание: опыт показывает, что для двухатомных газов C_v зависит от T : (рис. 4.19). Дело в том, что при очень низких температурах $T \lesssim 2 \div 3$ К молекула не является классической частицей, а под-

чиняется законам **квантовой теории**, и по этим законам не может скачком приобрести энергию вращательного движения, т.е. ведет себя как точечная частица с тремя степенями свободы. (В переходной области часть молекул уже вращается, а часть – нет, поэтому теплоемкость не испытывает резкого скачка).

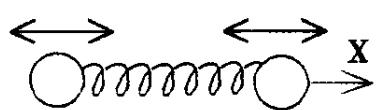


Рис.4.20

При высоких температурах молекула перестает быть "жесткой". Ее атомы начинают колебаться относительно положения равновесия (рис.4.20). При малых смещениях эта система ведет себя как упругий гармонический осциллятор, в котором кинетическая энергия переходит в потенциальную и наоборот, причем $\langle E_{\text{кин}} \rangle = \langle E_{\text{пот}} \rangle = (1/2)kT$.

На каждую колебательную связь двух атомов в молекуле приходится две степени свободы, и средняя энергия такой связи $\langle E_{\text{кол}} \rangle = kT$.

Поэтому при больших температурах, когда все молекулы двухатомного газа приобретают колебательные степени свободы, число степеней свободы молекулы $i = 7$ (рис.4.19).

Рассмотрим более сложный пример N -атомной молекулы, атомы которой могут независимо смещаться (колебаться) относительно друг друга.

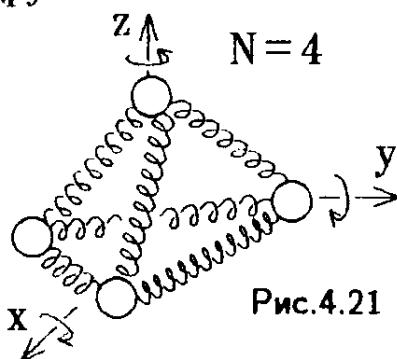


Рис.4.21

Так как система из N независимых материальных точек (атомов) имеет $3N$ степеней свободы (каждая точка может смещаться вдоль трех осей x , y и z), а 6 степеней свободы приходится на поступательное движение и вращение молекулы как целого, то такая молекула будет иметь $3N - 6$ независимых колебательных связей. На рис.4.21 показаны такие связи для молекулы из $N = 4$ атомов.

Поэтому число степеней свободы для нее $i = 6 + 2 \cdot (3N - 6) = 6N - 6$, средняя энергия $\langle E \rangle = (3N - 3)kT$, а молярная теплоемкость газа из подобных молекул $C_v = (3N - 3)R$.

В кристаллических твердых телах каждый атом решетки может совершать независимые колебания в трех взаимно-перпендикулярных направлениях относительно неподвижного положения равновесия (рис.4.22), т.е. обладает $i = 2 \cdot 3 = 6$ степенями свободы.

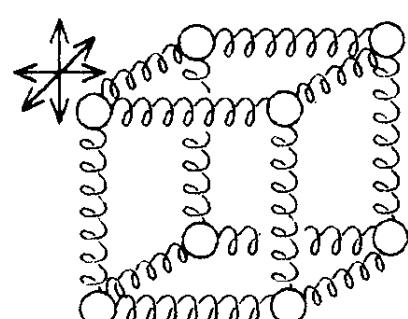


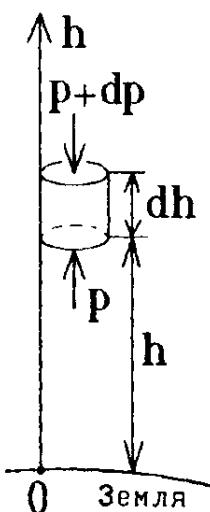
Рис.4.22

Молярная теплоемкость кристаллических твердых тел при постоянном объеме $C_v = 3R$.

Эта классическая формула называется правилом Дюлонга - Пти и достаточно хорошо соответствует опыту.

9 Идеальный газ в поле внешних сил. Барометрическая формула.

До сих пор рассматривался газ, молекулы которого во всех точках пространства были распределены **равномерно**. В поле внешних сил, (например, сил тяжести) молекулы газа распределены с высотой неравномерно.



Рассмотрим столб воздуха, имеющий сечение S и высоту dh (рис.4.23). Разность сил давления на верхнее и нижнее основание столба должна уравновешиваться силой его тяжести, так как атмосфера находится в равновесии):

$$pS - (p + dp)S = \underbrace{\rho(Sdh)g}_{=mg}. \text{ Отсюда } \rho g dh = -dp \text{ (знак}$$

” – ” показывает, что давление убывает с высотой).

Плотность воздуха ρ можно определить из уравнения состояния идеального газа: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu p}{RT}$. Тогда $\frac{\mu g p d h}{RT} = -dp$. Разделяя переменные p и h и интегри-

Рис.4.23 руя в предположении, что температура воздуха всю-
ду постоянна, находим: $\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^h dh$ или $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu gh}{RT}$.

В итоге получаем барометрическую формулу, выражающую зависимость давления атмосферы от высоты над поверхностью Земли:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}},$$

где $p_0 = 1$ атм $\approx 1,013 \cdot 10^5$ Па – давление вблизи поверхности Земли. При температуре 0° эту формулу можно применять в приближённом виде: $p = p_0 e^{-h/7,99}$, где высота h выражена в км, т.е. атмосферное давление падает приблизительно в $e = 2,72$ раз при подъёме на высоту 8 км.

Приведем два примера использования барометрической формулы.

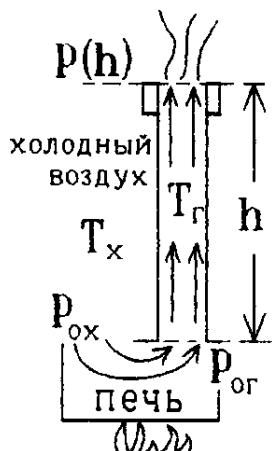


Рис.4.24

В результате воздух, проходя через печку и нагреваясь, затягивается в печную трубу вместе с дымом (рис.4.24). Чем выше труба, и чем горячее воздух в ней, тем больше тяга.

2) Образование выталкивающей (архимедовой) силы в газах.

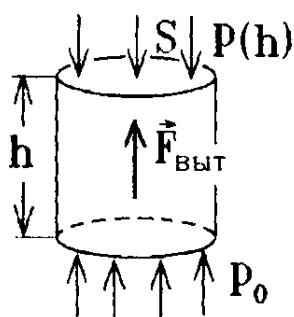


Рис.4.25

Рассмотрим цилиндрическое тело высоты h с площадью основания S и объемом $V = Sh$ (рис.4.25). Разность сил давления на нижнее и верхнее основание создает выталкивающую, направленную вверх силу

$$F_{\text{выт}} = p_0 S - p(h)S = SP_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\mu_{\text{возд}} gh}{RT} \right) \right] \approx S \left(\frac{\mu_{\text{возд}} p_0}{RT} \right) gh = S \rho_{\text{возд}} gh = \rho_{\text{возд}} V g .$$

Давление газа, в свою очередь, пропорционально концентрации молекул $p = nkT$. Поэтому концентрация молекул с ростом высоты h изменяется по аналогичному закону $n = n_0 e^{-\frac{\mu_{\text{возд}} gh}{RT}}$. Если учесть связь $\frac{\mu}{R} = \frac{m}{k}$, где m – масса молекулы, то приходим к зависимости

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{U_{\text{пот}}}{kT}},$$

где $U_{\text{пот}} = mgh$ – потенциальная энергия молекулы в поле силы тяжести.

Вопрос: подбросим множество легких шариков. Они будут сталкиваться между собой в воздухе, но вскоре упадут на землю. Почему по законам Ньютона массивные молекулы атмосферы не падают на землю под действием силы тяжести?

Ответ: консервативные силы тяжести стремятся опустить молекулы на землю (в состояние с минимальной потенциальной энергией).

А энтропийные силы стараются привести их в беспорядочное тепловое движение (с максимальной энтропией). Барометрическая формула соответствует равновесию между этими силами.

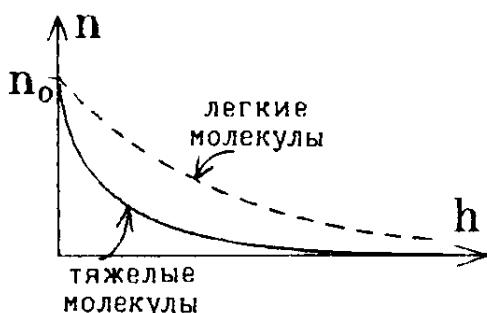


Рис.4.26

Чем больше масса m молекул, тем ближе они будут к поверхности Земли (рис.4.26). Поэтому тяжелый газ (углекислый, сернистый) "прижимается" к земле, а легкий (оzone, водород) может находиться на большой высоте.

С другой стороны, при повышении температуры T возрастут энтропийные силы, и атмосфера начнет "разбухать", подниматься на большую высоту. А при понижении температуры слой атмосферы становится, наоборот, тоньше.

Вопрос: и зимой, и летом давление p_0 и концентрация n_0 молекул атмосферы вблизи поверхности земли примерно одинаковы. Но согласно барометрической формуле зимой, когда температура T падает на $30 \div 40$ К по сравнению с летней, концентрация молекул n в атмосфере должна заметно уменьшиться. Куда же деваются "лишние" молекулы?

Ответ: барометрическая формула — это **приближенная формула**. Она справедлива только для **равновесной атмосферы** ($T = \text{const}$) и только **вблизи поверхности Земли**, где для потенциальной энергии можно использовать формулу $U_{\text{пот}} = mgh$.

На больших высотах $U_{\text{пот}} = -G \frac{M_3 m}{r}$, где M_3 — масса Земли. Проводя для **равновесной атмосферы** с одинаковой во всех точках температурой T вычисления, аналогичные выводу барометрической формулы, получаем $\frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} = -\frac{dU_{\text{пот}}}{kT}$, откуда следует

$$n(r) = n_0 \exp \left[-\frac{GM_3 m}{kT} \left(\frac{1}{R_3} - \frac{1}{r} \right) \right], \text{ где } R_3 \text{ — радиус Земли.}$$

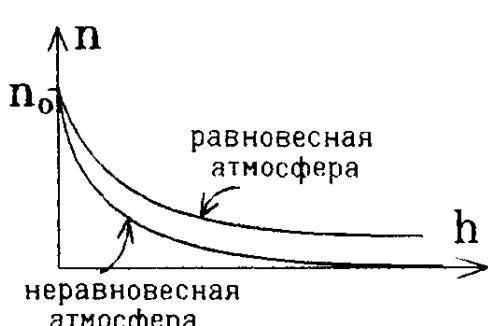


Рис.4.27

Это означает, что концентрация молекул равновесной атмосферы остается хоть и очень малой, но конечной на бесконечном удалении от Земли:

$$n|_{r \rightarrow \infty} = n_0 \exp \left(\frac{-GM_3 m}{kTR_3} \right) = \text{const}.$$

Такая атмосфера должна постепенно улетучиться и рассеяться в космическом пространстве.

К счастью, атмосфера Земли **неравновесна** (рис.4.27) и для нее $n|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. Это неравновесие вызвано подогреванием атмосферы Землёй за счет подземных источников тепла и за счет нагревания земной поверхности солнечным излучением.

Температура земной поверхности уменьшается с ростом высоты h примерно на 6,5 К через каждый километр. На высоте $h = 11$ км над уровнем моря начинается **стратосфера**, в которой температура достигает значения $T_c = 216,5$ К и дальше практически не меняется с высотой. Только на очень больших высотах порядка нескольких десятков километров температура снова начинает расти, достигая тысяч К в радиационных поясах. Но на больших высотах, согласно рис.4.24, атмосферу образует самый легкий газ - водород, который понемногу улетучивается в окружающий космос. Это объясняет практическое отсутствие водорода в атмосфере Земли.

Полученная для равновесного газа формула

$$n = n_0 e^{-\frac{U_{\text{пот}}}{kT}}$$

справедлива при действии **любых консервативных сил** и называется **распределением Больцмана** молекул газа по положениям (в потенциальном поле).

Примеры:

1) поле силы тяжести. Взгляните на стакан томатного сока, разведенного в воде. Число мельчайших частиц мякоти вблизи дна уменьшается с высотой по экспоненциальному закону, что заметно по изменению окраски раствора. Жан Перрен (1906 г.), измеряя распределение взвешенных частичек в различных растворах, сумел точно определить величину постоянной Больцмана k .

2) кулоновское электрическое поле. Если приглядеться к свечению ионизированного газа вблизи высоковольтных электродов (коронный разряд), то видно, что яркость свечения, т.е. концентрация ионов, экспоненциально падает с удалением от электрода. В поле внешних сил молекулы газа подчиняются одновременно и распределению Максвелла (по скоростям) и распределению Больцмана (по положениям). Их можно объединить.

Пусть dN – число молекул со скоростями от v до $v + dv$, находящихся в элементе объема $dV = dx dy dz$ с координатами от x до $x+dx$, от y до $y+dy$, от z до $z+dz$ (рис.4.28), т.е. $dN = n f_M(v) dv dx dy dz$. Обозначим величину концентрации молекул в точке начала координат n_0 , а потенциальную энергию в этой точке примем равной нулю $U_{\text{пот}}(0) = 0$. Тогда

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv^2/2 - U_{\text{пот}}(x, y, z)}{kT} \right) \cdot 4\pi v^2 dv dx dy dz.$$

Это — распределение Максвелла – Больцмана.

Учтем, что $\frac{mv^2}{2} + U_{\text{пот}} = E$ — полная энергия молекулы. В случае движения молекул в достаточно слабых полях, когда $\langle mv^2 \rangle / 2 \gg U_{\text{пот}}$, потенциальную энергию можно считать практически не меняющейся малой величиной. Так, для молекул воздуха при комнатной температуре $\langle v \rangle \approx 500$ м/с и в поле силы тяжести $\langle mv^2 \rangle / 2 \gg mgh$, если $h \lesssim 1000$ м. В этом случае $E = mv^2/2$ и, делая замену переменной $v^2 dv \sim \sqrt{E} dE$, а также проинтегрировав dN по единице объема, получаем распределение Максвелла – Больцмана в виде

$$dn = f_{\text{МБ}}(E) dE = \text{const } e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE,$$

где dn — число молекул с энергиями от E до $E+dE$ в единице объема.

Замечание: в полученном **классическом** распределении Максвелла – Больцмана заложена возможность каким-либо образом различить молекулы, имеющие, например, разные скорости. На самом же деле одинаковые микрочастицы принципиально неразличимы (постулат квантовой физики) и в действительности должны подчиняться не распределению Максвелла – Больцмана, а распределениям Ферми – Дирака или Бозе – Эйнштейна. Но в задачах классической физики эти распределения приводятся к виду, совпадающему с распределением Максвелла – Больцмана.

Глава 5.

Необратимые процессы в газах.

Явления переноса

1 Столкновения молекул газа между собой.

В этой главе молекулярно-кинетическая теория используется для объяснения необратимых процессов в газах. Все такие процессы (перенос тепла, возникновение диффузионных потоков вещества, силы вязкого трения и т.п.) вызваны столкновениями молекул газа между собой.

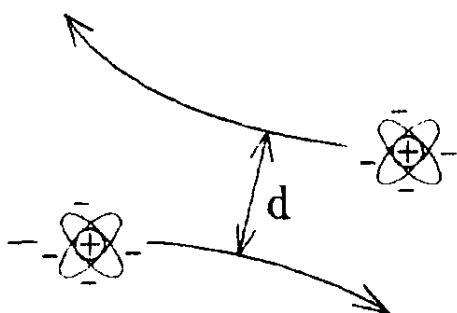


Рис.5.1

Реальные молекулы не являются идеальными шарами. При сближении между ними действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса (о них будет сказано в §1 гл.7) и кулоновские силы отталкивания электронных оболочек. Последние резко возрастают на малых расстояниях, и молекулы отталкиваются друг от друга (рис. 5.1).

Минимальное расстояние d , на которое сближаются при столкновении молекулы, называется эффективным диаметром молекулы.

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул реального газа от расстояния r между ними показана на рис.5.2. В точке наибольшего сближения молекул их кинетическая энергия минимальна. Как видно из рис.5.2, чем больше скорость сталкивающихся молекул, т.е. чем большие их первоначальные кинетические энергии или температура газа, тем меньше расстояние их сближения



Рис.5.2

d , но это уменьшение незначительно.

Эффективный диаметр молекулы d очень слабо уменьшается с ростом температуры газа T . Если температура T не изменяется во много раз, то величину эффективного диаметра можно считать практически постоянной: $d \approx \text{const}$.

Сильное кулоновское отталкивание действует только при сближении молекул на расстояние $r \approx d$ (рис.5.2). Поэтому все молекулы, которые должны пролететь на расстоянии $r \leq d$ от молекулы – "мишени" будут сильно отклоняться (рис.5.3).

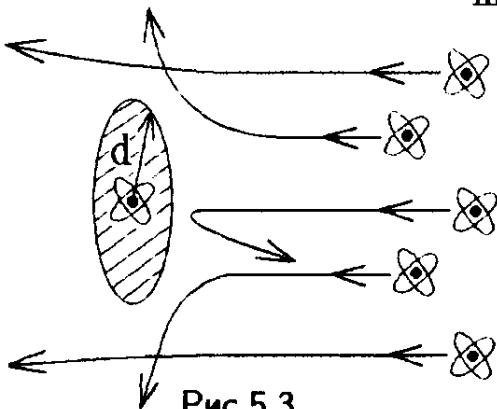


Рис.5.3

Площадь круга с радиусом d называют эффективным сечением взаимодействия молекул $\sigma = \pi d^2$.

Траектория движения молекулы в газе является ломаной линией (рис.5.4). Если другие молекулы газа попадают в пределы эффективного сечения σ , то летящая молекула отклоняется от них.

Пусть за время t молекула, движущаяся со средней скоростью $\langle v \rangle$, проходит путь l (равный длине ломаной линии) и испытывает N соударений с другими молекулами газа. Средней длиной свободного пробега молекулы λ называют средний путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями:

$$\lambda = \frac{l}{N} = \frac{\langle v \rangle t}{N}.$$

Число соударений N равно числу молекул, находящихся внутри ломаного цилиндра длины $\langle v \rangle t$ с площадью основания σ : $N = n \langle v \rangle t \sigma$, где n – число молекул в единице объема, а $\langle v \rangle t \sigma$ – объем цилиндра.

Этот результат был бы верен при движении молекулы в среде из покоящихся молекул. В действительности остальные молекулы газа также движутся. Поэтому в формуле для N надо брать среднюю относительную скорость молекул $N = n \langle v_{\text{отн}} \rangle t \sigma$.

Величина относительной скорости двух молекул со скоростями \vec{v}_1 и \vec{v}_2 записывается в виде $\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}$, а ее среднее значение определяем по распределению Максвелла:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2} \cdot f_M(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) \times$$

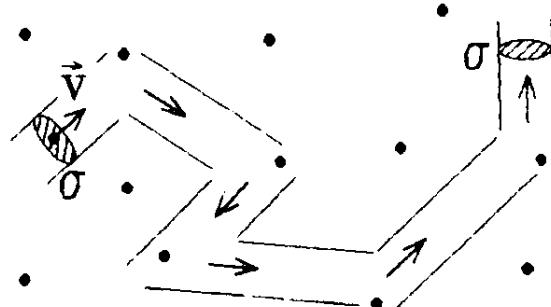


Рис.5.4

$$\times f_M(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}) dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z} = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \langle v \rangle .$$

Отсюда следует формула для частоты соударений молекул между собой (это число соударений каждой молекулы с остальными молекулами газа за единицу времени):

$$\nu_m = N/t = \sqrt{2} n \sigma \langle v \rangle .$$

Тогда величина средней длины свободного пробега молекул

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

Вопрос: что происходит с величинами ν_m и λ при изменении давления или температуры ?

Ответ: из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$ видно, что при $\sigma = \pi d^2 \approx \text{const}$ получим $\nu_m \sim p/\sqrt{T}$; $\lambda \sim T/p$.

Для воздуха при нормальных условиях: $d \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\langle v \rangle \approx 450$ м/с, $\lambda \approx 10^{-7}$ м, $\nu_m \approx 5 \cdot 10^9$ с⁻¹.

2 Рассеяние пучка молекул в газе.

Рассмотрим пучок молекул, летящих в одном направлении. Пусть через поперечное сечение пучка S за одну секунду пролетает N_0 молекул (рис.5.5). Попадая в пределы эффективных сечений других покоящихся молекул среды с концентрацией n , молекулы пучка рассеиваются (рис.5.6).



Рис.5.5

Так как в слое среды толщиной dx будет находиться $nSdx$ молекул среды с общим эффективным сечением $dS_e = \sigma nSdx$, то доля рассеянных молекул пропорциональна общей площади эффективного сечения: $-\frac{dN}{N} = \frac{dS_e}{S}$; знак “-” показывает, что число нерассеянных молекул убывает.

Интегрируя это равенство, $\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = - \int_0^x \sigma n dx$,

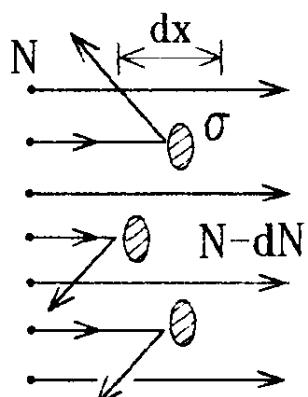


Рис.5.6

$$\text{находим } \ln \frac{N(x)}{N_0} = -\sigma nx \text{ или} \\ N(x) = N_0 e^{-\sigma nx} = N_0 e^{-x/(\sqrt{2}\lambda)} .$$

Это закон убывания интенсивности нерассеянного пучка молекул в среде из таких же покоящихся молекул.

Но молекулы газа движутся. Как было показано в предыдущем разделе, средняя относительная скорость движущихся молекул, а вместе с ней и число соударений возрастают в $\sqrt{2}$ раз. Поэтому число нерассеянных молекул в пучке, пролетающем сквозь газ (рис.5.5), убывает по закону

$$N(x) = N_0 e^{-x/\lambda},$$

где x — пройденное расстояние.

3 Явления переноса

Пусть усредненная величина α характеризует некоторое свойство молекул газа (это может быть средняя энергия, концентрация молекул, их импульс и т.п.). Газ стремится к состоянию равновесия, когда значение α во всех точках одинаково.

Плотность потока \vec{j}_α величины α — это количество α , переносимое молекулами через перпендикулярную к направлению переноса поверхность единичной площади за единицу времени. Направление вектора \vec{j}_α указывает направление переноса величины α .

Поток J_α величины α — это количество α , переносимое молекулами за единицу времени через некоторую поверхность. J_α — скалярная величина, определяемая формулой

$$J_\alpha = \int \vec{j}_\alpha \cdot d\vec{S}$$

(напомним, что вектор элемента площади $d\vec{S}$ направлен перпендикулярно рассматриваемой поверхности).

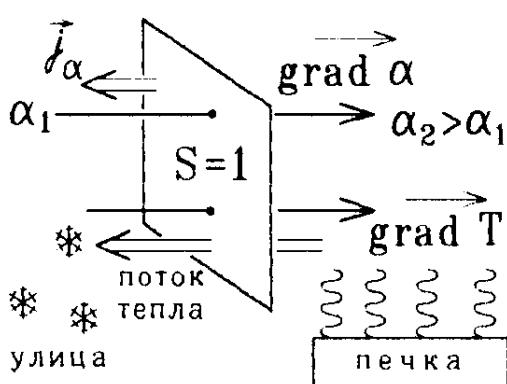


Рис.5.7

Ясно, что поток \vec{j}_α стремится уничтожить различие значений α , т.е. направлен в сторону наибыстрейшего убывания величины α , и чем больше будет разность значений α в соседних точках, тем больше величина потока. Поэтому общее выражение для плотности потока любой величины α запишется в виде

$$\vec{j}_\alpha = -C \operatorname{grad} \alpha,$$

где C — некоторый коэффициент. Например, направление плотности потока тепла, возникающего при переносе величины $\alpha \sim T$, показано на рис.5.7.

Коэффициент C зависит от среды, в которой возникает перенос. Вычислим значение этого коэффициента для явлений переноса в газах.

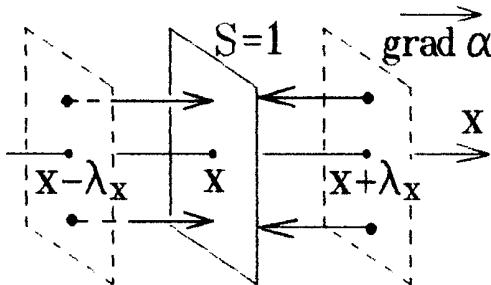


Рис.5.8

Для этого направим ось x вдоль вектора $\text{grad } \alpha$ (рис.5.8). В этом случае $|\text{grad } \alpha| = \partial \alpha / \partial x$.

Величина $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n}\sigma}$ – это средняя длина свободного пробега молекулы в произвольном направлении. С помощью распределения Максвелла можно вычислить и среднюю длину свободного пробега молекулы вдоль заданного направления x :

$$\lambda_x = 2\lambda/3.$$

λ_x – это среднее расстояние между двумя плоскостями, перпендикулярными оси x , пролетаемое молекулой между двумя последовательными соударениями.

Справа на единичную площадку с координатой x падают молекулы, пролетающие в среднем путь λ_x без соударений (т.е. не меняя своих свойств) и находившиеся ранее в точке с координатой $x + \lambda_x$ (рис.5.8). А слева падают молекулы из точки с координатой $x - \lambda_x$. Но и слева, и справа на единицу площади за единицу времени падает $\nu = n \langle v \rangle / 4$ молекул (частота соударений молекул о стенку). Пусть каждая молекула несет величину $\alpha(x)$, зависящую от координаты x молекулы. Тогда плотность потока величины α , переносимого молекулами слева (по оси x), равна $j_\alpha^{(+)} = \nu \cdot \alpha(x - \lambda_x)$, а справа (против оси x) – $j_\alpha^{(-)} = \nu \cdot \alpha(x + \lambda_x)$.

Суммарная плотность потока величины α вдоль оси x :

$$j_{\alpha x} = j_\alpha^{(+)} - j_\alpha^{(-)} = \nu \langle v \rangle [\alpha(x - \lambda_x) - \alpha(x + \lambda_x)] / 4.$$

Но величина λ_x очень мала и поэтому можно разложить функцию α в ряд:

$$\alpha(x \pm \lambda_x) = \alpha(x) \pm \frac{\partial \alpha}{\partial x} \lambda_x = \alpha(x) \pm \frac{2\lambda}{3} \frac{\partial \alpha}{\partial x}.$$

Подставляя это разложение в формулу для $j_{\alpha x}$ и учитывая, что ось x направлена вдоль вектора $\text{grad } \alpha$, приходим к выражению для плотности потока любой величины α в газе:

$$\vec{j}_\alpha = -\frac{1}{3} \lambda n \langle v \rangle \text{grad } \alpha.$$

В следующих разделах этой главы рассмотрим конкретные явления переноса.

4 Теплопроводность газов

При перепаде температур возникает поток тепла $J_Q = dQ/dt$, т.е. суммарной кинетической энергии, переносимой молекулами газа из области с большей в область с меньшей температурой (рис.5.7). Так как средняя энергия одной молекулы $\alpha = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{i}{2}kT$ пропорциональна температуре газа, то плотность потока тепла, или количество тепла, переносимого молекулами через единичную площадь за единицу времени выражается формулой

$$\vec{j}_Q = -\alpha \operatorname{grad} T \quad \text{— это закон Фурье.}$$

В таком виде формула плотности потока тепла применима в любой среде, если известна величина коэффициента теплопроводности среды α . Вычислим этот коэффициент в газах, подставляя $\alpha = ikT/2$ в формулу потока: $\vec{j}_Q = -\frac{1}{3}\lambda n \langle v \rangle \operatorname{grad} \left(\frac{i}{2}kT \right)$. Отсюда $\alpha = \frac{i}{6}kn\lambda \langle v \rangle$ — коэффициент теплопроводности в газах. Учитывая, что $\frac{i}{2}kn = \frac{i k N}{2 V} = \frac{i m_{\text{газа}} k N_{\text{АВ}}}{2 \mu V} = \frac{i R m_{\text{газа}}}{2 \mu V} = \frac{C_v \rho}{\mu} = c_v \rho$ (здесь ρ — плотность газа, а c_v — удельная теплоёмкость при постоянном объёме), можно записать выражение для α в другом виде:

$$\alpha = \frac{1}{3} c_v \rho \lambda \langle v \rangle.$$

Так как $n\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2\sigma}} \approx \text{const}$, то коэффициент теплопроводности практически не зависит от давления газа и возрастает с температурой по закону $\alpha \sim \langle v \rangle \sim \sqrt{T}$.

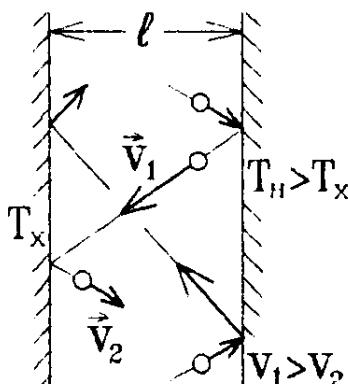


Рис.5.9

Вопрос: какой газ лучше передает тепло: кислород или углекислый газ?

Ответ: $\alpha \sim \frac{i}{\sigma \sqrt{m}}$, где m — масса молекулы, σ — ее эффективное сечение, т.е. чем легче газ, тем лучше он проводит тепло.

Замечание: если газ в сосуде разрежен настолько, что длина свободного пробега молекул превышает расстояние l между противоположными стенками, то молекулы пролетают это расстояние без соударений друг с другом (рис.5.9). Такой разреженный газ называется форвакуумом (почти

вакуумом).

При этом поток любой величины α , например, тепла, возникает не за счет соударений молекул между собой, а за счет прямых соударений со стенками. В формуле коэффициента теплопроводности α следует заменить λ на $\ell = \text{const}$. Тогда

$$\alpha \sim \frac{i}{6} k n \ell \langle v \rangle \sim p / \sqrt{T}.$$

В сильно разреженных газах теплопроводность пропорциональна давлению p . Поэтому для предотвращения передачи тепла газ в пространстве между двойных стенок термосов или сосудов Дьюара (рис.5.10) откачивают до наиболее разреженного состояния.

Заметим также, что субъективное чувство тепла или холода, испытываемое человеком, определяется не столько температурой окружающей среды, сколько ее теплопроводностью. Попробуйте сесть на ватное одеяло или на металлический стул, имеющие **одинаковую** комнатную температуру $t^\circ = 15^\circ\text{C}$. Так как коэффициент теплопроводности металла очень большой, то велик и поток уносимого тепла, потеря тепла ощущается человеком как холод. Температура массивного металлического тела при этом практически не меняется – тепло быстро уходит вглубь металла (рис.5.9).

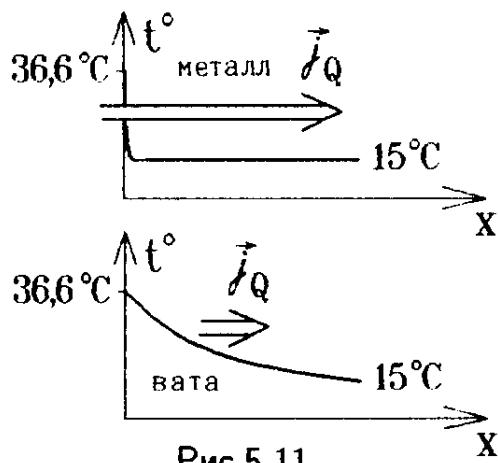


Рис.5.11

Воздух в слоях ваты имеет намного меньшую теплопроводность α . Кроме того, при прогревании воздуха его температура понижается плавно, т.е. мал и $|\text{grad } T|$, поэтому мал поток отводимого тепла (рис.5.11).

Вопрос: зачем же зимой одевать теплую одежду, если слой воздуха, окружающий человека, имеет такую же малую теплопроводность α , как и воздух между волокнами или слоями одежды?

Ответ: так как для газов $p = nkT$, то при повышении температуры вблизи нагретого тела возрастает и давление воздуха, а поэтому возникают конвекционные потоки, т.е. воздушные вихри, уносящие тепло. Одежда предотвращает конвекционное перемещение нагретых слоев воздуха.

По той же причине в качестве теплоизоляции сильно нагретых тел используют слои асбеста: хотя теплопроводность асбеста ис меньше,

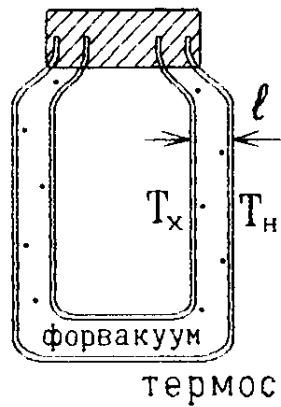


Рис.5.10

а в 10 раз больше, чем у воздуха, он предохраняет от конвекционной потери тепла.

Заметим, что толстую теплоизоляционную одежду с "воздушной прослойкой" (ватный халат, папаху и т.п.) удобно носить не только в холодную, но и в очень жаркую погоду, чтобы уменьшить приток тепла извне.

Вопрос: почему не загорается газета, если на нее поставить снятый с пламени чайник (рис.5.12)? Что было бы с чайником, заполненным водой, если бы его поставили на плиту с температурой $T = 10^6 \text{ K}$?

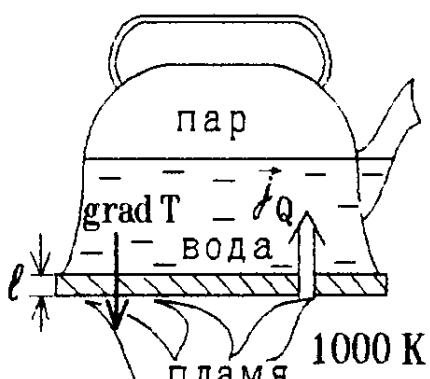


Рис.5.12

Ответ: металлическое дно чайника имеет очень высокую теплопроводность α , и все поступающее от пламени тепло немедленно передается кипящей воде и расходуется на ее испарение. Градиент температур между нижней и верхней поверхностями металла при этом мал: $\Delta T \approx \ell \cdot |\text{grad } T| = \frac{\ell}{\alpha S} \frac{dQ}{dt} < 1 \text{ K}$, где ℓ - толщина дна. Поэтому температура обращенной к пламени нижней поверхности металлического дна не превышает 101 °C.

Только после выкипания всей воды большая часть поступающего тепла не сможет покинуть стенки чайника через плохо проводящий тепло воздух, и чайник быстро расплавится.

5 Вязкость

На любое тело, движущееся со скоростью \vec{u} в газообразной или жидкок среде действует диссилиативная сила вязкого трения $\vec{F}_{\text{тр}} = -\text{const} \cdot \vec{u}$.

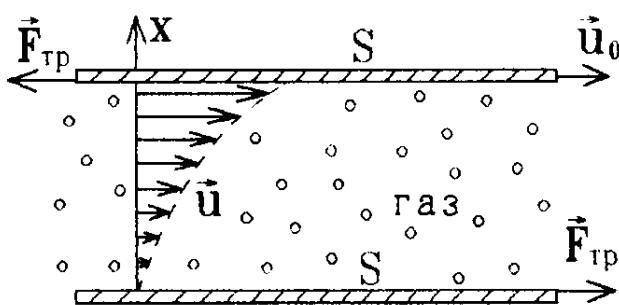


Рис.5.13

Это тоже явление переноса. Рассмотрим, как оно возникает на следующем примере (рис.5.13). Пусть в газе движется со скоростью \vec{u}_0 пластина площади S , а нижняя такая же пластина неподвижна. Слой молекул захватывается движущимся телом (приле-

гающий слой газа движется вместе с телом), а вблизи другого, покоящегося тела газ неподвижен. Возникает градиент импульсов молекул газа в поперечном направлении. За счет обмена молекул с разными импульсами между соседними слоями возникает явление переноса импульса

$\alpha = mu$ от движущегося газа к покоящемуся (весь газ вовлекается в движение). Поток импульса, т.е. импульс, переносимый в поперечном направлении за единицу времени, определяется формулой

$$J_P = j_P \cdot S = -\frac{1}{3}n\lambda \langle v \rangle |\operatorname{grad}(mu)| \cdot S.$$

Уменьшение импульса движущегося тела или слоя означает его **торможение**, вызванное силой вязкого трения. Величина этой силы была установлена Ньютоном (1687г): $F_{\text{вязк.тр}} = |dP/dt| = J_P$. Сравнивая с предыдущей формулой, находим

$$F_{\text{вязк.тр}} = \eta |\operatorname{grad} u| \cdot S,$$

т.е. сила вязкого трения в газах (и в жидкостях) пропорциональна площади движущегося тела, градиенту скорости среды, увлекаемой телом, и коэффициенту η , который называется динамической вязкостью среды.

В газах $\eta = \frac{1}{3}n\lambda m \langle v \rangle$.

Вопрос: правильно ли утверждать, что на больших высотах, в стратосфере, где воздух разрежен, тормозящая сила трения, действующая на самолёты, резко уменьшается?

Ответ: нет. Так как $n\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \approx \text{const}$, то $\eta \sim \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}$, и следовательно, динамическая вязкость и сила вязкого трения от давления воздуха не зависят. Уменьшение же вязкости с уменьшением температуры, например, на 80 К очень незначительно ($\sqrt{\frac{300 \text{ K}}{220 \text{ K}}} \sim 1,16$ раз).

Именно сила вязкого трения создает подъёмную силу, действующую на крыло, и с этой точки зрения движение самолета практически одинаково на больших и малых высотах. Но вблизи поверхности Земли возникают сильные конвекционные потоки, которые при большой скорости бросают самолёт вверх-вниз на 150 м (воздушные ямы). Чтобы не было резких бросков, самолёты и летают на больших высотах. В очень разреженном газе, почти вакууме столкновений между молекулами нет, и вязкое трение (передача импульса другим слоям при столкновениях молекул) исчезает. Космические корабли тормозятся только за счёт прямых (лобовых) столкновений с молекулами.

6 Ламинарное и турбулентное течение

Приведенная выше формула для силы вязкого трения справедлива только для ламинарного обтекания движущегося тела слоями газа или жидкости.

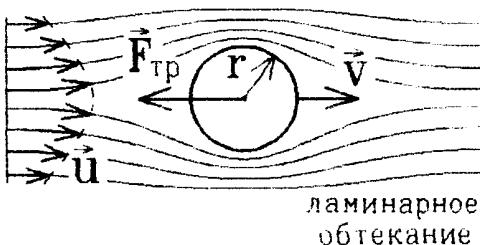


Рис.5.14

при ламинарном обтекании шара радиуса r , имеющего скорость \vec{v} в среде с динамической вязкостью η , $F_{\text{тр}} = -6\pi\eta r\vec{v}$. Это выражение было получено Джорджем Стоксом и носит название формулы Стокса.

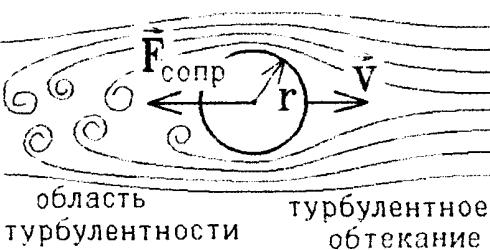


Рис.5.15

Если скорость тела очень велика, то картина обтекания меняется (рис.5.15): за движущимся телом образуются беспорядочные вихри, обтекание становится турбулентным. В области турбулентности невозможно предсказать траекторию движения частиц среды.

В случае турбулентного течения на движущееся тело будет действовать не сила вязкого трения, а сила сопротивления среды, пропорциональная плотности среды ρ , площади поперечного сечения S и квадрату его скорости v : $F_{\text{сопр}} = \text{const} \cdot \rho S v^2$. Так, для шара радиуса r сила сопротивления $F_{\text{сопр}} = 0,74 \cdot \rho r^2 v^2$.

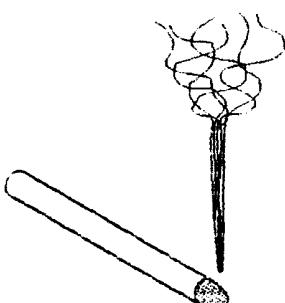


Рис.5.16

Пример: дымок от сигареты поднимается вверх тонкой струйкой (ламинарно). Но скорость подъема нагретых газов увеличивается благодаря выталкивающей силе и на высоте 2 ÷ 3 см будет настолько большой, что течение становится турбулентным (рис.5.16).

Установить характер движения можно с помощью критерия Рейнольдса. Для этого введем безразмерное число Рейнольдса

$$Re = dv\rho/\eta,$$

где d – поперечный размер обтекаемого тела или струи, v – средняя скорость движения, ρ – плотность среды, η – её динамическая вязкость. Если это число меньше некоторого критического значения: $Re < Re_{\text{кр}}$, то обтекание тела или течение струи ламинарно. В противном случае, когда $Re > Re_{\text{кр}}$ течение турбулентно.

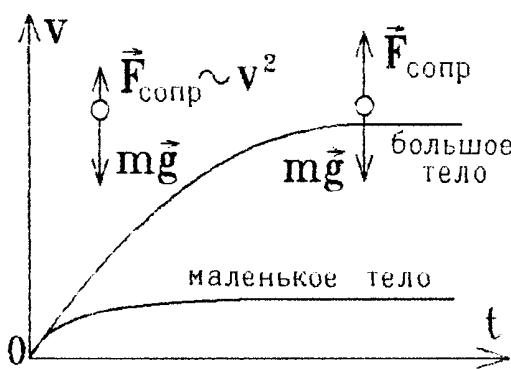


Рис.5.17

действительно идет о силе сопротивления, растущей пропорционально v^2 . Когда ее величина сравнивается с величиной силы тяжести mg , скорость тела устанавливается и дальше не меняется (рис.5.17).

Но сила тяжести пропорциональна объему, т.е. кубу размера тела, а сила сопротивления среды пропорциональна площади поверхности или квадрату размера тела. В результате для малых тел скорость падения становится постоянной намного быстрее, а установившаяся величина этой скорости много меньше, чем для больших тел той же плотности (рис.5.17). Так, мышь, упавшая в шахту глубиной 100 м, скорее всего останется живой, чего не скажешь о человеке, свалившемся с той же высоты. Установившаяся скорость свободного падения парашютиста в затяжном прыжке без парашюта ≈ 100 м/с.

При падении тела в жидкой среде с большой вязкостью, например, шара с радиусом 1 мм в глицерине $v_{\text{кр}} \approx 15$ м/с. Скорость падения устанавливается при ламинарном обтекании под действием силы вязкого трения Стокса.

В качестве еще одного примера рассмотрим установившееся течение вязкого газа (или жидкости) по гладкой цилиндрической трубе радиуса R и длины ℓ (рис.5.18).

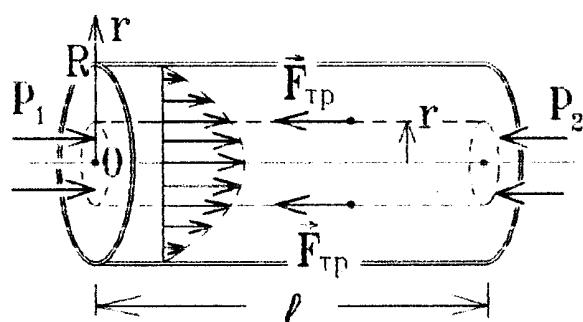


Рис.5.18

Пример: при падении тел с большой высоты надо учитывать силу сопротивления воздуха. Для шара $Re_{\text{кр}} \approx 2,5$. Если скорость падения шара достигнет значения $v_{\text{кр}} = \eta Re_{\text{кр}} / (2r\rho)$, то формула Стокса перестает быть применимой. В воздухе для шара с радиусом 1 см находим $v_{\text{кр}} \approx 2$ мм/с, т.е. при падении тел в воздушной среде речь

действительно идет о силе сопротивления, растущей пропорционально v^2 . Когда ее величина сравнивается с величиной силы тяжести mg , скорость тела устанавливается и дальше не меняется (рис.5.17).

Но сила тяжести пропорциональна объему, т.е. кубу размера тела, а сила сопротивления среды пропорциональна площади поверхности или квадрату размера тела. В результате для малых тел скорость падения становится постоянной намного быстрее, а установившаяся величина этой скорости много меньше, чем для больших тел той же плотности (рис.5.17). Так, мышь, упавшая в шахту глубиной 100 м, скорее всего останется живой, чего не скажешь о человеке, свалившемся с той же высоты. Установившаяся скорость свободного падения парашютиста в затяжном прыжке без парашюта ≈ 100 м/с.

При падении тела в жидкой среде с большой вязкостью, например, шара с радиусом 1 мм в глицерине $v_{\text{кр}} \approx 15$ м/с. Скорость падения устанавливается при ламинарном обтекании под действием силы вязкого трения Стокса.

В качестве еще одного примера рассмотрим установившееся течение вязкого газа (или жидкости) по гладкой цилиндрической трубе радиуса R и длины ℓ (рис.5.18).

Так как критическое число Рейнольдса для трубы велико: $Re_{\text{кр}} \approx \approx 10^4$, то даже при больших скоростях течение остается ламинарным.

На боковую поверхность выделенного в текущем газе цилиндрического объема с радиусом r будет действовать тормозящая сила вязкого трения

$$F_{\text{тр}} = -\eta |\text{grad } v| \cdot S_{\text{бок}} = -\eta \frac{dv}{dr} \cdot 2\pi r \ell.$$

При стационарном течении установившиеся скорости слоев газа

(жидкости) не меняются, т.е. сила трения уравновешена разностью сил давления, действующих на основания цилиндра (рис. 5.16):

$$-\eta \frac{dv}{dr} \cdot 2\pi r\ell = (p_1 - p_2)\pi r^2.$$

В этом уравнении $dv/dr < 0$, так как скорость текущего газа убывает по мере приближения к стенкам трубы и становится равной нулю вблизи неподвижных стенок: $v|_{r=R} = 0$. Интегрируя, находим

$$\int_0^v dv = -\frac{p_1 - p_2}{2\eta\ell} \int_R^r rdr \quad \text{или} \quad v(r) = \frac{p_1 - p_2}{4\eta\ell} (R^2 - r^2)$$

скорости течения распределены по параболическому закону.

Поток газа (или жидкости), т.е. объем газа, ежесекундно протекающий через поперечное сечение трубы, определяется по формуле

$$J_V = - \int_0^R v \cdot 2\pi r dr, \text{ откуда } J_V = \frac{\pi(p_1 - p_2)R^4}{8\eta\ell} \quad \text{формула Пуазейля.}$$

7 Броуновское движение

Выльем каплю чернил на слой прозрачной жидкости с такой же плотностью ρ . Со временем чернильное пятно начнет расплываться во все стороны, причем скорость этого расплывания увеличивается при нагревании.

В микроскоп видно, что взвешенные в жидкости крошечные частицы краски (чернил) совершают **беспорядочные скачки** - перемещения то в одном, то в другом направлении. Вызваны эти скачки случайными столкновениями с молекулами окружающей среды. Впервые хаотическое непрекращающееся движение микроскопических частиц наблюдал в 1827 г. английский ботаник Роберт Броун, и оно было названо броуновским движением.

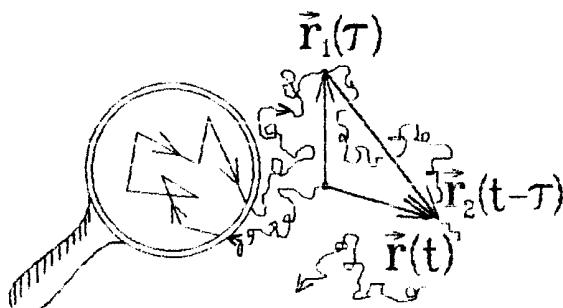


Рис.5.19

Траектория случайного блуждания броуновской частицы изображена на рис.5.19. Пусть перемещение частицы из начальной точки О за промежуток времени τ равно $\vec{r}_1(\tau)$, а за последующий промежуток $(t - \tau)$ её перемещением будет $\vec{r}_2(t - \tau)$, так что к

моменту времени t частица переместится в точку

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_1(\tau) + \vec{r}_2(t - \tau).$$

При беспорядочном блуждании частица мечется в разные стороны, и ее среднее смещение относительно начального положения равно нулю: $\langle \vec{r} \rangle = 0$. Речь здесь идет не о среднем по времени, а о среднем по множеству всех броуновских частиц, т.е. каждая частица может случайно сместиться в сторону (рис.5.19), но усредненное смещение всех частиц равно нулю.

Однако средний квадрат смещения отличен от нуля:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle r_1^2(\tau) \rangle + \langle r_2^2(t-\tau) \rangle + 2 \underbrace{\langle \vec{r}_1(\tau) \cdot \vec{r}_2(t-\tau) \rangle}_{=0} .$$

Учтем, что скалярные произведения случайных независимых перемещений с одинаковой вероятностью могут быть как положительными, так и отрицательными. Поэтому их средняя величина $\langle \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 \rangle = 0$. Тогда, обозначив $\langle r^2(t) \rangle = f(t)$, перепишем последнюю формулу в виде функционального уравнения

$$f(t) = f(\tau) + f(t-\tau)$$

и продифференцируем его по времени t , полагая переменную τ неизменной:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{\partial f(t-\tau)}{\partial t} = D = \text{const}$$

(легко понять, что если производная не меняется при замене $t \rightarrow t-\tau$, то она равна постоянной величине). Отсюда $f(t) = \langle r^2(t) \rangle = Dt$, так как $r(0) = 0$.

Средний модуль смещения броуновской частицы относительно начального положения увеличивается со временем по закону

$$\langle |\vec{r}(t)| \rangle \sim \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{Dt} .$$

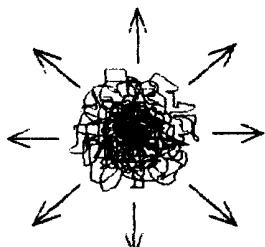


Рис.5.20

Это означает, что хотя в среднем броуновские частицы не смещаются относительно исходных положений, но их случайные удаления от этих положений увеличиваются со временем. Так, чернильное пятно, образованное броуновскими частицами, остается на месте, но его размеры растут пропорционально \sqrt{t} (рис.5.20).

Определим коэффициент D (первыми это сделали Альберт Эйнштейн и Мариан Смолуховский). Считаем броуновские частицы крохотными шариками с радиусом a и массой m . Тогда при движении в жидкой среде на частицу будет действовать, помимо случайной силы \vec{F}_c , еще и сила вязкого трения Стокса. Умножим уравнение ее движения

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -6\pi\eta a \frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}_c$$

скалярно на вектор перемещения \vec{r} и преобразуем: $\vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r^2)$; $\vec{r} \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \right) - \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (r^2) - \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2$. Полученное уравнение

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (r^2) - m \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 = -3\pi\eta a \frac{d}{dt} (r^2) + \vec{F}_c \cdot \vec{r}$$

усредним по множеству всех частиц (операцию такого усреднения можно переставить с операцией дифференцирования по времени):

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle - \langle m\vec{v}^2 \rangle = -3\pi\eta a \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle.$$

Среднее $\langle \vec{F}_c \cdot \vec{r} \rangle = 0$ в силу независимости перемещений \vec{r} и силы \vec{F}_c , изменяющей направления движения броуновских частиц случайным образом.

Подставив в последнее уравнение $\langle r^2 \rangle = Dt$ и выражение для средней кинетической энергии поступательного движения частицы $\langle mv^2/2 \rangle = 3kT/2$, имеем $3kT = 3\pi\eta a D$, откуда $D = kT/(\pi\eta a)$ и

$$\langle r^2 \rangle = kTt/(\pi\eta a) — формула Эйнштейна.$$

В качестве примера можно оценить скорость броуновского расплывания пятна туши (рис.5.20) с частицами радиуса $a \approx 1$ мкм в воде с динамической вязкостью $\eta = 0,01$ Пз при комнатной температуре $T = 300$ К спустя 1 секунду после начала расплывания:

$$v \sim \frac{d}{dt} \left(\sqrt{\langle r^2 \rangle} \right) = \sqrt{kT/(4\pi\eta at)} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с.}$$

Жан Перрён (1908 г.), измеряя скорость этого расплывания, сумел достаточно точно определить величину постоянной Больцмана k .

Вывод: при увеличении температуры T коэффициент D растет, а вместе с ним возрастает интенсивность броуновского движения. То же происходит и при уменьшении размера a частиц: крупные частицы лишь слегка дрожат, а мелкие хаотически мечутся во все стороны, и чем мельче частица, тем сильнее её блуждание. От массы броуновских частиц эта картина не зависит.

Примером броуновского движения в газах будет движение частиц дыма, висящего в воздухе. Однако в газах размер микроскопических броуновских частиц меньше средней длины свободного пробега молекул воздуха, а поэтому формула Стокса и формула Эйнштейна здесь неприменимы.

Глава 6.

Многокомпонентные термодинамические системы и необратимые процессы в них

1 Метод термодинамических потенциалов

В этой и последующих главах переходим к объяснению свойств более сложных, чем идеальный газ, термодинамических систем. Для удобства их описания приходится вводить новые термодинамические функции состояния.

Напомним, что изменение функции состояния зависит только от начального и конечного состояний термодинамической системы и не зависит от процесса перехода. Тем же свойством обладает потенциал электрического поля: разность потенциалов между двумя точками не зависит от траектории перемещения из начальной точки в конечную. Поэтому функции состояния в термодинамике были названы термодинамическими потенциалами.

Так, термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия системы:

$$dU = \delta Q - \delta A \leq TdS - pdV.$$

Другими термодинамическими потенциалами будут:

энталпия $H = U + pV$ (откуда $dH \leq TdS + Vdp$);

свободная энергия или функция Гельмгольца $F = U - TS$
(откуда $dF \leq - SdT - pdV$);

термодинамический потенциал Гиббса $G = U + pV - TS$
(откуда $dG \leq - SdT - Vdp$).

С учётом неравенства $\delta Q \leq TdS$ знак “=” в этих выражениях следует ставить для обратимых, а знак “ $<$ ” – для необратимых процессов.

|| Но бесконечно малое приращение любой функции состояния Φ всегда будет **полным дифференциалом**:

$$d\Phi(x, y) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x dy.$$

Сравнивая dH , dF и dG с определением полного дифференциала, видим, что каждый термодинамический потенциал – это функция двух термодинамических параметров из четырёх (наряду с параметрами p , V и T , равновесная система характеризуется величиной энтропии S , которая, в свою очередь, тоже будет функцией состояния). Поэтому для обратимых (равновесных) процессов

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV,$$

откуда $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$;

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp,$$

откуда $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$; $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$;

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV,$$

откуда $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$;

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp,$$

откуда $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$;

Далее, используя свойство симметрии смешанной частной производной, $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x}$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \\ \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Эти формулы называются соотношениями Максвелла. Они справедливы для всех термодинамических систем, какими бы сложными они ни были.

Замечание: каждый термодинамический потенциал имеет определённый физический смысл. Например, многие равновесные процессы в природе протекают при постоянной тем-

пературе (фазовые переходы, образование поверхности раздела двух фаз и т.п.). Для таких процессов важно определить способность си-

стемы совершать работу. Ясно, что **вся** внутренняя энергия системы U не может быть превращена в работу. С другой стороны $dF|_T = -pdV = -\delta A$, т.е.

уменьшение свободной энергии F равно работе, совершённой при изотермических процессах. Внутреннюю энергию можно разделить на две части: $U = F + TS$, где первая часть (свободная энергия F) может быть превращена в работу, а вторая часть, TS , которая называется связанной энергией – не может.

Энталпию H и внутреннюю энергию U можно использовать для определения теплоёмкости системы при изобарическом и изохорическом процессах соответственно:

$$dH|_p = (TdS)|_p = \delta Q|_p = C_p dT$$

$$\text{или } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

$$dU|_V = (TdS)|_V = \delta Q|_V = C_v dT$$

$$\text{или } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Зависимость любого термодинамического потенциала от параметров p , V и T можно определить из соотношений Максвелла и уравнения состояния системы.

Пример: найдём выражение для внутренней энергии произвольной равновесной термодинамической системы. Для этого запишем первое начало термодинамики в следующей форме:

$$dU = \delta Q - \delta A = TdS - pdV = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - pdV.$$

Подставим сюда соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ и $T(\partial S/\partial T)_V = C_v$. Получим:

$$U(T, V) = \int C_v dT + \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV.$$

2 Фазы и химический потенциал

Любой однородный по своим физическим свойствам участок сложной термодинамической системы называется фазой.

Фазой может быть определённое агрегатное состояние вещества – газ, жидкость или твёрдое тело, свойства которых **одинаковы во всех точках**, создают газообразную, жидкую или твёрдую фазу. Фазы могут отличаться любыми другими свойствами. Например, углерод в твёрдом состоянии образует либо кристаллическую решётку графита, либо алмаза, т.е. разные кристаллические фазы. Одна и та же кристаллическая решётка железа при разных температурах ведёт себя или

как ферромагнетик, или как парамагнетик, т.е. различается магнитными свойствами и образует разные фазы.

Фаза может состоять из различных компонентов, т.е. молекул или атомов разного сорта. Например, воздух (одна газообразная фаза) является смесью многих газов; разбавленный спирт будет однородным раствором (жидкой фазой) из разных молекул. Однако, сплав двух металлов не образует однородную фазу: он состоит из перемешанных мелких кристалликов (зёрен) этих металлов и является сложной комбинацией двух фаз, двух различных кристаллических решёток.

Рассмотрим сложную термодинамическую систему, состоящую из n компонентов (молекул разного сорта), которые образуют m разных фаз.

Пример: перенасыщенный раствор поваренной соли, над которым, отводя поршень Π , создают атмосферу из водяного пара (рис.6.1). Здесь $n = 2$ (H_2O и $NaCl$), а $m = 3$ (газообразная, жидкая и твёрдая фазы).

Общим свойством всех термодинамических систем является переход части молекул из одной фазы в другую при изменении термодинамических параметров.

Так, при нагревании системы, изображённой на рис.6.1, часть воды испарится, увеличивая газообразную фазу, а избыточные молекулы $NaCl$ выделятся в кристаллическую фазу.

Заметим, что все эти переходы молекул равновесны. Каждую фазу сложной термодинамической системы можно рассматривать, как более простую термодинамическую систему с переменным числом частиц, которая занимает определённый объём V и обменивается с соседними фазами как энергией (теплом), так и молекулами.

Внутренняя энергия фазы (системы с переменным числом частиц) зависит не только от термодинамических параметров, p , V , T , S , но и от числа частиц каждого компонента.

Пусть фаза j ($j = 1, 2, \dots, m$) содержит N_i^j молекул i -го компонента ($i = 1, 2, \dots, n$). Изменение внутренней энергии этой фазы в равновесном процессе можно записать в виде:

$$dU^j = TdS^j - pdV^j + \sum_{i=1}^n \mu_i^j dN_i^j \quad - \text{уравнение Гиббса.}$$

Два первых слагаемых в правой части этого выражения понятны

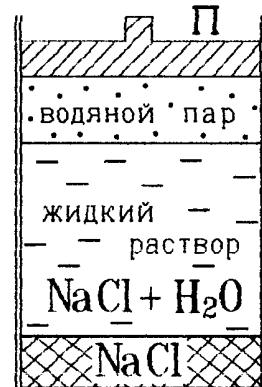


Рис.6.1

— в системе с постоянным числом частиц, т.е. при $dN_i = 0$, должен получиться тот же результат, что и в главе 2: $dU = \delta Q - \delta A \equiv \equiv TdS - pdV$. Остаётся выяснить физический смысл функций

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_k}, \quad k \neq i,$$

которые называются химическими потенциалами.

Для этого перейдём к свободной энергии:

$$dF^j = d(U^j - TS^j) = -S^j dT - pdV^j + \sum_{i=1}^n \mu_i^j dN_i^j.$$

Тогда

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k}, \quad \text{где } k \neq i.$$

Химический потенциал μ_i — это свободная энергия или работа, которую надо совершить **при неизменных температуре и объёме** фазы (термодинамической системы), чтобы добавить в неё одну дополнительную частицу i -го компонента, не изменяя числа частиц (молекул) N_k , $k \neq i$, остальных компонентов.

3 Условие равновесия фаз

Любая термодинамическая система, в том числе многофазная, стремится самопроизвольно перейти в равновесное состояние. Это происходит в результате совместного действия механических сил, уменьшающих энергию системы, и энтропийных сил, увеличивающих её энтропию.

Поэтому Джозайя Уиллард Гиббс (1878 г.) сформулировал условие термодинамического равновесия следующим образом:

если система уже находится в равновесном (устойчивом) состоянии, то любые процессы, не меняющие энтропию, могут только увеличить энергию системы ($dU \geq 0$), а любые процессы, не меняющие её энергию, могут только уменьшить энтропию системы ($dS \leq 0$).

В многофазной системе наиболее удобно измерять давление p и температуру T . В равновесном состоянии они будут одинаковыми для всех фаз. Для описания такой системы лучше использовать не внутреннюю энергию, а термодинамический потенциал Гиббса $G(p, T)$:

$$dG = d(U + pV - TS) = -SdT - Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i.$$

При постоянных давлении p и температуре T в многофазной равновесной системе потенциал Гиббса не меняется:

$$dG|_{p,T} = \sum_{j=1}^m dG^j|_{p,T} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \mu_i^j dN_i^j = 0.$$

Это уравнение Гиббса – Дюгема.

Здесь N_i^j – число частиц i -го компонента в j -й фазе. Суммируя изменения функций G^j для всех $j = 1, 2, \dots, m$ фаз системы, необходимо учесть, что отдельные фазы могут обмениваться между собой молекулами разных компонентов, но общее число частиц i -го компонента во всех фазах неизменно:

$$\boxed{\sum_{j=1}^m N_i^j = \text{const}, \quad i = 1, 2, \dots, n}.$$

Возьмём дифференциал от этого выражения и выделим фазу с индексом k :

$$dN_i^k = - \sum_{j \neq k} dN_i^j.$$

Тогда

$$\begin{aligned} dG|_{p,T} &= \sum_{i=1}^n \left[\mu_i^k dN_i^k + \sum_{j \neq k} \mu_i^j dN_i^j \right] = \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq k} \left[(\mu_i^j - \mu_i^k) dN_i^j \right] \equiv 0. \end{aligned}$$

Так как N_i^j , $j \neq k$ – независимые величины, то $\mu_i^j = \mu_i^k$, т.е.

в равновесной многофазной системе химические потенциалы каждого компонента одинаковы во всех фазах:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^m, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Здесь записано $n(m-1)$ связей между функциями μ_i^j .

С другой стороны, каждая фаза состоит из определённого набора компонентов. Число их молекул не может меняться совершенно произвольно. Например, если из жидкой фазы на рис.6.1 испарится часть молекул воды, то соответствующая часть молекул NaCl обязана перейти в твёрдую фазу, чтобы сохранилась концентрация (плотность) насыщенного раствора, характеризующая жидкую фазу.

Поэтому числа молекул всех компонентов в любой фазе должны быть связаны некоторым условием. Например, сумма их концентраций равна определённой концентрации вещества в данной фазе:

$$n = \sum_{j=1}^m N_i^j / V = \text{const}; \quad j = 1, 2, \dots, m.$$

Это даёт ещё m дополнительных связей.

Вспомним, что состояние системы задаётся двумя независимыми термодинамическими параметрами p и T , а также $n \cdot m$ переменными N_i^j . Учитывая все связи, можно сделать вывод, называемый правилом фаз Гиббса:

равновесная термодинамическая система из m фаз и n различных компонентов описывается

$$I = 2 + nm - n(m - 1) - m = 2 + n - m$$

независимыми параметрами. Ясно, что $I \geq 0$, иначе система не может существовать в равновесном состоянии.

Примеры: 1) однокомпонентная система (чистое химическое вещество из молекул одного сорта, например, вода). Для неё $I = 3 - m$. При определённых условиях система становится однофазной ($m = 1$). Так, при высокой температуре вся вода превращается в пар (газ). Состояние газа описывается $I = 2$ **независимыми параметрами** p и T .

При более низких температурах однокомпонентная система может находиться в равновесии в двухфазном состоянии ($m = 2$: лёд – вода, вода – пар или лёд – пар, рис.6.2). В этом состоянии $I = 3 - 2 = 1$, и переменные p и T связаны некоторым соотношением $p = p(T)$. На диаграмме состояний (рис.6.2) видно, что двухфазное состояние осуществляется только на трёх кривых $p = p(T)$, разделяющих твёрдую, жидкую и газообразную фазы.

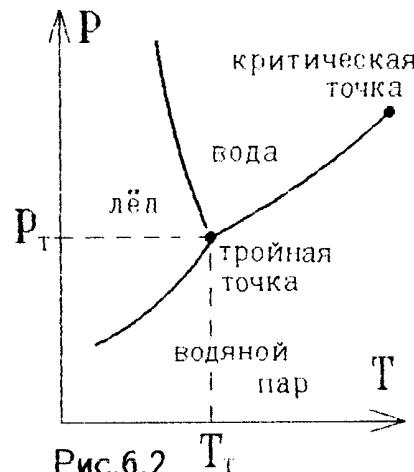


Рис.6.2

Наконец, если в равновесии существуют три фазы однокомпонентной системы, то $I = 0$, т.е. все термодинамические параметры в этом состоянии фиксированы, оно **единственно** и называется **тройной точкой**.

Для чистой воды в тройной точке $T_T \approx 0,0078^\circ\text{C}$, $p_T \approx 6 \text{ Па}$. Только при таких условиях лёд, вода и пар одновременно находятся в устойчивом состоянии (рис.1.1).

2) Многокомпонентная система. Для неё твёрдая, жидкая и газообразная фазы могут находиться в равновесии при разных условиях. Например, для системы на рис.6.1 $n = 2$, $m = 3$ и $I = 1$. В некоторых пределах можно менять температуру или давление. Объёмы фаз при

этом будут меняться, но ни одна из них не исчезнет.

Реальные среды состоят из огромного числа молекул или атомов различных сортов. Они многокомпонентны. Поэтому в них может существовать в равновесии очень большое число разных фаз.

4 Диффузия в газах

Диффузия – это ещё один пример явлений переноса. Пусть газ состоит из молекул разного сорта с концентрациями n_1 и n_2 . Давление газа, а вместе с ним и суммарная концентрация его молекул при неизменной температуре одинаковы во всех точках: $n = n_1 + n_2 = p/(kT) = \text{const}$.

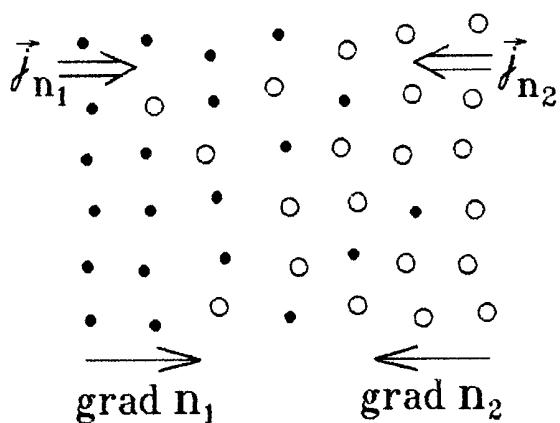


Рис.6.3

Но концентрации молекул каждого сорта могут меняться от точки к точке (рис.6.3), система неравновесна, и возникают потоки молекул с плотностью \vec{j}_{n_i} , выравнивающие эти концентрации.

Введём величину удельной концентрации $\alpha_i = n_i/n$, отнесённой к одной молекуле. Подставляя α_i в выражение для плотности потока \vec{j}_α , получаем

$$\vec{j}_{n_i} = -\frac{1}{3}\lambda n \langle v \rangle \text{grad} \left(\frac{n_i}{n} \right)$$

– это число молекул i -го сорта, пересекающих единичную площадку за единицу времени (в направлении от точки с большей концентрацией к точке с меньшей концентрацией n_i).

Уравнение $\vec{j}_{n_i} = -D_i \text{grad } n_i$ называется законом Фика, где величина коэффициента диффузии D_i зависит от свойств среды.

Полученное выше для газов выражение $D_i = \frac{1}{3}\lambda \langle v \rangle$ является коэффициентом самодиффузии. Оно соответствует случаю, когда молекулы разных сортов практически не отличаются друг от друга, т.е. имеют одинаковые эффективные сечения σ и массы m . Тогда, после подстановки величин $\lambda = 1/(\sqrt{2}\sigma n)$, $n = p/(kT)$ и $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)}$, находим, что $D_1 = D_2$. Следовательно, условие $n = n_1 + n_2 = \text{const}$ или $\text{grad } n_1 = -\text{grad } n_2$ не нарушается диффузионными потоками молекул разного сорта, которые уравновешивают друг друга: $\vec{j}_{n_1} = -\vec{j}_{n_2}$.

Самодиффузия – это перенос каким-либо образом выделенных молекул в среде из таких же молекул.

В действительности молекулы разных сортов имеют различные размеры, массы и коэффициенты самодиффузии $D_i \sim \frac{1}{\sqrt{m_i} \sigma_i}$. Поэтому поток лёгких молекул будет превышать поток тяжёлых молекул, и давление начнёт расти в области с большей концентрацией тяжёлых молекул (рис.6.4). Возникающая разность давлений приведёт к появлению конвекционного (гидродинамического) потока, который будет выравнивать давление.



Рис.6.4

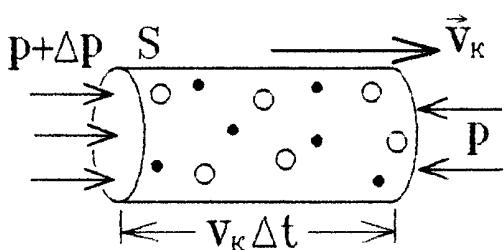


Рис.6.5
число перенесённых молекул будет $n \cdot S v_k \Delta t$, а плотность конвекционного потока определяется делением этого числа на $S \Delta t$: $\vec{j}_k = n \vec{v}_k$.

Конвекционный поток уравновешивает диффузионные потоки, $\vec{j}_k + \vec{j}_{n_1} + \vec{j}_{n_2} = 0$, и в результате давление и суммарная концентрация молекул $n = n_1 + n_2$ во всех точках газа не меняются. Отсюда

$$\vec{v}_k = -\frac{1}{n} (\vec{j}_{n_1} + \vec{j}_{n_2}) = \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 \operatorname{grad} n_1 + D_2 \operatorname{grad} n_2).$$

Результирующая плотность потока молекул i -го сорта (она является суммой диффузионного и конвекционного потоков) будет $\vec{j}_{n_i} = -D_i \operatorname{grad} n_i + n_i \vec{v}_k$ или

$$\vec{j}_{n_i} = -D_{B3} \operatorname{grad} n_i \quad \text{– это закон Фика для взаимной диффузии,}$$

т.е. диффузии в среде из молекул разного сорта. Коэффициент взаимной диффузии D_{B3} имеет вид: $D_{B3} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}$ и одинаков для молекул обоих сортов.

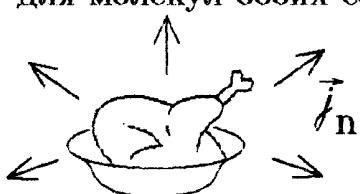


Рис.6.6

Вопрос: распространение запахов в безветренную погоду (рис.6.6) – это пример образования диффузионного потока в воздушной среде. Когда запахи распространяются быстрее: зимой или летом?

Ответ: летом. Подстановка λ и $\langle v \rangle$ в выражение для коэффициента самодиффузии приводит к зависимости $D \sim T^{3/2}/p$, откуда следует, что диффузионные потоки растут с увеличением температуры T .

Как и все явления переноса, диффузия – это процесс установления равновесия в термодинамической системе. Важно оценить время установления равновесия, т.е. время релаксации системы.

Для этого следует установить зависимость процесса от времени. Рассмотрим простейший случай самодиффузии, происходящей вдоль оси Ox (рис.6.7). Поток молекул i -го компонента втекает в точке с

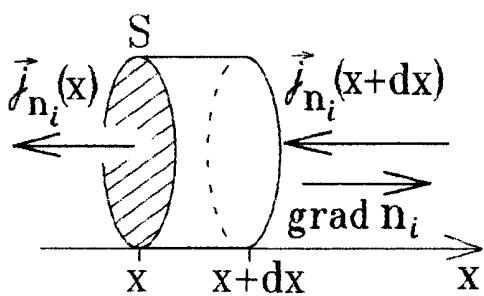


Рис.6.7

координатой $x + dx$ в выделенную цилиндрическую поверхность через основание S , перпендикулярное к оси x , а вытекает в точке с координатой x . Так как $|j_{n_i}| = D \frac{\partial n_i}{\partial x}$, то число таких молекул внутри цилиндра изменяется за время dt на величину

$$dN_i = j_{n_i}(x+dx) \cdot S dt - j_{n_i}(x) \cdot S dt =$$

$$= \frac{\partial j_{n_i}}{\partial x} dx \cdot S dt = D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \cdot S dx dt.$$

Поделив это число на объём цилиндра $S dx$, получим изменение концентрации молекул в нём: $dn_i = D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \cdot dt$. Отсюда следует нестационарное уравнение диффузии.

$$\boxed{\frac{\partial n_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}},$$

которое позволяет найти зависимость n_i от времени, т.е. исследовать нестационарный необратимый процесс переноса.

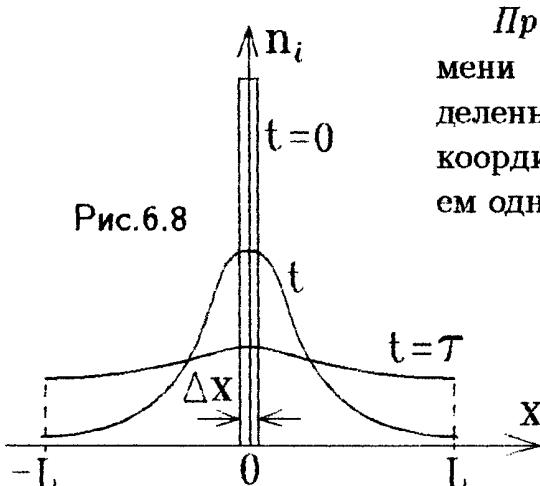


Рис.6.8

Пример: пусть в начальный момент времени $t = 0$ молекулы i -го сорта распределены в очень узком слое Δx в точке с координатой $x = 0$ (рис.6.8). Тогда решением однородного уравнения диффузии будет:

$$\boxed{n_i = \frac{\text{const}}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)},$$

что не трудно проверить, подставив это выражение в записанное выше дифференциальное уравнение.

Это решение имеет гауссов вид, а молекулы i -го сорта, совершая случайные блуждания, "расползаются" в пространстве подобно чернильному пятну (бронновское движение, описанное в §7 гл. 5, аналогично процессу самодиффузии).

Время релаксации τ определяется размером $x = L$ области, в которой происходит диффузия, а также величиной коэффициента диффузии D .

При $L^2/(Dt) \approx 1$ отношение $n_i(x=L)/n_i(x=0) \approx 0,8$, т.е. можно считать, что уже к этому моменту времени концентрация n_i успевает распределиться почти равномерно. Следовательно, время установления равновесия $\boxed{\tau \approx L^2/D}$.

5 Парадокс Гиббса

Рассмотрим сосуд, разделённый перегородкой на две равные части, в которых при одинаковых давлениях p и температурах T находится по одному молью **разных** идеальных газов (рис.6.9). Если перегородку убрать, то газы необратимым образом перемешиваются, и энтропия системы при неизменной температуре возрастает на величину

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2R \ln \left(\frac{V+V}{V} \right) = 2R \ln 2.$$

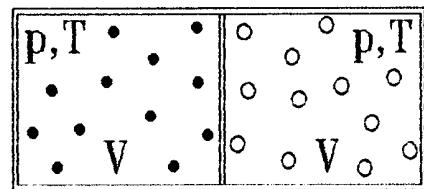


Рис.6.9

В это соотношение не входит ни одного параметра, характеризующего различие молекул, поэтому оно должно выполняться и при смешивании **одинаковых** газов. Например, если перенумеровать все молекулы так, чтобы в левой части первоначально оказались только молекулы с нечётными номерами, а в правой – только с чётными, то будет наблюдаться их необратимое перемешивание (самодиффузия), сопровождающееся ростом энтропии.

С другой стороны, если не следить за различием молекул **одинакового** газа, то, убрав перегородку, получим в обеих половинах сосуда тот же самый газ. Иначе говоря, никаких изменений в системе не происходит и $\Delta S = 0$.

Это противоречие называется парадоксом Гиббса: появление самого ничтожного различия между молекулами, при котором газ становится многокомпонентной смесью, заставляет энтропию возрасти скачком, и на большую величину!

Объяснение парадокса: при появлении различий между молекулами резко возрастает число возможных микросостояний системы, а вместе

с ним скачком увеличивается термодинамическая вероятность Ω и энтропия $S = k \ln \Omega$ (§3 гл.3).

Например, единственному микросостоянию в системе из трёх молекул, между которыми нет различия (рис.6.10,а), будет соответствовать восемь возможных микросостояний из трёх молекул двух разных сортов (рис.6.10,б).

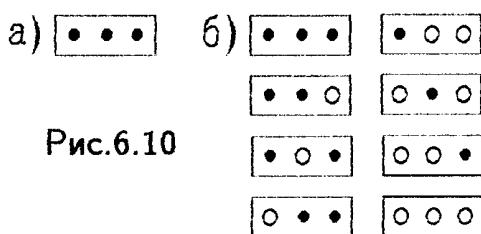


Рис.6.10

Парадокс Гиббса возникает только в классической молекулярно-кинетической теории, где молекулы отличимы одна от другой. Тогда, меняя местами две молекулы, мы получим новое микросостояние. В квантовой теории, где одинаковые молекулы **принципиально неразличимы**, парадокс Гиббса отсутствует.

6 Основные принципы термодинамики необратимых процессов

Теория необратимых процессов была построена Ларсом Онсагером (1931 г.) Именно теорию Онсагера имеют в виду, говоря о необратимой термодинамике.

Плотности потоков, возникающих в необратимых процессах переноса, пропорциональны градиентам соответствующих величин:

$$\vec{j}_Q = -\alpha \operatorname{grad} T; \vec{j}_p = -\eta \operatorname{grad} u; \vec{j}_n = -D \operatorname{grad} n; \vec{j}_e = -\sigma_e \operatorname{grad} \varphi.$$

Последняя формула выражает закон Ома в локальной форме – плотность электрического тока \vec{j}_e , т.е. плотность потока электрического заряда, пропорциональна напряжённости электрического поля $\vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi$, вызывающего этот ток (здесь φ – потенциал электрического поля, σ_e – удельная проводимость среды).

В механике причиной изменения движения являются силы $\vec{F} = -\operatorname{grad} U_{\text{пот}}$, пропорциональные градиенту потенциальной энергии. Онсагер, по аналогии, назвал причину появления потока обобщённой "силой" \vec{X} и записал общую формулу для потоков в виде:

$$\vec{j}_i = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k.$$

Входящие в эту формулу коэффициенты L_{ik} называются коэффициентами Онсагера. В механике следует учитывать сумму всех действующих на тело сил. Точно так же в термодинамике надо учесть влияние всех обобщённых "сил", иначе говоря, обобщённая "сила" \vec{X}_k ,

ответственная за появление потока \vec{j}_k , может вызвать поток совсем другой величины \vec{j}_i .

Примеры: 1) одновременно с появлением тока в проводнике будет возникать поток тепла, и, наоборот, при наличии градиента температуры в цепи может возникнуть электрический ток (термоэлектрические явления);

2) при наличии градиента температуры в смеси двух газов в нагретой области начнут скапливаться молекулы более лёгкого компонента, а в холодной области – тяжёлого; поэтому наряду с потоком тепла возникнут диффузионные потоки, выравнивающие концентрации (явление термодиффузии);

3) химическая реакция растворения сахара сопровождается поглощением тепла, а, следовательно, появлением теплового потока (положив сахар в чашку горячего кофе, можно заметно уменьшить его температуру).

|| Перекрёстные коэффициенты Онсагера симметричны:
 $L_{ik} = L_{ki}$ при $i \neq k$ – это соотношения взаимности Онсагера.

Однако, выбор обобщённых "сил" \vec{X}_k , а вместе с тем и коэффициентов L , не произволен. Рассмотрим простейший пример распространения тепла вдоль оси x . Выделим замкнутую цилиндрическую

поверхность с площадью основания \mathcal{S} и с образующей dx (рис.6.11).

Замечание: чтобы не вносить путаницы с обозначением энтропии S , в следующих параграфах этой главы все площади будут обозначаться готической буквой "эс" : \mathcal{S} .

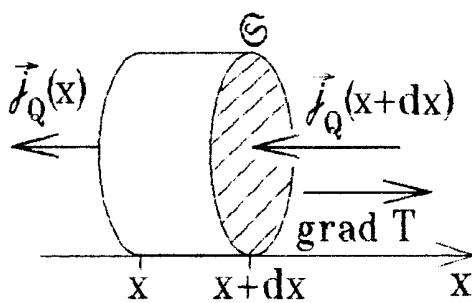


Рис.6.11

В цилиндр втекает поток тепла с плотностью $j_Q(x + dx)$, а вытекает поток тепла с плотностью $j_Q(x)$, т.е. внутрь цилиндрической поверхности за время dt вносится тепло

$$\delta Q = -j_{Qx}(x + dx) \cdot \mathcal{S} dt + j_{Qx}(x) \cdot \mathcal{S} dt = -\frac{\partial j_{Qx}}{\partial x} dx \cdot \mathcal{S} dt = T dS$$

(в этой формуле учтён знак проекции j_{Qx} вектора \vec{j}_Q на ось x).

Процесс передачи тепла необратим и неравновесен. Но время установления равновесия (время релаксации τ) пропорционально линейному размеру системы. На бесконечно малом расстоянии dx равновесие устанавливается практически мгновенно, и можно использовать соотношение $\delta Q = T dS$, справедливое для равновесных процессов.

Процессы, неравновесные в большом объёме, можно считать локально равновесными, т.е. равновесными в любой очень малой области, где нет скачкообразного изменения термодинамических параметров.

Разделив полученное выше равенство почленно на объём цилиндра $\oint dx$, получим скорость приращения энтропии единицы объёма среды s ($S = \int s dV$):

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial j_{Qx}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{j_{Qx}}{T} \right) + j_{Qx} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Так как энтропия связана с поглощённым теплом соотношением $dS = \delta Q/T$, то плотность потока энтропии \vec{j}_s (энтропия, перенесённая через единичную площадку за единицу времени) будет связана с плотностью потока тепла формулой $\vec{j}_s = \vec{j}_Q/T$. В итоге получаем уравнение непрерывности для энтропии:

$$\frac{1}{T^2} j_{Qx} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial j_{Sx}}{\partial x}$$

или, в общем виде,

$$\Pi_s = -\frac{1}{T^2} \vec{j}_Q \cdot \text{grad } T = \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_s,$$

где величина Π_s называется скоростью производства плотности энтропии или просто производством энтропии.

Используя теорему Остроградского, можно записать это уравнение в интегральной форме

$$\int \Pi_s dV = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int s dV \right) + \oint j_s d\mathcal{S},$$

где первое слагаемое в правой части – это приращение энтропии в объёме V за единицу времени, а второе слагаемое – это поток энтропии, покидающий объём V через охватывающую его замкнутую поверхность. Следовательно, его левая часть – не что иное, как количество энтропии, произведённое в объёме V за единицу времени, а само рассматриваемое уравнение является уравнением баланса энтропии.

Условие $\Pi_s \geq 0$ можно назвать **дифференциальной формулой второго начала термодинамики**. Из приведённой формулы видно, что энтропия производится ($\Pi_s > 0$) при необратимых процессах, когда состояние системы неравновесно ($\text{grad } T \neq 0$).

Производство энтропии связано с обобщёнными "силами", действующими в термодинамической системе, соотношением:

$$\Pi_S = \sum_i \vec{j}_i \cdot \vec{X}_i .$$

Это позволяет определить и обобщённые "силы" \vec{X}_i , и диагональные коэффициенты Онсагера L_{ii} . В рассмотренном выше случае теплового потока, не связанного с другими потоками, находим:

$$\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T$$

а так как $\vec{j}_Q = -\alpha \operatorname{grad} T = L_{QQ} \vec{X}_Q$, то

$$L_{QQ} = \alpha T^2 .$$

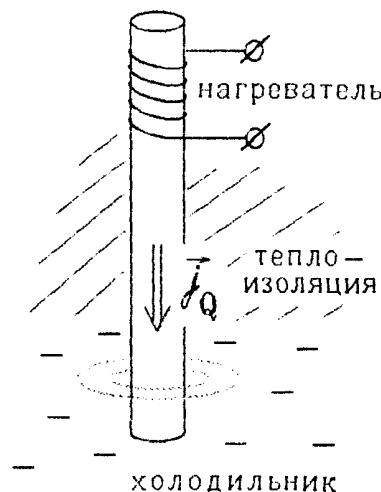


Рис.6.12

Необратимые процессы стремятся привести систему в равновесное состояние. Чтобы этого не произошло, должны существовать **внешние** причины, препятствующие установлению равновесия и поддерживающие обобщённые "силы" \vec{X}_i постоянными. Тогда устанавливаются постоянные во времени потоки \vec{j}_i , т.е. протекают стационарные необратимые процессы. Например, стационарный поток тепла $\vec{j}_Q \sim \operatorname{grad} T = \text{const}$ в стержне на рис.6.12 поддерживается постоянно действующим нагревателем.

Стационарные необратимые процессы протекают в соответствии с теоремой Пригожина (Илья Пригожин, 1947 г.): они происходят так, чтобы производство энтропии было минимальным, т.е.

$$\Pi_S = \min .$$

Теория Онсагера позволяет рассмотреть и **нестационарные** необратимые процессы, в которых возникают потоки, зависящие от времени (например, процесс установления равновесия).

7 Термоэлектрические явления

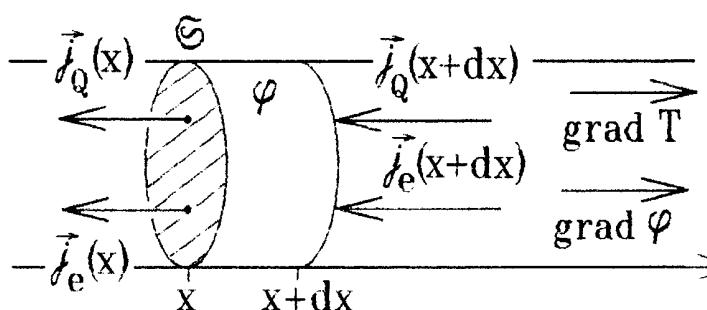


Рис.6.13

Применим теорию необратимых процессов к термодинамике систем с электрическим током. Пусть ток с плотностью j_e течёт по проводнику с поперечным сечением S (рис.6.13). Выделим крошечный участок проводника толщины dx с потенциалом φ . Для ло-

жечный участок проводника толщины dx с потенциалом φ . Для ло-

кально равновесного процесса переноса электрического заряда можно записать уравнение Гиббса. Но так как частицами, переносящими заряд, являются свободные электроны, а при внесении одного электрона в область с потенциалом φ её энергия меняется на $-e\varphi$ (объём V проводника при стационарном процессе неизменен; $-e$ – заряд электрона), то в уравнении Гиббса химический потенциал μ надо заменить на электрохимический потенциал $\mu - e\varphi$:

$$TdS = dU - (\mu - e\varphi)dN,$$

откуда для единицы объёма проводника

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu - e\varphi}{T} \frac{\partial n}{\partial t}.$$

За время dt ток \vec{j}_e вносит в выделенный участок проводника dN электронов с суммарным зарядом $-j_{ex}(x+dx) \cdot \mathcal{S} dt + j_{ex}(x) \cdot \mathcal{S} dt = -\frac{\partial j_{ex}}{\partial x} dx \mathcal{S} dt = -edN$ (при этом учтён знак проекции вектора \vec{j}_e на рис.6.13), т.е. происходит изменение концентрации свободных электронов на $dn = \frac{dN}{\mathcal{S} dx} = \frac{1}{e} \frac{\partial j_{ex}}{\partial x} dt$.

Возникающий одновременно поток тепла \vec{j}_Q уносит из выделенного участка тепловую энергию $\frac{\partial j_Q x}{\partial x} dx \cdot \mathcal{S} dt$, как было найдено в §6 (рис.6.11). Поэтому изменение внутренней энергии единицы объёма проводника за время dt запишется в виде

$$du = \underbrace{\left(-\frac{\partial j_Q x}{\partial x} dt \right)}_{\text{уносимая тепловая энергия}} + \underbrace{\left(-j_{ex} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dt \right)}_{\text{выделение джоулева тепла}} + \underbrace{(-e\varphi dn)}_{\substack{\text{увеличение} \\ \text{электростатич.} \\ \text{энергии}}}$$

Подставляя эти выражения в уравнение Гиббса и учитывая, что плотность потока энтропии создаётся не только потоком тепла, но и электрическим током, т.е. $\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_Q + \frac{\mu}{eT} \vec{j}_e$ (при выводе этой формулы в уравнении Гиббса следует учитывать только уносимую энергию), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{1}{T} \frac{\partial j_Q x}{\partial x} - \frac{1}{T} j_{ex} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\mu}{eT} \frac{\partial j_{ex}}{\partial x} = \\ &= -\frac{\partial j_S x}{\partial x} - \frac{j_Q x}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{j_{ex}}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + j_{ex} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right). \end{aligned}$$

Отсюда следует формула для производства энтропии:

$$H_S = \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_S = -\frac{1}{T^2} \vec{j}_Q \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \vec{j}_e \operatorname{grad} \varphi + \vec{j}_e \operatorname{grad} \left(\frac{\mu}{eT} \right).$$

Из соотношения $I_S = \vec{j}_Q \vec{X}_Q + \vec{j}_e \vec{X}_e$ определяем обобщённые "силы", вызывающие потоки тепла и заряда:

$$\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T, \quad \vec{X}_e = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} \varphi + \operatorname{grad} \left(\frac{\mu}{eT} \right).$$

Формула Онсагера для потоков

$$\begin{aligned} \vec{j}_Q &= L_{QQ} \vec{X}_Q + L_{Qe} \vec{X}_e \\ \vec{j}_e &= L_{ee} \vec{X}_e + L_{eQ} \vec{X}_Q \end{aligned} \quad \left. \right\}$$

позволяет определить коэффициенты L . Так как для несвязанных друг с другом потоков $\vec{j}_e = -\sigma_e \operatorname{grad} \varphi$ и $\vec{j}_Q = -\alpha \operatorname{grad} T$, то

$$L_{QQ} = \alpha T^2, \quad L_{ee} = \sigma_e T.$$

Подставляя в выражения для потоков полученные обобщённые "силы" и диагональные коэффициенты L_{QQ} и L_{ee} , приходим к следующим выводам.

1) При отсутствии тока в проводнике возникает градиент потенциала

$$\operatorname{grad} \varphi = -\left(\frac{\mu}{eT} + \frac{L_{Qe}}{\sigma_e T^2}\right) \operatorname{grad} T + \frac{1}{e} \operatorname{grad} \mu,$$

т.е. появляются электродвижущие силы. Первая из них вызвана неоднородным нагреванием проводника и называется термоэлектродвижущей силой. Коэффициент $\alpha(T) = \frac{\mu}{eT} + \frac{L_{Qe}}{\sigma_e T^2}$ — это удельная термо-Э.Д.С. Вторая Э.Д.С. связана с химической неоднородностью проводника ($\mu \neq \text{const}$).

2) Плотность потока тепла и коэффициент теплопроводности срезы меняются при наличии электрического тока:

$$\vec{j}_Q = \left(L_{QQ} - \frac{L_{Qe}^2}{L_{ee}}\right) \vec{X}_Q + \frac{L_{Qe}}{L_{ee}} \vec{j}_e = -\left(\alpha - \frac{L_{Qe}^2}{\sigma_e T^3}\right) \operatorname{grad} T + \Pi \vec{j}_e.$$

Коэффициент $\Pi = L_{Qe}/(\sigma_e T)$ называется коэффициентом Пельтье. В зависимости от знака этого коэффициента протекающий ток может или нагревать, или охлаждать проводник. Если пренебречь величиной химического потенциала μ , то коэффициент Пельтье и удельная термо-Э.Д.С. будут связаны соотношением $\Pi = \alpha T$.

Глава 7.

Реальные среды

1 Межмолекулярное взаимодействие

Реальные среды (твёрдые тела, жидкости, реальные газы) отличаются от идеального газа тем, что между удалёнными друг от друга молекулами среды действуют силы притяжения или отталкивания, т.е. молекулы нельзя рассматривать, как упругие шарики.

Несмотря на общую электромагнитную природу таких сил, в разных случаях они проявляются по-разному, что приводит к разнообразию свойств реальных сред.

а) Самые сильные связи возникают за счёт сил обменного взаимодействия, которые являются следствием квантовых эффектов. В результате действия этих сил суммарная энергия системы из двух одинаковых атомов становится минимальной при определённом расстоянии d_0 между атомами.

Такая связь называется ковалентной. Условным классическим аналогом, объясняющим появление ковалентной связи, может служить неполярная двухатомная молекула (рис.7.1): так как внешняя электронная оболочка обоих атомов N имеет максимальную плотность в центре молекулы, то она создаёт там некоторый эффективный отрицательный заряд " – ", к которому притягиваются положительно заряженные ионы N^+ . При сближении или удалении ионов возникают обменные силы, стремящиеся вернуть ионы в положение, соответствующее минимуму энергии. Таким образом у молекул появляются дополнительные колебательные степени свободы.

Подобным же образом обменные силы выстраивают атомы в периодическую структуру — кристаллическую решётку твёрдого тела (простейшая кубическая решётка металла показана на рис.7.2). Ионы в узлах решётки непрерывно совершают тепловые колебания около положений равновесия, но амплитуда этих колебаний при комнатной температуре недостаточна для разрыва межатомной связи, называемой металлической.

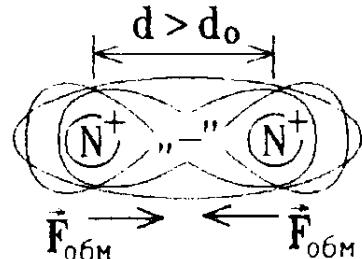


Рис.7.1

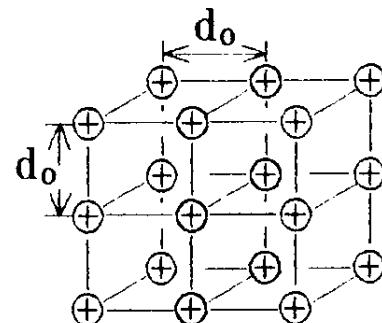


Рис.7.2

связью.

б) Приблизительно так же сильна ионная связь: в системе из двух разнородных атомов электрону из внешней оболочки одного атома энергетически выгодно перейти в оболочку второго атома (рис.7.3). В результате такого перехода образуются два противоположно заряженных иона, которые притягиваются друг к другу кулоновской силой. Чрезмерному сближению ионов препятствуют силы кулоновского отталкивания отрицательно заряженных электронных облаков. Поэтому в полярных молекулах с ионной связью (рис.7.3) электронные облака ионов почти соприкасаются, но не перекрываются.

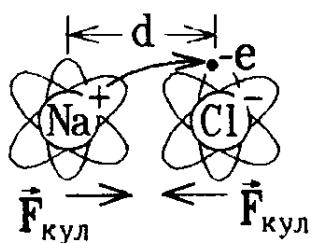


Рис.7.3

Чтобы разделить (или диссоциировать) подобную молекулу на отдельные атомы, надо сообщить ей энергию, превышающую кулоновскую энергию притяжения ионов $E_{\text{связи}} \approx e^2/(4\pi\epsilon_0 d) \approx (5 \div 20) \cdot 10^{-19}$ Дж, где d – эффективный диаметр молекулы. Для этого достаточно сообщить возникающей между ионами колебательной степени свободы энергию $2 \cdot (kT/2) \approx E_{\text{связи}}$, т.е. разогреть среду из полярных молекул до температуры $T \approx E_{\text{связи}}/k \approx (4 \div 15) \cdot 10^4$ К. Это значение температуры показывает, насколько сильна ионная связь (ковалентная связь имеет приблизительно ту же величину).

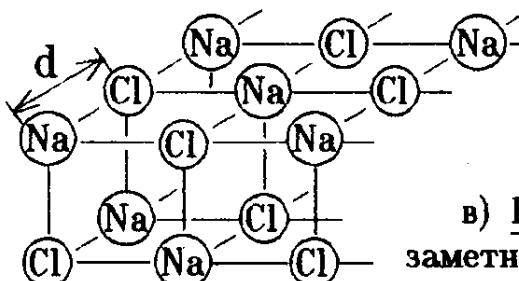


Рис.7.4

Ионные связи способны выстраивать полярные молекулы в решётку ионных кристаллов, таких, например, как кристалл поваренной соли (рис.7.4).

в) Водородная связь аналогична ионной, но заметно слабее её: атом водорода теряет электрон, отдавая его в оболочку соседнего атома.

Остающийся протон (ядро атома водорода H^+) притягивает к себе соседние отрицательные ионы других атомов (например, ионы кислорода, как на рис.7.5). Но, ввиду очень малого размера протона по сравнению с электронными облаками соседних ионов, он притягивает их до соприкосновения, оставаясь на границе соприкасающихся электронных облаков.

Один протон может связывать только два соседних атома. В кристалле льда (H_2O) каждый ион O^- соединён водородными связями только с четырьмя соседними ионами O^- , т.е. образуется гексагональная (т.е.

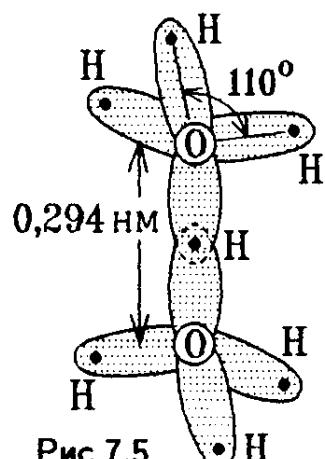


Рис.7.5

построенная из тетраэдров) решётка с достаточно большими пустотами (рис.7.6). Энергия водородной связи $E_{\text{связи}} \approx (3 \div 8) \cdot 10^{-20}$ Дж. Когда при нагревании (плавлении) льда часть связей рвётся и образуется вода, то молекулы H_2O , поворачиваясь на отдельных сохранившихся связях, "уплотняются" в эти пустоты. Поэтому плотность воды при 0°C заметно больше плотности льда ($\rho_{\text{льда}} = 916 \text{ кг}/\text{м}^3$).

Водородные связи определяют образование белковых молекул, их стереометрическую структуру, ограничивают их размеры. Они также приводят к образованию полимеров, т.е. групп из многих молекул.

г) Наиболее слаба связь между молекулами, электронные облака которых не перекрываются; хотя в целом любая молекула электрически нейтральна, её отрицательный и положительный заряды могут быть немного смешены друг относительно друга (рис.7.8). Такая система называется электрическим диполем; она характеризуется электрическим моментом \vec{p}_e и создаёт слабое электрическое поле с напряжённостью $E_{\text{дип}} \sim 1/r^3$. Это поле действует на электрический момент соседней молекулы (рис.7.7). Энергия взаимодействия $U_{\text{вз}} = -\vec{p}_e \cdot \vec{E}_{\text{дип}}$.

Но электрические моменты полярных молекул направлены в разные стороны, беспорядочно (что соответствует минимуму энтропии системы). Под действием электрических сил они начинают ориентироваться вдоль поля. Чем сильнее электрическое поле, тем больше ориентация (энтропия газа из полярных молекул немногого уменьшится): $\langle \vec{p}_e \rangle \sim \vec{E}_{\text{дип}}$.

В неполярных молекулах электрический момент возникает при смещении внешней электронной оболочки молекулы (рис.7.8). Чем сильнее поле \vec{E} , тем заметнее смещение, и по-прежнему $\vec{p}_e \sim \vec{E}_{\text{дип}}$. Поэтому силы притяжения молекул (диполей), имеющие электрическую природу и называемые силами Ван-дер-Ваальса, очень быстро убывают при увеличении расстояния r между молекулами:

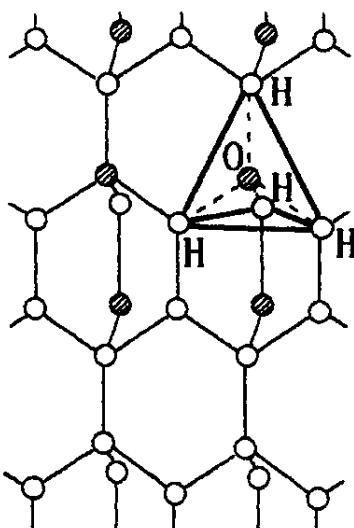


Рис.7.6

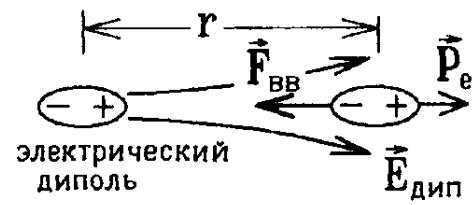


Рис.7.7

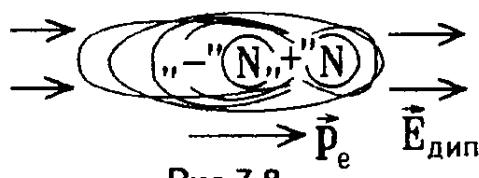


Рис.7.8

$$F_{\text{ВВ}} = |-\text{grad } U_{\text{ВЗ}}| = \frac{d}{dr} (\vec{p}_e \cdot \vec{E}_{\text{дип}}) \sim \frac{d}{dr} (E_{\text{дип}}^2) \sim \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^6} \right) \sim \frac{1}{r^7}.$$

Такие силы могут при низкой температуре выстроить молекулы в кристаллическую решётку. Подобные кристаллы называются молекулярными. Например, кристаллы инертных газов в твёрдом состоянии. Энергия связи молекул в таких кристаллах очень мала: $E_{\text{связи}} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-20}$ Дж, и поэтому молекулярные кристаллы обладают очень низкой температурой плавления и высокой сжимаемостью.

2 Особенности агрегатных состояний

При сближении молекул начинают действовать очень сильные кулоновские силы отталкивания их электронных облаков. Поэтому для всех типов межмолекулярных связей зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними имеет качественно схожий вид (рис.7.9).



Универсальной функции, задающей потенциальную энергию взаимодействия молекул вещества, не существует. В случае жидкостей или газов хорошим приближением является формула Ленарда-Джонса

$$U_{\text{ВЗ}}(r) = 4 |E_{\text{связи}}| \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right],$$

в которой первое слагаемое соответствует кулоновскому отталкиванию электронных облаков, а второе – силам притяжения Ван-дер-Ваальса (рис.7.9).

Полная энергия E двух взаимодействующих молекул складывается из их потенциальной и кинетической энергий: $E = U_{\text{ВЗ}} + 2(ikT/2)$. При относительно низкой температуре T_1 молекулы находятся на дне потенциальной ямы (рис.7.9). Они могут совершать небольшое колебательное движение около положения равновесия $r = d$, при котором энергия взаимодействия минимальна. Это соответствует твёрдому (кристаллическому) состоянию вещества.

При повышении температуры амплитуда тепловых колебаний молекул в узлах кристаллической решётки возрастает. Но потенциальная яма на рис.7.9 не симметрична. Правая ветвь кривой более полога,

чем левая. Поэтому среднее расстояние $d' = \langle r \rangle$ между колеблющимися с большими амплитудами молекулами увеличивается, а вместе с ним растут и линейные размеры твёрдого тела.

В области не слишком высоких температур линейные размеры твёрдого тела изменяются пропорционально изменению температуры:

$$l = l_0(1 + \alpha(T - T_0)),$$

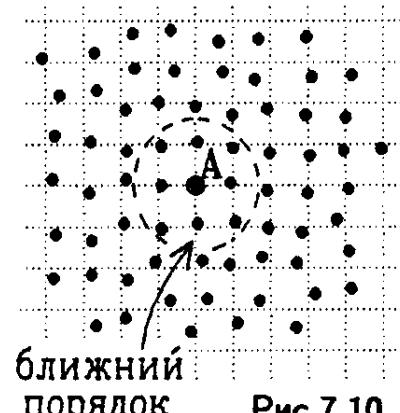
где α – температурный коэффициент линейного теплового расширения, l_0 – размер тела при первоначальной температуре T_0 .

При дальнейшем росте температуры часть связей между соседними молекулами рвётся. Однако, отдельные молекулы остаются **связанными в сложные комплексы**. Эти комплексы имеют достаточно степеней свободы, чтобы перемещаться друг относительно друга. Но полная энергия молекул отрицательна: $E_2(T_2) < 0$ (рис.7.9), и молекулы остаются в потенциальной яме, т.е. не могут разлететься на большое расстояние. Это соответствует жидкому состоянию среды.

Неверно было бы утверждать, что молекулы жидкости расположены беспорядочно, подобно молекулам газа. Если выделить какую-нибудь молекулу A (рис.7.10), то другие молекулы вблизи неё расположены почти упорядоченно (как и молекулы в кристаллической решётке). Это – так называемый ближний порядок. Такая упорядоченность обусловлена тем, что значительная часть межмолекулярных связей ещё не разорвана. Но при удалении от молекулы A отклонения от упорядоченного расположения накапливаются, и удалённые молекулы расположены относительно любой произвольно выбранной молекулы A беспорядочно (рис.7.10). Поэтому, в отличие от кристаллической решётки твёрдого тела, у молекулы жидкости отсутствует дальний порядок.

Вследствие теплового расширения ($d' > d$) плотность жидкой фазы обычно меньше плотности твёрдой (это не относится ко льду и другим кристаллам с водородными связями вблизи точки плавления). Попытке сжать твёрдое тело или жидкость препятствуют кулоновские силы отталкивания, резко возрастающие при сближении молекул (рис.7.9). Поэтому

|| жидкости и твёрдые тела сжимаются в тысячи раз хуже газов.



ближний
порядок

Рис.7.10

Замечание: грань между жидким и твёрдым состояниями иногда условна. На рис. 7.11 изображены кристаллические решётки кварца и аморфного твёрдого тела – стекла. Их отличие в том, что часть межмолекулярных связей в стекле отсутствует или замкнута в нерегулярную структуру. Стекло ведёт себя, как очень вязкая жидкость. Пролежавшее в земле 2000 лет античное стекло теряет прозрачность в результате очень медленной кристаллизации – его молекулы выстраиваются в кристаллическую решётку подобную решётке кварца.

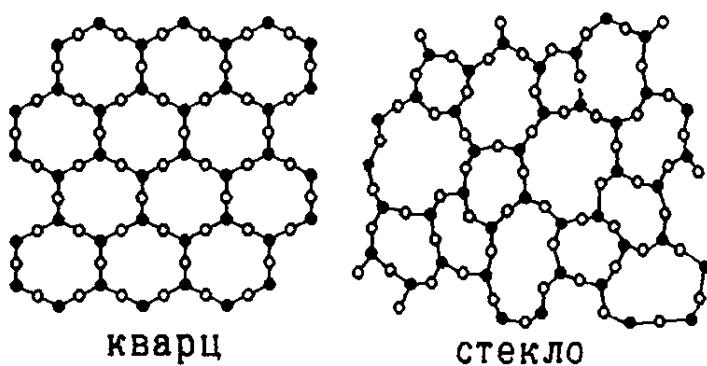


Рис.7.11

Когда при нагревании среды полная энергия её молекул становится положительной ($E_3(T_3) > 0$ на рис.7.9), то молекулы оказываются за пределами потенциальной ямы и стремятся разлететься. Система превращается в реальный газ.

3 Свойства реального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Универсального уравнения состояния для жидкостей и реальных газов не существует. Для каждой конкретной среды оно может быть записано в виде бесконечного ряда

$$pV = \nu RT + \zeta_1(T)/V + \zeta_2(T)/V^2 + \dots,$$

где зависящие от температуры функции ζ_1, ζ_2, \dots называются вириальными коэффициентами. Для разных газов и жидкостей коэффициенты ζ_k принимают разные значения.

Было предложено множество различных уравнений, претендующих на описание свойств реальных газов. Наиболее корректно описывает эти свойства уравнение, установленное Яном Дилериком Ван-дер-Ваальсом (1873 г.):

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu R^* T \quad - \text{уравнение Ван-дер-Ваальса ,}$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, R^* – индивидуальная газовая постоянная. Для разных газов эти постоянные имеют разные значения, определяемые экспериментально.

Силы Ван-дер-Ваальса стремятся сблизить молекулы, сжать газ, за счёт чего внутреннее давление реального газа увеличивается на $\Delta p = \nu^2 a/V$. Но при сближении кулоновское отталкивание не даёт молекуле занять место, уже занятое другой молекулой, т.е. реальный объём, в котором могут перемещаться молекулы, уменьшается на величину νb (суммарный эффективный объём всех молекул газа).

Рассмотрим ряд изотерм $T = \text{const}$, соответствующих уравнению Ван-дер-Ваальса. Это кубическое уравнение относительно V , поэтому в некоторой области давлений p оно имеет три действительных корня, и график изотермы изогнут так, как показано на рис.7.12.

Слева от точки А объём V очень слабо изменяется при резком возрастании давления p , т.е. система ведёт себя как жидкость.

Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только реальный газ, но и жидкость, полученную при сжижении этого газа.

Участок изотермы BCD на рис.7.12 выглядит странно: при повышении давления объём среды увеличивается, что, вообще говоря, невозможно!

Вспомним, однако, что жидкость кипит и испаряется (превращается в газ) при постоянном давлении p и постоянной температуре кипения T , т.е. в действительности превращение жидкости в пар (газ) должно происходить по прямому участку изотермы ACE, а не по участку ABDE. Следовательно, все состояния на участке BCD неустойчивы и существовать не могут, а участок ACE соответствует двухфазной системе "жидкость + газ".

При изотермическом сжатии реального газа его давление возрастает до точки Е (рис.7.13). При дальнейшем сжатии давление пара не меняется, и он постепенно конденсируется в жидкость, причём плотность жидкости намного больше плотности газа. При достижении точки А весь пар превратится в жидкость.

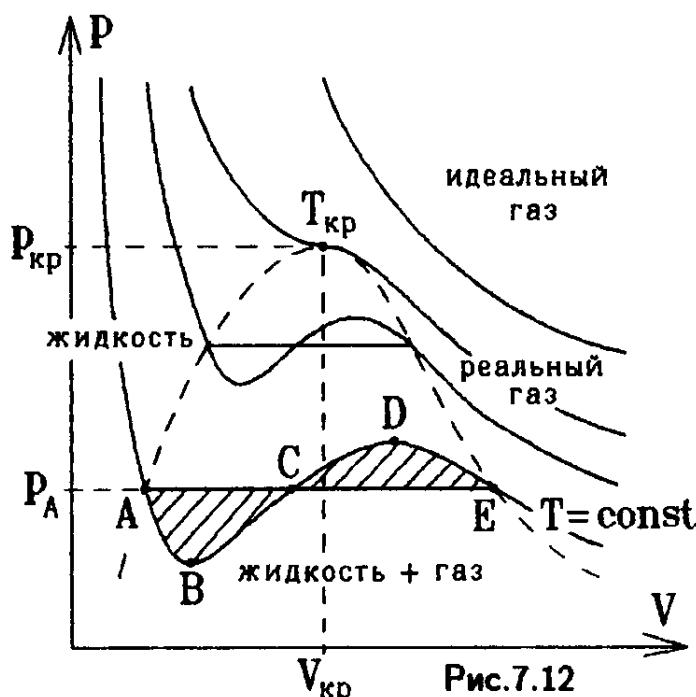


Рис.7.12

Участки AB и DE на рис.7.12 физически допустимы: рост давления приводит к сжатию системы. Участок AB соответствует состоянию перегретой жидкости, а участок DE — переохлаждённого пара. Так, тщательно очищенную от примесей жидкость (дистиллированную воду) можно осторожно нагревать в сосуде с очень гладкими стенками и довести её при атмосферном давлении до температуры выше 100 °C, а кипеть вода не будет! Такое состояние воды (точка на участке AB) метастабильно. При взбалтывании перегретой жидкости или при попадании в неё посторонней примеси начинается бурное кипение и испарение — система возвращается на прямую ACE стабильных состояний. Точно так же метастабильно состояние переохлаждённого пара (участок DE) — при малейших возмущениях он быстро конденсируется в жидкость.

Замечание: положение прямой ACE на изотерме Ван-дер-Ваальса (рис.7.12), т.е. величину давления p_A , при котором кипит жидкость, можно определить следующим образом: при переходе из состояния A в состояние E, каким бы путём он ни происходил, энтропия S и внутренняя энергия U будут меняться одинаково. А так как при переходах ACE и ABDE температура $T = \text{const}$, то

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U + A_{\text{ACE}}}{T} = \frac{\Delta U + A_{\text{ABDE}}}{T},$$

т.е. работа, совершаемая при обоих переходах, одинакова. На диаграмме $p - V$ работа $A = pdV$ равна площади под кривой процесса. Поэтому запятыхованные на рис.7.12 площади внутри замкнутых контуров ABCA и CDEC должны быть одинаковыми.

Рассмотрим теперь изотермы с большей температурой T . Начиная с некоторой критической изотермы $T_{\text{кр}}$, кубическое уравнение Ван-дер-Ваальса будет иметь только один действительный корень (рис.7.12).

При температурах $T > T_{\text{кр}}$, сжимая реальный газ, нельзя превратить его в жидкость. Он не конденсируется.

Вопрос: что происходит с газом в критической точке с критически-

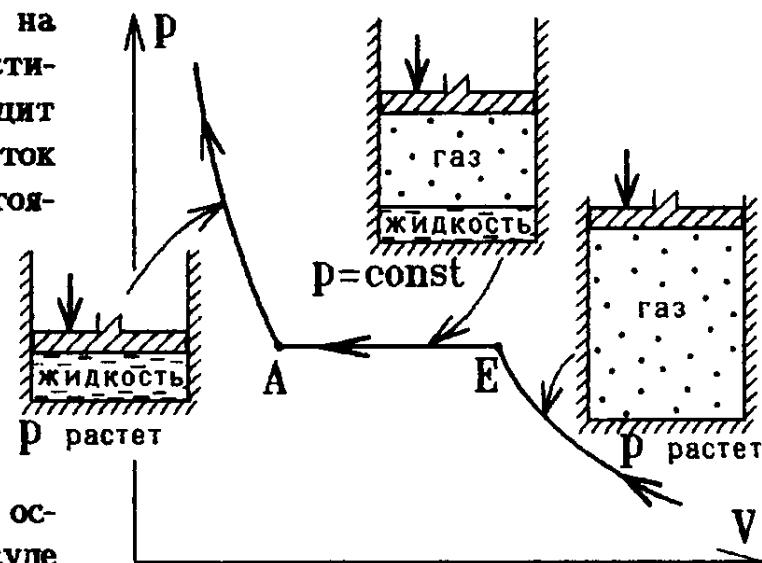


Рис.7.13

ми параметрами $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ и $V_{\text{кр}}$?

Ответ: как видно из рис.7.12, в этой точке теряются всякие различия между жидкостью и газом. Плотность газа (пара) и плотность жидкости в критическом состоянии одинаковы, и в системе возникают огромные флуктуации — случайным образом отдельные участки среды имеют свойства жидкости, а отдельные — газа. Это приводит к полной потере прозрачности реального газа в критической точке (световые лучи рассеиваются на флуктуациях). Такое явление называется критической опалесценцией. При малейшем увеличении или уменьшении давления или температуры среда минует критическую точку, и ее прозрачность восстанавливается.

Критические параметры для каждого реального газа определяются экспериментально. Условия появления критического состояния далеки от нормальных. Например,

для водорода H_2 : $T_{\text{кр}} = 33,3 \text{ К}$; $p_{\text{кр}} = 1,33 \text{ Мпа} \approx 13,3 \text{ атм}$; $V_{\text{кр}}/\nu = 66 \text{ см}^3/\text{моль}$.

для водяного пара H_2O : $T_{\text{кр}} = 647 \text{ К}$; $p_{\text{кр}} = 22,1 \text{ Мпа} \approx 221 \text{ атм}$; $V_{\text{кр}}/\nu = 91 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Выразим постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса через эти параметры. Для этого заметим, что в критической точке критическая изотерма совершает перегиб и имеет горизонтальную касательную (рис.7.12). Поэтому из уравнения Ван-дер-Ваальса получаем:

$$\left. \begin{aligned} p_{\text{кр}} &= \frac{\nu R^* T_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V_{\text{кр}}^2}; \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\substack{V = V_{\text{кр}} \\ T = T_{\text{кр}}}} = -\frac{\nu R^* T_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - \nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V_{\text{кр}}^3} = 0; \\ \left. \frac{d^2 p}{dV^2} \right|_{\substack{V = V_{\text{кр}} \\ T = T_{\text{кр}}}} &= \frac{2\nu R^* T_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - \nu b)^3} - \frac{6\nu^2 a}{V_{\text{кр}}^4} = 0. \end{aligned} \right\}$$

Решая эту систему уравнений, несложно найти, что

$$\begin{aligned} T_{\text{кр}} &= \frac{8a}{27R^* b}, \\ p_{\text{кр}} &= \frac{a}{27b^2}, \\ V_{\text{кр}} &= 3\nu b \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} a &= \frac{3V_{\text{кр}}^2 p_{\text{кр}}}{\nu^2}, \\ b &= \frac{V_{\text{кр}}}{3\nu}, \\ R^* &= \frac{8p_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{3\nu T_{\text{кр}}}. \end{aligned}$$

Вычисля индивидуальную газовую постоянную, например, для 1 моля водорода, получим $R^* = 7,03 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$. Это заметно меньше универсальной газовой постоянной $R = k \cdot N_A = 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$, а потому число свободных частиц реального газа в одном моле меньше

числа Авогадро N_{Av} !

Как и в жидкости, часть молекул реального газа остается связанный силами Ван-дер-Ваальса в молекулярные комплексы.

Заметим теперь, что при возрастании объема газа V поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса быстро становятся пренебрежимо малыми, и оно превращается в уравнение состояния идеального газа. Это означает, что

при обычных условиях любой газ можно с хорошей точностью считать идеальным. Практически все межмолекулярные связи в нем разорваны, и индивидуальная газовая постоянная R^* заменяется на универсальную R . Это связано с очень быстрым убыванием сил Ван-дер-Ваальса $F_{\text{вв}} \sim 1/r^7$. Уже на расстояниях $r \sim 10^{-9}$ м взаимодействием молекул газа можно пренебречь, как и в случае идеального газа. Только при приближении к критическому состоянию следует учитывать поправки Ван-дер-Ваальса.

Замечание: уравнение Ван-дер-Ваальса наиболее хорошо описывает легкие газы (водород, гелий). Для более тяжелых газов качественные выводы, полученные из этого уравнения, сохраняются, а количественные начинают расходиться с экспериментом. Например, оказывается, что для водяного пара отношение $p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}/(\nu R^* T_{\text{кр}}) = 0,23$, а не $3/8$ и т.п.

Наконец, вычислим внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса. Для этого подставим в формулу для U , полученную в §1 гл.6, вы-

ражение $p = \frac{\nu R^* T}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$ из уравнения Ван-дер-Ваальса. Тогда

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{\nu^2 a}{V^2}, \text{ и}$$

$$U(T, V) = \int \nu C_V dT + \int \frac{\nu^2 a}{V^2} dV = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}.$$

Внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема газа! Это связано с тем, что силы Ван-дер-Ваальса стремятся притянуть молекулы газа, т.е. уменьшить его объем, и тем самым уменьшить энергию системы.

4 Эффект Джоуля – Томсона

Это явление имеет важное значение в тех областях техники, где надо учитывать отклонение свойств реального газа от идеального, например, в процессе сжижения газов при низких температурах.

Рассмотрим два сосуда с теплоизолированными поршнем и стенками, которые соединены трубкой - дросселем, заполненной пористым нетеплопроводящим материалом (газ может перетекать по порам из одного сосуда в другой, но прямая теплопередача между ними отсутствует, рис.7.14). Давления в сосудах поддерживаются **постоянными**, но разными: $p_1 > p_2$. Для этого левый поршень 1 медленно вдвигается в сосуд, а правый 2 – медленно выдвигается. Выясним, что происходит с температурой газа после его перетекания в правый сосуд.

Из левого сосуда уходит часть газа, унося внутреннюю энергию dU_1 , а поршень 1 совершает работу $p_1 dV_1$. Газ, поступающий в правый сосуд, будет иметь внутреннюю энергию dU_2 и совершил над поршнем работу $p_2 dV_2$. Этот процесс **необратим**, так как $p_1 > p_2$, и, ввиду теплоизолированности системы, тепло переносится из левого сосуда в правый: $\delta Q_1 = dU_1 + p_1 dV_1 = \delta Q_2 = dU_2 + p_2 dV_2$, или $H = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = \text{const}$.

В процессе Джоуля – Томсона сохраняется энталпия $H = U + pV$.

Если бы газ был идеальным, то, с учетом $pV = \nu RT$ и $U = \nu C_v T$, температура газа при переходе через дроссель не менялась бы: $T_1 = T_2$. Однако для изоэнталпийного перехода реального газа, используя соотношения Максвелла (§1 гл.6), $(\partial S/\partial p)_V = -(\partial V/\partial T)_p$ и $T (\partial S/\partial T)_p = C_p$, получим

$$dH = TdS + Vdp = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + Vdp = 0,$$

откуда

$$C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right].$$

Это – формула дифференциального эффекта Джоуля – Томсона. В зависимости от знака правой части этой формулы реальный газ может или охлаждаться, или нагреваться при прохождении через дроссель!

Чтобы выяснить этот знак, возьмем производную по T от уравнения Ван-дер-Ваальса при $p = \text{const}$:

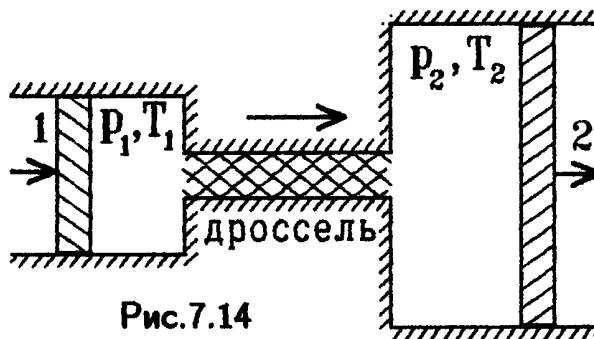


Рис.7.14

$$\nu R^* = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) \right]_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ = \left[p + \frac{\nu^2 a}{V^2} - \frac{2\nu^2 a}{V^3} (V - \nu b) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\nu R^* T}{V - \nu b} - \frac{2\nu^2 a}{V^3} (V - \nu b) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Из последних формул следует, что

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{\nu R^* T}{V - \nu b} - \frac{2\nu^2 a}{V^3} (V - \nu b)}{\frac{\nu R^* T}{V - \nu b} - \frac{2\nu^2 a}{V^3} (V - \nu b)} - V \right] = \\ = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{2\nu^2 a}{V^2} (V - \nu b)^2 - \nu^2 R^* T b}{\nu R^* T - \frac{2\nu^2 a}{V^3} (V - \nu b)^2} \right].$$

Так как для не очень сжатого газа Ван-дер-Ваальса $V \gg \nu b$ и $\nu R^* T \approx pV \gg \frac{\nu^2 a}{V}$, то

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{\nu}{C_p} \left[\frac{2a}{R^* T} - b \right].}$$

Температура $T_{и} = \frac{2a}{R^* b} = \frac{27}{4} T_{кр}$ называется температурой инверсии. Для водорода она равна 224,7 К, для азота — 850,5 К, для углекислого газа — 2052 К !

При температуре, меньшей температуры инверсии, $(\partial T / \partial p)_H < 0$. Поэтому, если газ прогонять насосом через дроссель в направлении, указанном на рис.7.14, то его температура будет непрерывно уменьшаться на величину

$$\Delta T = T_2 - T_1 \approx \frac{\nu}{C_p} \left[\frac{2a}{R^* T} - b \right] (p_1 - p_2).$$

Эффект Джоуля-Томсона используется в промышленных установках для получения сжиженных газов (конечно, перед прохождением дросселя газ надо предварительно охладить и сжать, чтобы его свойства приблизились к свойствам газа Ван-дер-Ваальса).

5 Поверхностное натяжение

Газ стремится заполнить весь объем сосуда и ограничен его стенками, т.е. не имеет свободной внешней поверхности. Жидкость имеет свободную поверхность на границе с газом, вакуумом или другой жидкостью.

Под действием внешних сил эта поверхность может принимать сложную форму (форма образующейся и падающей капли, например, изображена на рис.7.15).

Форма свободной поверхности во многом определяет поведение жидкости в физических процессах.

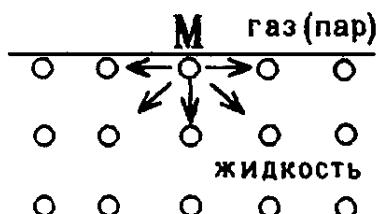


Рис.7.16



Рис.7.17

Пример: в состоянии невесомости (когда нет внешних сил) любая жидкость под действием сил поверхностного натяжения принимает форму с минимальной поверхностью, т.е. "плавает" в пространстве в виде шаров.

Вывод: чтобы увеличить свободную поверхность жидкости, надо совершить работу против сил поверхностного натяжения. Обычно это происходит при постоянной температуре T . Поэтому совершаемая работа равна изменению свободной энергии: $\left| \delta A \right|_T = dF$ (§1 гл. 6).

Поверхность жидкости обладает свободной поверхностной энергией

$$F_{\text{ЭП}} = \sigma S,$$

где S – площадь поверхности жидкости, а σ – некоторый коэффициент, характеризующий величину сил поверхностного натяжения. Он называется коэффициентом поверхностного натяжения и численно равен работе внешних сил, которую надо совершить над

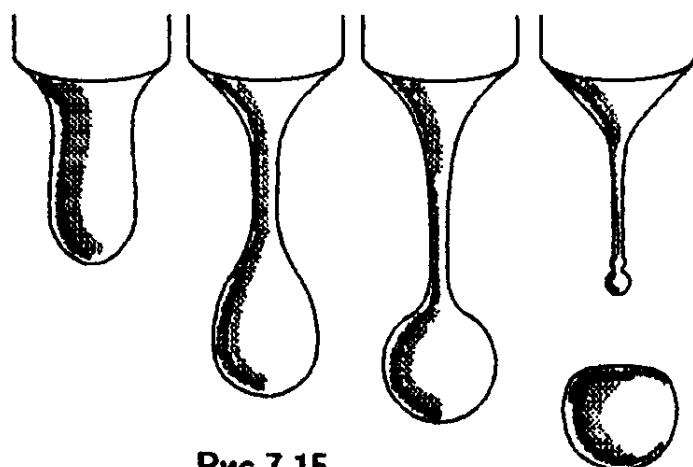


Рис.7.15

На выделенную вблизи поверхности молекулу M действуют межмолекулярные силы притяжения со стороны остальных молекул жидкости. Нетрудно убедиться (рис.7.16), что результирующая этих сил стремится втянуть молекулу вглубь жидкости.

Силы Ван-дер-Ваальса стремятся сжать жидкость, уменьшить ее свободную поверхность, которая будет вести себя как резиновая упругая пленка (рис.7.17). Силы, стремящиеся сократить свободную поверхность жидкости, называются силами поверхностного натяжения.

жидкостью, чтобы увеличить площадь ее свободной поверхности на единицу:

$$\sigma = \frac{\delta A}{dS} \Big|_T .$$

В разных жидкостях различна величина сил межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, величина поверхностного натяжения σ .

Например, как уже было сказано в гл.3, молекулы мыла обладают гидрофильными (притягивающимися к молекулам воды) и гидрофобными (отталкивающими от молекул воды) концами. Такие вещества называются поверхностно активными. Мыло тяжелее воды и тонет в ней (рис.7.18). Но пленка мыльного раствора имеет заметно меньшее поверхностное натяжение, чем чистая вода: $\sigma_{\text{мыла}} \approx 0,040 \text{ н/м} < \sigma_{\text{воды}} = 0,073 \text{ н/м}$. Поэтому суммарная потенциальная энергия поверхностного слоя $U = F_{\text{ЭП}} + mgh = \sigma S + mgh$ оказывается меньшей для мыльной пленки, чем для воды, и мыльная пленка всплывает на поверхность (гидрофобными концами молекул вверх, рис.7.18)! Те молекулы мыла, которым не хватает места на поверхности, объединяются в глобулы (гидрофобными концами внутрь) и плавают в воде в виде хлопьев.

Для раствора сахара, наоборот, $\sigma_{\text{раств}} > \sigma_{\text{воды}}$, и молекулы сахара вытесняются с поверхности воды вглубь. Поверхность сладкого чая или кофе в чашке образована чистой, а не сладкой водой.

Можно сделать и другой вывод. Растигивая поверхность жидкости и смешивая ее границу на dx , мы совершаем работу против силы поверхностного натяжения \vec{F} (рис.7.19) и увеличиваем площадь поверхности на $dS = ldx$, т.е. $dA \Big|_T = \sigma dS = \sigma l dx$ или

$$\sigma = |\vec{F}| / l .$$

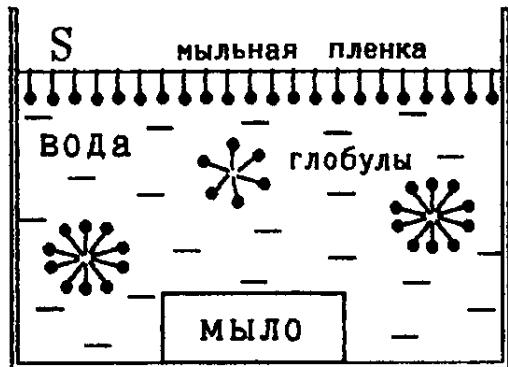


Рис.7.18

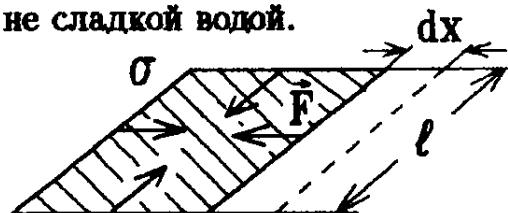


Рис.7.19

Коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе поверхностного натяжения, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости. Такие силы стремятся стянуть контур в точку и направлены по касательной к поверхности жидкости.

Пример: капнем на поверхность воды немного масла, коэффициент поверхностного натяжения σ_m которого больше, чем соответствующий коэффициент σ_v воды (а плотность — меньше, так что утонуть капля масла не может, рис.7.20). Молекулы масла по-разному взаимодействуют с молекулами воздуха и воды. Поэтому

коэффициент поверхностного натяжения σ зависит от граничной с жидкостью среды. На границе масло — воздух он имеет другое значение, чем на границе масло — вода: $\sigma_{mv} \neq \sigma_m$.

Выделим в точке Р на границе раздела трех сред малый участок границы dl (он направлен перпендикулярно плоскости рис.7.20). На этот участок действуют силы $\sigma_B dl$, $\sigma_M dl$ и $\sigma_{Mv} dl$, стремящиеся сократить, соответственно, поверхности раздела вода — воздух, масло — воздух и масло — вода. Условием равновесия границы будет равенство нулю равнодействующей этих сил:

$$\sigma_B = \sigma_M \cos \alpha + \sigma_{Mv} \cos \beta; \quad \sigma_M \sin \alpha = \sigma_{Mv} \sin \beta.$$

Из этих уравнений можно определить углы α и β , т.е. форму плавающей капли (рис.7.20). Если $\sigma_B > \sigma_M + \sigma_{Mv}$, то капля растечется по всей поверхности воды подобно мыльной пленке на рис.7.18.

Пример: мыльная пена (рис.7.21). Если провести плоскость сечения через центры O_1 и O_2 двух соседних мыльных пузырьков, то одинаковые силы σdl , действующие на три пересекающиеся мыльные пленки, уравновешивают друг друга. Независимо от размера пузырьков мыльной пены, их поверхности пересекаются под углом 120° .



Рис.7.22

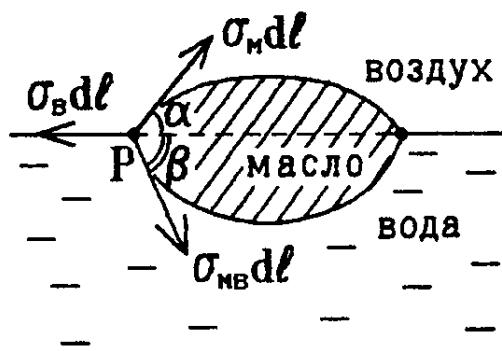


Рис.7.20

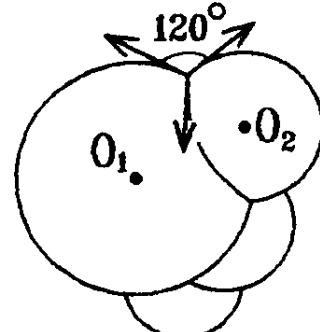


Рис.7.21

Молекулы жидкости взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами твердых тел, граничащих с поверхностью жидкости. В случае притяжения этих молекул край поверхности жидкости изгибается, "наползая" на твердую стенку (рис.7.22).

Говорят, что жидкость сма-

чиает твердую поверхность.

В случае отталкивания молекул (например, на границе воды и парафина) поверхность жидкости изгибаются в другую сторону, отдаляясь от твердой поверхности, и наблюдается несмачивание.

Угол θ между поверхностью жидкости и поверхностью твердой стенки (рис.7.22) называется краевым углом. В случае полного смачивания $\theta = 0^\circ$, а при полном несмачивании $\theta = 180^\circ$. Изогнутый край поверхности жидкости называется мениском.

Примеры: на несмачиваемое тело, плавающее в воде, действуют силы поверхностного натяжения, направленные вверх и стремящиеся сократить изогнутую поверхность воды (рис.7.23). Эти силы не позволяют утонуть даже тем небольшим телам, плотность которых больше плотности воды ! Так, благодаря силам поверхностного натяжения, бегают по воде и не тонут жуки – водомерки.

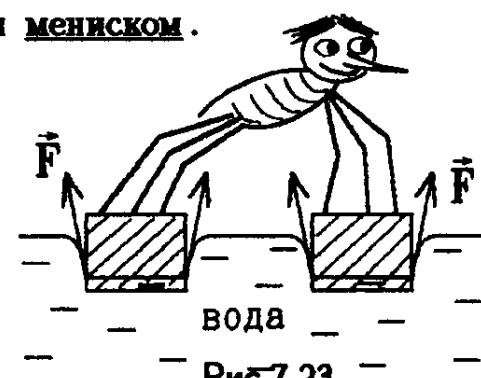


Рис.7.23

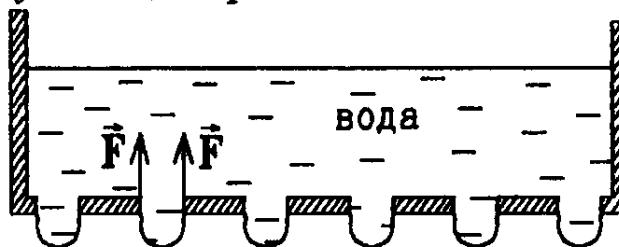


Рис.7.24

По этой же причине можно носить воду в решете с достаточно малым размером отверстий, стенки которых покрыты несмачиваемым материалом (рис.7.24): на контур, ограничивающий выступающую

из отверстия поверхность капли, действует сила поверхностного натяжения F , сокращающая поверхность капли, т.е. направленная вверх и предотвращающая вытекание капли. Аналогично, уменьшая диаметр капилляра на рис.7.15, можно получить висящую на кончике капилляра и не падающую каплю.

С ростом температуры молекулы жидкости расходятся на большие расстояния, силы их притяжения $F_{\text{вв}} \sim 1/r^7$ ослабевают, и коэффициент поверхностного натяжения σ также будет уменьшаться. При температуре кипения жидкости ее поверхностное натяжение вообще исчезает – молекулы свободно переходят из кипящей жидкости в пар и наоборот.

При увеличении свободной поверхности жидкости она поглощает некоторое тепло. При сокращении поверхности это тепло выделяется. Оно называется скрытой теплотой образования поверхности.

Если поверхность уменьшается на единицу площади, то выделяется тепло

$$Q = -T \frac{\partial \sigma}{\partial T}.$$

6 Капиллярные явления

Стремясь сократиться, искривленная поверхность жидкости давит на молекулы внутри жидкости (рис.7.17), т.е. создает избыточное давление Δp . Чтобы найти величину этого давления, рассмотрим мыльный пузырь радиуса r с поверхностным натяжением σ (рис.7.25).

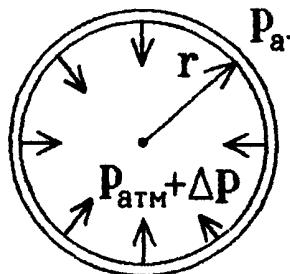


Рис.7.25

Снаружи пузыря давление воздуха равно атмосферному, а внутри (из-за сдавливания мыльной пленки) оно возрастает на Δp .

При изотермическом увеличении радиуса пузыря на dr расширяющийся внутри воздух совершил работу

$$\delta A \Big|_T = \Delta p \left[\frac{4}{3}\pi(r + dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \right] \simeq \Delta p \cdot 4\pi r^2 dr.$$

Эта работа затрачивается на увеличение свободной поверхностной энергии двух (!) поверхностей мыльной пленки:

$$\delta A \Big|_T = dF_{\text{ЭП}} = 2 \cdot \sigma [4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2] \simeq 16\pi\sigma r dr, \text{ откуда } \Delta p = 4\sigma/r.$$

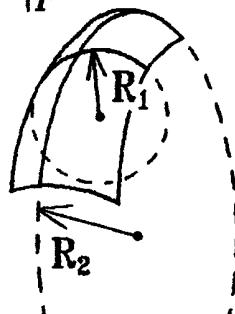


Рис.7.26

Одна искривленная поверхность создаст вдвое меньшее давление. Произвольно изогнутая двумерная поверхность характеризуется двумя главными радиусами кривизны R_1 и R_2 (рис.7.26). Под такой искривленной поверхностью давление внутри жидкости возрастает на величину

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

— это формула Лапласа.

Для сферической поверхности мыльного пузыря $R_1 = R_2 = r$ и $\Delta p = 2\sigma/r$.

Пример: пусть мыльная пленка образует боковую поверхность между двумя кольцами (рис.7.27). Так как с обеих сторон пленки давление равно атмосферному, то $\Delta p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2) = 0$, и пленка примет вид катеноида — выпукло-вогнутой поверхности, для которой один главный радиус кривизны положителен, а другой — отрицателен, так что в любой

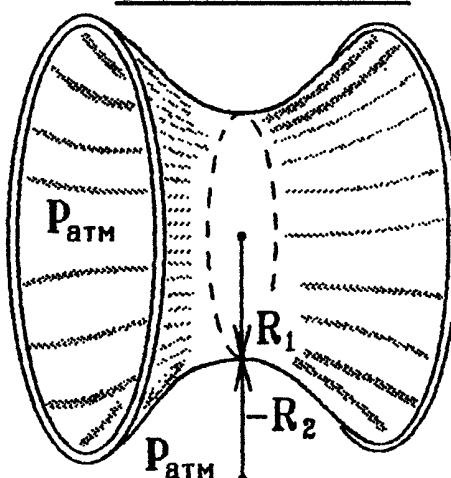


Рис.7.27

точке пленки $R_2 = -R_1$ (рис.7.27).

Рассмотрим теперь тонкий вертикальный открытый капилляр, опущенный в жидкость. Если стенки капилляра не смачиваются жидкостью (рис.7.28), то ее поверхность будет выпуклой.

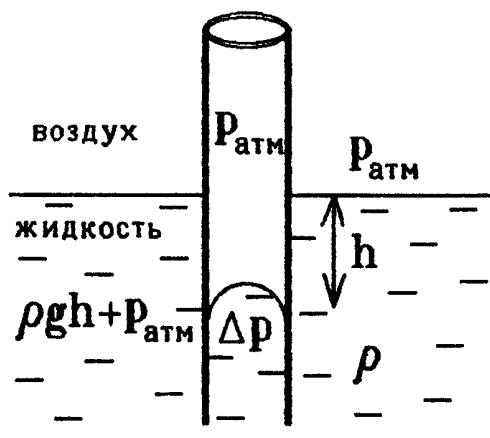


Рис.7.28

Столбик жидкости в капилляре опустится на высоту h так, чтобы уменьшение гидростатического давления уравновесило лапласовское увеличение давления: $\Delta p = \rho gh$, где ρ — плотность жидкости (рис.7.28).

Если же жидкость смачивает стенки капилляра, то форма ее поверхности вогнута, радиусы кривизны отрицательны и давление жидкости под вогнутой поверхностью уменьшается на величину Δp .

Чтобы скомпенсировать уменьшение давления, столбик жидкости поднимается в капилляре на высоту $\rho gh = |\Delta p|$ (рис.7.29). В случае полного смачивания $|R_1| = |R_2| = r$ (радиус капилляра), и высота подъема жидкости $h = 2\sigma/(\rho gr)$.

Капиллярные явления очень часто встречаются в природе. Так, ручка пишет из-за того, что чернила втягиваются лапласовским давлением к кончику пера. Влага поднимается из почвы в ствол растения по капиллярам древесных волокон и т.п.

Пример: объясним, почему две соринки или два пузырька, плавающие на поверхности воды, стремятся сблизиться, сцепиться друг с другом.

При сближении на малое расстояние вода поднимается в узком зазоре между пузырьками, как по капилляру (рис.7.30). Давление под вогнутой поверхностью жидкости уменьшается на величину Δp , а с противоположных сторон на пузырьки действуют силы атмосферного давления, подталкивающие их друг к другу.

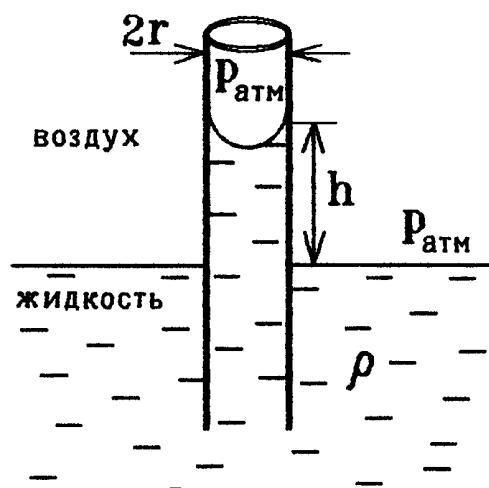


Рис.7.29

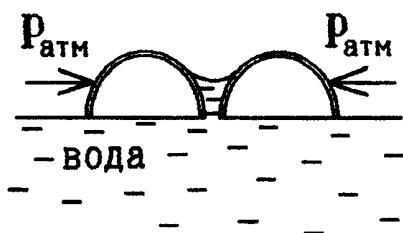


Рис.7.30

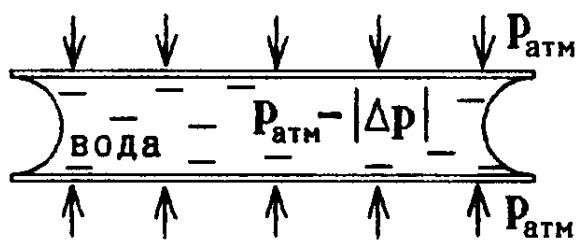


Рис.7.31

По аналогичной причине трудно растянуть две плоские стеклянные пластиинки, между которыми попал тонкий слой воды (рис.7.31): давление в воде меньше атмосферного, и избыточное давление прижимает пластиинки друг к другу.

Вопрос: радиус капилляра в древесных волокнах не может быть меньше $r \approx 10^{-6}$ м. Иначе вязкость воды не позволит ей течь по капилляру (как это следует из формулы Пуазейля, §6 гл.5). В таком случае капиллярное давление позволяет воде подняться только до высоты $h = 2\sigma_{\text{воды}}/(\rho gr) \approx 10$ м. Каким же образом вода поднимается в кронам более высоких деревьев?

Ответ: здесь действует другое физическое явление – осмос.

Как и многие другие биологические ткани, стенки растительных волокон являются полунепроницаемыми мембранами. Они свободно пропускают в обе стороны молекулы воды. Поэтому парциальное давление воды по обе стороны стенки будет одинаковым. Но молекулы растворенных в воде солей не пропускаются такой мембраной и задерживаются внутри волокна (рис.7.32). Давление внутри волокна будет значительно выше, чем у чистой воды, поскольку, помимо молекул воды, это давление создают молекулы растворенных веществ. Разность давлений раствора внутри мембранны и растворителя (чистой воды) вне мембранны называется осмотическим давлением. Его величина в растительных волокнах достигает нескольких атмосфер, и за счет этого давления раствор может подняться к кронам самых высоких деревьев.

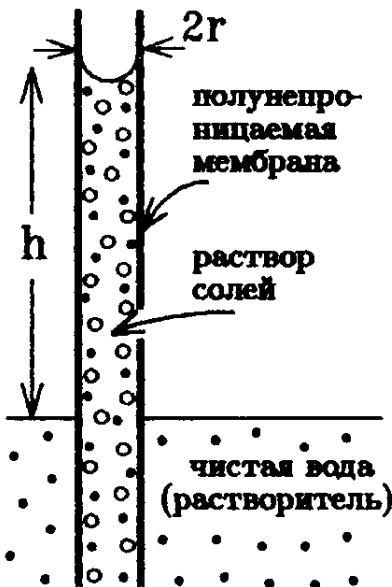


Рис.7.32

Глава 8.

Фазовые переходы

1 Виды фазовых переходов

Фазовым переходом называется процесс, при котором объем одной фазы растёт за счет уменьшения объема другой, т.е. одна фаза вещества теряет молекулы, которые переходят в другую фазу.

Превращение твердой фазы в жидкую называется плавлением (обратный процесс – отвердеванием или кристаллизацией); превращение жидкой фазы в газообразную называется испарением (обратный процесс – конденсацией); превращение твердой фазы в газообразную называется возгонкой (обратный процесс – сублимацией). Все перечисленные здесь процессы сопровождаются выделением (или поглощением) тепла, которое называется скрытой теплотой фазового перехода.

Переходы с выделением или поглощением скрытой теплоты называются фазовыми переходами первого рода. Температура системы при этом меняется скачком.

Замечание: существуют фазовые переходы, при которых тепло не выделяется и теплоемкость не меняется. Это — фазовые переходы второго рода. Примерами таких переходов будут: изменение типа кристаллической решетки твердого тела, переход металлов в сверхпроводящее состояние, превращение ферромагнетика в парамагнетик при нагревании и т.п. Температура, при которой происходят подобные фазовые переходы, называется температурой Кюри.



Рис.8.1

Фазовые переходы первого рода, такие как плавление, испарение или возгонка, происходят при постоянных давлениях p и температуре T .

На фазовой диаграмме $p - V$ им соответствуют горизонтальные участки изотерм (рис. 8.1; рис. 7.12). Известно, что при понижении

давления жидкость начинает кипеть при меньшей температуре. Например, уже на высоте 1 км температура кипения воды уменьшается на $\Delta t^\circ \approx 3^\circ\text{C}$.

Кипение (испарение) жидкости при уменьшении давления начинается в точке *C* (рис.8.1). Тепловая энергия, сообщаемая системе, расходуется на разрыв связей между молекулами, т.е. на превращение жидкости в газ (пар). Полностью в пар жидкость превратится в точке *D*. На горизонтальном участке *CD* система находится в двуфазном состоянии (жидкость + пар). Тепло, необходимое для превращения единицы массы жидкости в пар, называется удельной теплотой парообразования *q*.

Вопрос: что обжигает сильнее: кипяток или пар от кипящей воды?

Ответ: конечно, пар, так как при его конденсации должна выделяться вся скрытая теплота парообразования. Если подержать ладонь с температурой $t_L^\circ = 36,6^\circ\text{C}$ над кипящим чайником с температурой $t_K^\circ = 100^\circ\text{C}$ (для воды $q = 2250 \text{ кДж/кг}$, удельная теплоемкость $c = 4,18 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$), то из равенства

$$Q = cm_K(t_K^\circ - t_L^\circ) = qm_{\text{п}} + cm_{\text{п}}(t_K^\circ - t_L^\circ)$$

видно, что при попадании на ладонь $m_{\text{п}} = 1 \text{ г}$ пара выделяется такое же тепло, как при попадании $m_K = qm_{\text{п}}/(c(t_K^\circ - t_L^\circ)) = 9,5 \text{ г}$ кипятка!

Участок *AB* на рис.8.1 соответствует другому фазовому переходу — плавлению. На этом участке система также находится в двухфазном равновесном состоянии (твердая фаза + жидкость).

Можно изобразить изотерму (рис.8.1) на фазовой диаграмме $p - T$ (рис.8.2). На ней участки *C — D* и *A — B* превращаются в точки, лежащие на кривых $p = p(T)$ раздела двух фаз.

Замечание: на рис.8.2 и 8.1 изображены фазовые диаграммы нормальных веществ, у которых температура плавления увеличивается с ростом давления. Однако существуют аномальные вещества, для которых температура плавления уменьшается с ростом давления (рис.8.2). К таким веществам относится вода.

Пример: катание на коньках. Кромка лезвия конька создает очень большое дополнительное давление на микронеровности льда, достигающее величины $\Delta p \approx 400 \div 500 \text{ атмосфер}$ (рис.8.3). При таком давлении лед начинает плавиться при более низких, минусовых температурах, и образуется тонкий слой воды — "смазки", обеспечивающей скольжение

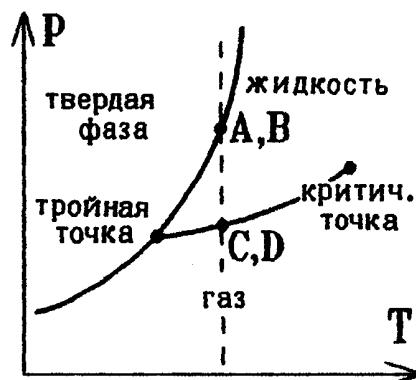


Рис.8.2

конька.

По этой причине нельзя кататься на коньках по замерзшим нормальным веществам – с ростом давления жидкую прослойку не образуется, и из-за большой силы трения конек не скользит (попробуйте прокатиться на коньках по твердой асфальтовой поверхности).

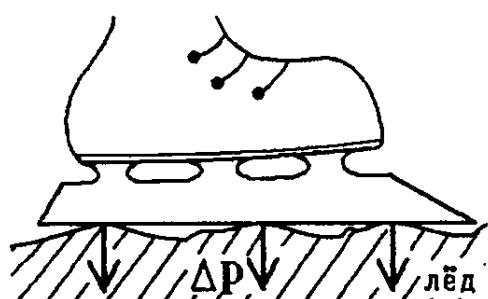


Рис.8.3

Заметим, что скольжения лыж добиваются другим способом – при трении лыжи о снег выделяется тепло, благодаря которому снег подтаивает и образуется тонкий слой "смазки" – воды. Для лучшего скольжения надо, чтобы это тепло не отводилось, поэтому лыжи делают из плохо проводящего тепло материала (дерево), а не из металла, как коньки.

Вопрос: всегда ли можно бороться с гололедицей, посыпая лёд на дороге песком?

Ответ: если минусовая температура не очень низка, то при надавливании на песчинки лёд под ними из-за дополнительного давления плавится, и песчинки вмерзают в лёд, создавая шероховатую поверхность. Но при большом морозе использовать песок бесполезно – точка плавления достигнута не будет, и песок будет скользить по льду вместе с подошвой обуви. То же самое касается специальных шин с шипами, используемых для автомобилей.

2 Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Определим вид кривых раздела фаз $p = p(T)$ (рис.6.2; 8.2). Для этого рассмотрим изотерму фазового перехода, например, участок CD на рис.8.1. В точке С вещество находилось в одном фазовом состоянии.

Объем v_1 , заполняемый единицей массы вещества в таком состоянии, называется его удельным объемом. По мере сообщения единице массы вещества удельной скрытой теплоты $Q_h = q$ оно изотермически превратится в точке D (рис.8.4) в другую фазу с удельным объемом v_2 . Затем адиабатически (процесс DE) охладим вещество до температуры $T - dT$, изотермически сожмём его при этой температуре (процесс ЕК) и адиабатически вернемся в исходное состояние С (процесс

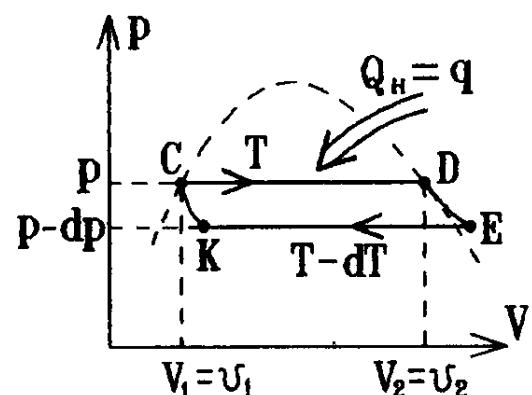


Рис.8.4

КС). Напомним, что фазовые переходы (CD и ЕК) происходят при неизменных давлениях p и $p - dp$.

Тем самым единица массы вещества совершила бесконечно малый цикл Карно, работа которого равна площади замкнутой фигуры на рис.8.4: $dA \sim (v_1 - v_2)dp$, а к.п.д.

$$\eta_K = \frac{\delta A}{Q_H} = \frac{dT}{T}, \quad \text{откуда} \quad \frac{(v_2 - v_1)dp}{q} = \frac{dT}{T}.$$

В результате приходим к уравнению Клапейрона – Клаузиуса (1834г.), позволяющему найти зависимость температуры T фазового перехода от давления p :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

Замечание: удельная теплота фазового перехода q зависит от температуры T . Так, температурная зависимость удельной теплоты парообразования воды показана на рис.8.5. Однако при малом интервале изменения температур можно считать, что $q \approx \text{const}$.

Из уравнения Клапейрона – Клаузиуса видно, что вода является аномальным веществом. Это связано с тем, что плотность льда ($\rho_L = 916 \text{ кг}/\text{м}^3$) меньше плотности воды ($\rho_W \approx 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$), и поэтому для процесса плавления льда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{\text{пл}}}{T(v_W - v_L)} = \frac{q_{\text{пл}}}{T(1/\rho_W - 1/\rho_L)} < 0.$$

Заметим, что аномальные свойства сохраняются и для жидкой фазы воды – её плотность при нагревании выше 0°C продолжает увеличиваться и достигает максимума $\rho_W = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ при $t^\circ = 4^\circ\text{C}$. В точке плавления, при $t^\circ = 0^\circ\text{C}$, плотность воды чуть меньше: $\rho_W = 999,8 \text{ кг}/\text{м}^3$. Различие очень небольшое, но существенное – более нагретая и тяжёлая вода опускается на дно, а холодная поднимается на поверхность. Поэтому лед образуется только на поверхности рек и озер, а так как теплопроводность льда мала, то он служит тепловой изоляцией между водой и холодным воздухом.

У дна водоёмов, куда опускается самая плотная вода, её температура даже зимой остается равной $+4^\circ\text{C}$.

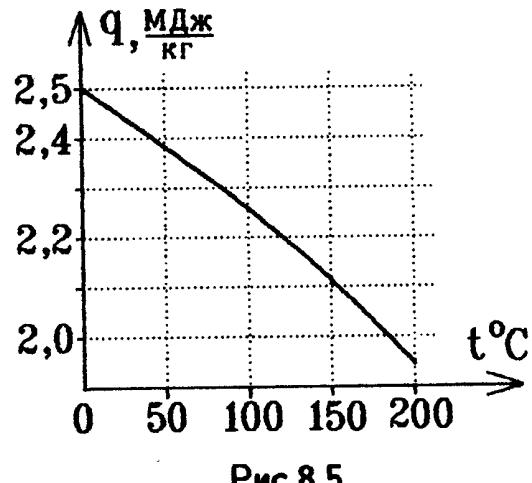


Рис.8.5

ab hoc
et
ab hac

Аномальные свойства воды обусловлены свойствами водородных связей между молекулами. Если бы вода была нормальным веществом, то температура ее плавления была бы равна -95°C , а температура кипения $+80^{\circ}\text{C}$. При этом практически вся существующая биосфера Земли исчезла бы.

3 Процессы испарения (конденсации)

Известно, что пар над жидкостью образуется при низких температурах, поэтому процесс испарения может происходить при температурах, значительно меньших температуры кипения жидкости.

Парадоксальность этого утверждения заключается в том, что процесс испарения (превращение жидкости в газ) должен начинаться только при температуре фазового перехода, т.е. при температуре кипения (горизонтальный участок CD изотермы на рис.8.1), и при этой температуре вся жидкость в процессе сообщения тепла должна превратиться в пар!

На самом деле никакого противоречия нет, так как фазовые диаграммы (рис.8.1 и рис.8.2) относятся к случаю однокомпонентной системы жидкость – пар. Если над поверхностью жидкости создать вакуум, то она мгновенно начнет испаряться до тех пор, пока не установится равновесие между жидкостью и образовавшимся паром: число молекул, отрывающихся от поверхности жидкости, будет равно числу молекул, возвращающихся в жидкость из пара (рис.8.6). Такой пар называется насыщенным.

Для равновесной системы процесс испарения (конденсации) описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса, связывающим давление $p_{\text{Н}}$ насыщенного пара с температурой системы:

$$\frac{dp_{\text{Н}}}{dT} = \frac{q}{T(v_{\text{пара}} - v_{\text{жидк}})}.$$

Учтём, что удельный объем жидкости много меньше удельного объема образующегося пара, который можно считать идеальным газом: $v_1 = 1/\rho_{\text{жидк}} \ll v_2 = 1/\rho_{\text{пара}}$.

Следовательно, для процессов испарения (кипения) или конденсации уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид:

$$\frac{dp_{\text{Н}}}{dT} = \frac{q\rho_{\text{Н}}}{T},$$

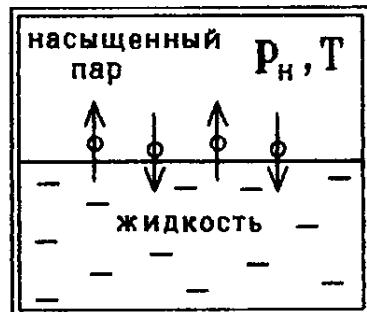


Рис.8.6

где p_n и ρ_n — давление и плотность насыщенного пара.

Из этого уравнения следует, что

пар будет существовать над жидкостью при любой ее температуре, вплоть до температуры замерзания. Давление (и плотность) пара уменьшаются при уменьшении температуры. Ниже температуры замерзания пар будет существовать над замерзшей твердой фазой (процесс возгонки).

Если при неизменной температуре изменять объём показанного на рис.8.6 сосуда, то часть вещества будет переходить из жидкого состояния в газообразное, или наоборот, но давление p_n насыщенного пара не изменится. Это соответствует горизонтальному участку АЕ изотермы на рис.7.13.

Если же увеличить температуру системы, изображённой на рис.8.6, то часть жидкости испаряется и устанавливается новое равновесное состояние с большим давлением p_n насыщенного пара. При уменьшении температуры часть пара конденсируется в жидкость, и его давление p_n уменьшается.

Рассмотрим теперь процесс испарения в воздушной среде, давление которой неизменно. Это — атмосферное давление, не зависящее от температуры нагреваемой жидкости.

Термодинамическая система воздух — жидкость многокомпонентна, а в такой системе условия равновесия фаз допускают co-существование жидкой и газообразной фаз при одном атмосферном давлении и разных температурах. В уравнение Клапейрона — Клаузиуса, описывающее процесс испарения жидкости в воздушной среде, входит парциальное давление насыщенного пара.

Если первоначально в воздухе отсутствуют пары жидкости, например, воды, то жидкость будет вести себя в воздушной атмосфере так же, как и в вакууме, т.е. начнёт испаряться до тех пор, пока её пар не станет насыщенным. При комнатной температуре +20 °С парциальное давление насыщенного водяного пара в воздухе мало: $p_n = 0,023$ атм.

По мере увеличения температуры это давление (т.е. доля молекул H_2O в окружающей жидкостью воздухе) растёт (рис.8.7) и, согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса, при температуре +100 °С достигает атмосферного давления $p_n = 1$ атм. Газообразная фаза вблизи от поверхности воды состоит при этом из молекул водяного пара.



Рис.8.7

Если сосуд с нагреваемой жидкостью сообщается с атмосферой, то в момент, когда давление её насыщенного пара сравняется с атмосферным, начинается процесс бурного испарения жидкости, который называют кипением. Так как давление пара при дальнейшем нагревании остается равным атмосферному и увеличиться не может, то не может возрасти и температура кипящей жидкости.

Именно эту температуру, выше которой жидккая фаза существовать не может (рис.8.7), называют температурой кипения.

Вопрос: смогут ли альпинисты сварить суп на высоте 7000 м над уровнем моря?

Ответ: нет. На уровне моря, где давление $P_0 = 1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$, вода закипает при температуре $T_0 = 373 \text{ К}$. На высоте $h = 3 \text{ км}$ давление воздуха определяется барометрической формулой: $p = p_0 \cdot e^{-h/8}$, где h выражено в километрах.

Подставляя плотность пара $\rho_{\text{н}} = p\mu_{\text{пара}}/(RT)$ и $q = 2250 \text{ кДж/кг}$ в уравнение Клапейрона – Клаузиуса и интегрируя это уравнение, находим

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{q\mu_{\text{пара}}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}, \text{ откуда } T = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{R}{q\mu_{\text{пара}}} \ln \frac{p}{p_0} \right)^{-1} = 350 \text{ К},$$

т.е. на высоте $h = 7 \text{ км}$ вода будет кипеть при температуре 77°C ! При такой температуре невозможно сварить мясо или заварить чай.

Однако альпинисты не останутся голодными, если возьмут с собой кастрюлю–скороварку. Её клапан начинает пропускать пар, когда давление внутри достигнет величины $p \approx 1,4 \text{ атм}$. При таком давлении температура кипения воды равна 108°C , что и позволяет варить продукты очень быстро.

Нагревая воду в закрытом сосуде (с предохранительным клапаном!), можно добиться высокой температуры кипения. Так, при давлении $p_{\text{н}} = 2 \text{ атм}$ вода будет кипеть уже при температуре $+212^\circ\text{C}$.

Но при открывании крышки сосуда (скороварки) следует быть осторожным: резкое падение давления до $p_0 = 1 \text{ атм}$ и ниже приводит к тому, что жидкость оказывается сильно перегретой и вскипает во всём объёме, а содержимое скороварки разлетается из-за взрывного испарения.

Заметим, что процесс испарения жидкости при низких температурах ничем не отличается от процесса испарения при температуре кипения, только происходит медленнее.

В очень узком слое вблизи поверхности жидкости давление пара

практически равно давлению p_h насыщенного пара (установление локального равновесия), и поэтому к процессу испарения или кипения жидкости можно применять полученное выше уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Но вдали от жидкости концентрация молекул пара мала, и парциальное давление p_p пара меньше величины p_h (рис.8.8). Такой пар называется ненасыщенным.

Чтобы описать содержание пара в воздушной атмосфере, вводят понятие относительной влажности атмосферы – это отношение упругости (парциального давления) p_p водяного пара к упругости p_h насыщенного водяного пара при данной температуре, т.е. величина

$$f = (p_p/p_h) \cdot 100\%.$$

Абсолютной влажностью атмосферы называется плотность ρ_p водяного пара в ней.

Как видно из рис.8.8, система, изображённая на нём, неравновесна. В ней возникают потоки молекул пара, и объём жидкости уменьшается до тех пор, пока во всех точках не установится равновесие (пар всюду станет насыщенным), либо до полного испарения жидкости.

Пример: невозможно поднять температуру жидкости и окружающих её тел выше температуры кипения жидкости. Температуру и давление пара над кипящей жидкостью также увеличить нельзя. Это свойство называется абляцией.

Спускаемые на Землю космические аппараты покрывают специальным абляционным слоем из вещества с относительно невысокой температурой кипения T_k . Эти аппараты движутся с такой же скоростью, как и метеориты (рис.8.9), и при входе в атмосферу Земли должны разрушаться и сгорать. Но на спускаемом аппарате кипит и испаряется абляционный слой, и до тех пор, пока он полностью не испарится, температура внешней поверхности аппарата не превысит T_k . По той же причине можно поставить чайник с водой на плиту с любой, как угодно высокой температурой (рис.5.12). Пока вода не выкипит, температура чайника практически равна температуре воды.

До сих пор мы рассматривали испарение молекул с плоской поверхности жидкости. Если учсть искривление этой поверхности, то

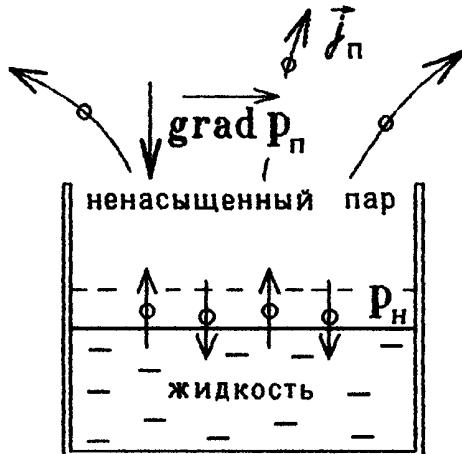


Рис.8.8

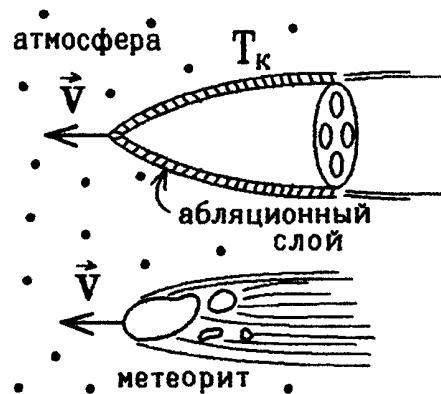


Рис.8.9

из рис.8.10 видно, что результирующая межмолекулярных сил $\vec{F}_{\text{рез}}$, стремящаяся втянуть молекулу вглубь жидкости, должна быть больше для молекулы А, находящейся на выпуклой поверхности, чем для молекулы В во впадине.

Поэтому молекуле В легче оторваться от жидкости, чем молекуле А. Жидкость сильнее испаряется в тех точках, где ее поверхность вогнута, и слабее в тех точках, где поверхность выпукла.

Действительно, рассмотрим равновесную систему, изображенную на рис.8.11.

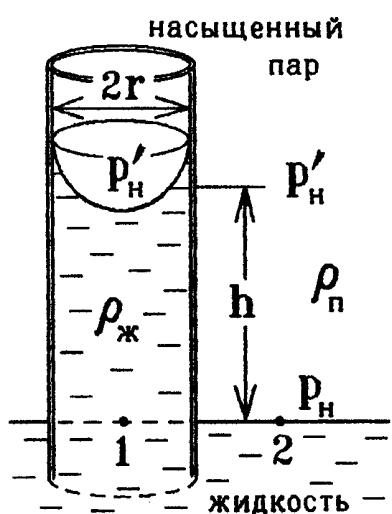


Рис.8.11

Жидкость поднимается по опущенному в нее капилляру со смачиваемыми стенками на высоту h . На этой высоте, т.е. вблизи вогнутой поверхности жидкости, парциальное давление p_{H}' насыщенного пара меньше его парциального давления p_{H} вблизи плоской поверхности жидкости (в точках 2 и 1). Вне капилляра разность парциальных давлений определяется статическим давлением столба насыщенного пара с плотностью $\rho_{\text{п}}$, а внутри капилляра – давлением столба жидкости с плотностью $\rho_{\text{ж}}$ и лапласовским давлением, которое на величину $\Delta p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2)$ уменьшает давление под вогнутой поверхностью жидкости: $\Delta p_{\text{H}} \equiv p_{\text{H}} - p_{\text{H}}' = \rho_{\text{п}}gh = \rho_{\text{ж}}gh - \sigma(1/R_1 + 1/R_2)$, откуда $h = \frac{\sigma}{(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})g} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

и

$$\Delta p_{\text{H}} = \frac{\sigma \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности жидкости. Эту формулу установил Уильям Томсон (Кельвин).

Вблизи вогнутой поверхности жидкости давление насыщенного пара уменьшается, а вблизи выпуклой поверхности жидкости возрастает на величину Δp_{H} . Например, если в атмосфере парциальное давление насыщенного водяного пара с плотностью $\rho_{\text{п}}$ равно p_{H} , то вблизи водяной капельки радиуса r оно увеличивается до значения $p_{\text{H}} + 2\sigma\rho_{\text{п}}/(r(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}))$.

Вопрос: согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса, температура

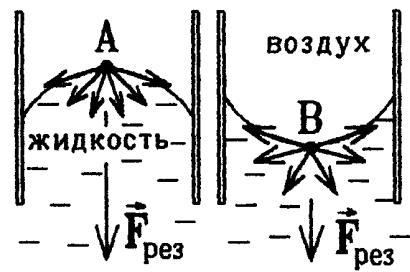


Рис.8.10

кипения воды увеличивается с ростом давления. Поэтому вода в чайнике должна закипеть вблизи поверхности (на дне давление больше на величину $\rho_{ж}gh$). Почему же пузырьки пара образуются вблизи дна чайника (рис.8.12) ?

Чтобы ответить на этот вопрос, учтем, что при температуре кипения жидкости давление образующегося пара $p_п$ равно давлению жидкости $p_ж$.



Рис.8.13

Но внутри возникающего пузырька пара, окружённого вогнутой поверхностью жидкости (рис.8.13), давление насыщенного пара меньше на величину Δp_n . Таким образом, пар внутри пузырька будет пересыщенным, так как его давление $p_п = p_ж$ больше, чем давление насыщенного пара $p_ж - \Delta p_n$.

Эта система неравновесна: в жидкость возвращается больше молекул, чем из нее испаряется. При малом радиусе r пузырька Δp_n велико, и возникающий пузырек пара немедленно исчезает, конденсируясь обратно в жидкость. Вода не хочет закипать.

При атмосферном давлении она остается жидкостью при температуре выше температуры кипения ! Такая жидкость называется перегретой (участок АВ на рис.7.12). Дистиллированную воду в открытом сосуде с очень гладкими стенками можно при давлении 1 атм нагреть до +200 °С.

Однако вблизи плоской поверхности перегретой жидкости вместе с температурой T должно расти и давление p_n насыщенного пара, а вместе с ним растет давление $p_n - \Delta p_n = p_n - 2\sigma\rho_p/(r(\rho_ж - \rho_п))$ насыщенного пара внутри пузырька. Как только это давление превысит давление жидкости $p_ж \approx 1$ атм, пар с давлением $p_п = p_ж$ внутри пузырька станет ненасыщенным, жидкость будет продолжать испаряться, а пузырек пара расти.

Чтобы в закипающей жидкости образовались и начали расти пузырьки пара, они должны иметь конечный размер

$$r > r_n = \frac{2\sigma\rho_p}{(p_n - p_ж)(\rho_ж - \rho_п)},$$

где величина p_n определяется уравнением Клапейрона – Клаузиса. Такие пузырьки возникают вокруг центров парообразования, т.е. песчинок, неровностей дна и стенок, любых частиц примеси с размером r_n .

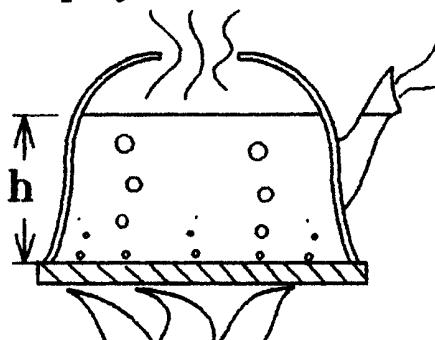


Рис.8.12

Размер этих посторонних частиц мал. Перегрев жидкости обычно также незначителен – при размерах центров парообразования $r_p \approx \approx 1 \text{ мкм}$ вода вокруг них начнет кипеть при нагревании до $100,5^\circ\text{C}$. Так как чайник нагревается через дно (рис.8.12), то перегрев воды начинается вблизи микронеровностей дна и осажденных на дно частиц, где и возникают пузырьки пара.

Если в нагретую до температуры кипения жидкость высыпать мелко истолченный порошок (например, соль), то жидкость начнет бурно вскипать вблизи частиц порошка, т.е. во всем объеме.

Отрываясь, микропузырьки пара поднимаются вверх и попадают в выпадающие слои жидкости с меньшей температурой. Давление насыщенного пара опять становится меньше, чем давление жидкости, пар конденсируется, и пузырьки исчезают. При схлопывании пузырьков возникают колебания частиц жидкости, которые порождают звуковые волны. Закипающий чайник начинает шуметь, причем шум возникает задолго до начала кипения.

Теперь рассмотрим свойства пара, содержащегося в воздухе.

Влажный воздух легче сухого (сравните молярную массу сухого воздуха $\mu_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}$ и водяного пара $\mu_{\text{пара}} = 18 \text{ г/моль}$). Поэтому образующийся при испарении водяной пар все время поднимается в верхние слои атмосферы (рис.2.9) и в реальных условиях будет ненасыщенным даже над водоёмами. Относительная влажность воздуха обычно меньше 100%.

При уменьшении температуры T будет уменьшаться давление p_n насыщенного пара, и при некоторой температуре T_p , которая называется точкой росы, это давление сравнивается с парциальным давлением пара, находящегося в атмосфере. В точке росы пар становится насыщенным и при температуре ниже T_p конденсируется в капли воды.

Однако вблизи выпуклой поверхности крохотной капли (рис.8.14) давление насыщенного пара должно возрасти до величины $p_n + \Delta p_n$. Пар с давлением $p_p = p_n(T_p)$, который в точке росы был насыщенным вблизи плоской поверхности жидкости, является ненасыщенным вблизи капли, и капля немедленно испарится. Пар будет охлаждаться ниже точки росы, не конденсируясь в жидкость, т.е. будет переохлажденным (участок DE на рис.7.12).

При переохлаждении пара ($T < T_p$) давление p_n еще уменьшится. Если в воздухе имеются центры конденсации (пылинки, частич-



Рис.8.14

ки сажи, бактерии, электрически заряженные ионы и т.п.), то вокруг них могут образоваться капли с таким конечным радиусом r , вблизи которых давление насыщенного пара при температуре T , т.е. $p_n(T) + 2\sigma\rho_p/(r(\rho_j - \rho_p))$ станет меньше действительного давления пара $p_p = p_n(T_p)$. Такой пар будет пересыщенным и начнет конденсироваться, образуя туман (дым, облака).

Для начала конденсации пара необходимо присутствие в воздухе центров конденсации.

Опускаясь вниз, капельки тумана попадают в более нагретые слои воздуха, испаряются, и пар снова поднимается вверх. Поэтому облака (крошечные капельки воды и кристаллики льда) висят на большой высоте, и только сливаясь вместе и не успевая испариться, попадают на землю в виде дождя.

Пример: инверсионные следы, остающиеся за самолетами, летящими в безоблачном небе (рис.8.15). За самолетом образуется участок с низким давлением, который быстро (адиабатически расширяясь) заполняет окружающий воздух. При этом он охлаждается ниже точки росы, и содержащийся в нём пар конденсируется на вылетающих частичках сгоревшего топлива. Так как процесс образования капелек занимает конечное время, то туман возникает на некотором удалении от летящего самолета (рис.8.15). Аналогичный след (облачко тумана) образуется над открытой бутылкой шампанского – сжатый газ, расширяясь, охлаждается, и влага в нём конденсируется в капельки.



Рис.8.15

На этом же принципе основано действие камеры Вильсона – детектора микрочастиц, созданного Чарльзом Т. Р. Вильсоном (Нобелевская премия 1927 г.). При быстром, адиабатическом, расширении пара, находящегося в камере (обычно это смесь паров воды и спирта) происходит его пересыщение. Если в этот момент через камеру пролетает заряженная частица, то на образуемых ею ионах пара возникают капельки жидкости. Эти капельки вырастают до таких размеров, что при интенсивном освещении их можно фотографировать, т.е. наблюдать траектории частиц. С помощью камеры Вильсона были сделаны фундаментальные открытия в физике ядра и элементарных частиц.

Однако, в пятидесятых годах камеру Вильсона вытеснила пузырьковая камера (Дональд А. Глезер, Нобелевская премия 1960 г.), оказавшаяся более эффективной при исследованиях частиц высоких энергий. Быстрая заряженная частица, пролетая через перегретую жидкость, образует на своём пути центры кипения – зародыши пузырьков пара. Если размер зародыша больше некоторого критического, то, как уже

говорилось, он будет расти за счёт испарения жидкости внутрь его; в результате вдоль траектории частицы возникает след из пузырьков пара, который можно сфотографировать.

Замечание: напомним, что процессы испарения и конденсации сопровождаются поглощением или выделением большой скрытой теплоты парообразования. Так, при высокой температуре окружающего воздуха на коже немедленно выступает влага, которая при испарении забирает значительное количество тепла и охлаждает организм. В очень жарком, но сухом воздухе испарение идет легко. Но если влажность воздуха велика (водяной пар в нем близок к насыщенному), то испарение сменяется конденсацией водяного пара на более прохладной коже с выделением скрытого тепла. Организм перегревается. Поэтому жаркий влажный климат (парная баня) трудно переносим.

В качестве примера использования скрытой теплоты парообразования можно рассмотреть систему парового отопления, предложенную Кином (1918 г.). Радиатор в ней соединен с источником тепла единственной трубой (рис.8.16), по которой поступает нагретый пар. Конденсируясь, он отдает тепло, а образовавшаяся вода стекает по той же трубе в нагреватель, где снова превращается в пар.

Наконец, заметим, что фазовый переход из жидкого в твердое состояние также затруднен. Если жидкость однородна и не имеет примесей, а понижение температуры происходит медленно, то кристаллизация не происходит даже при температурах, меньших температуры плавления. Такая жидкость называется переохлажденной. Например, дистилированная вода может оставаться жидкостью при охлаждении до температуры -40°C .

Процесс кристаллизации (отвердевания) начинается обычно на центрах кристаллизации, аналогичных центрам конденсации.

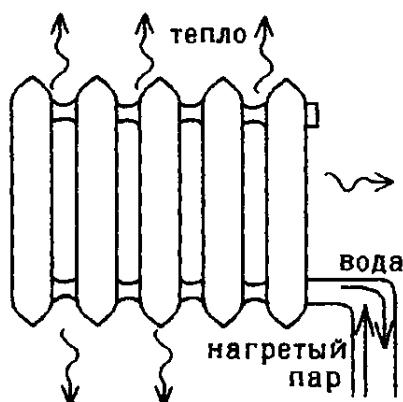


Рис.8.16

Предметный указатель

- Абляция** 128
Агрегатное состояние вещества 87
 — **жидкое** 106
 — **твердое** 105
Адиабатная стенка 62
Аморфные твердые тела 107
Аномальные вещества 122
Барометрическая формула 66
Ближний порядок молекул
 среды 106
 — **дальний порядок** 106
Броуновское движение молекул 82
Вечный двигатель
 — **первого рода** 24
 — **второго рода** 25
Вириальные коэффициенты 107
Влажность атмосферы
 — **абсолютная** 128
 — **относительная** 128
Внутренняя энергия
 — **идеального газа** 15, 17, 64
 — **реального газа** 111
Возгонка 121, 126
Время релаксации 8, 94 95
Второе начало термодинамики 24, 40
 — **дифференциальная формулировка** 98
 — **формулировка Кельвина** 24
 — **формулировка Клаузиуса** 27
 — **формулировка Карно или вторая теорема Карно** 30
Газ
 — **идеальный** 12
 — **реальный** 107
Газовая постоянная
 — **индивидуальная** 107
 — **универсальная** 12
Двухфазная система 108, 122
Диаграмма состояний 8
Динамическая вязкость среды 79
Диссоциация молекул 103
Дифференциальная форма 13
Жидкость
 — **перегретая** 109, 130
 — **переохлажденная** 133
Закон
 — **Ома в локальной форме** 96
 — **Паскаля** 11, 62
 — **Фика** 92
 — **для взаимной диффузии** 93
 — **Фурье** 76
Испарение 121, 125
Капиллярные явления 118
Кипение жидкости 127
Компонента 88
Кондиционер 31
Конвекционный поток 77, 93
Конденсация 121, 125
Концентрация молекул 13
Коэффициент
 — **взаимной диффузии** 93
 — **диффузии** 92
 — **линейного теплового расширения** 106
 — **Пельтье** 101
 — **поверхностного натяжения** 114, 115
 — **преобразования холодильника** 31
 — **самодиффузии** 92
 — **теплопроводности** 76
Коэффициенты Онсагера 96
К.П.Д. циклических процессов
 (тепловых машин) 27
 — **цикла Карно** 29
Краевой угол 117

-
- Кристаллическая решетка 102
 Критерий Рейнольдса 80
 Критическая изотерма реального газа 109
 Критическая опалесценция 110
 Критическая точка 109, 110
 Ламинарное течение 79
 Локально равновесные процессы 98
 Мениск 117
 Метастабильное состояние 109
 Микросостояние системы 35
 Молекула
 — неполярная 102
 — полярная 103
 Молекулярные кристаллы 105
 Негэнтропия 47
 Неравенство Клаузиуса 23
 — для тепловых машин 29
 Нормальные вещества 122
 Нулевое начало термодинамики 11
 Обобщенные силы 96
 Осмотическое давление 120
 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа 63
 Отвердевание (кристаллизация) 121
 Отрицательные температуры 45
 Пар
 — насыщенный 125
 — ненасыщенный 128
 — переохлажденный 109, 131
 — пересыщенный 130
 Парадокс Гиббса 95
 Параметры
 — микроскопические 7
 — термодинамические 7
 Первое начало термодинамики 16
 Плавление 121
 Плотность потока 74
 — импульса в газах 79
 — молекул 92
 — тепла 76
 — энтропии 98
 Поверхностно активные вещества 116
 Показатель адиабаты 20, 64
 Постоянная Больцмана 12
 Постулат равновероятности микросостояний 36
 Поток величины 74
 Правило
 — Дюлонга-Пти 66
 — фаз Гиббса 91
 Принцип детального равновесия 57
 Производство энтропии 98
 Процесс
 — адиабатический 20, 23
 — изобарический 18
 — изотермический 17
 — изохорический 18
 — обратимый (необратимый) 9
 — политропический 17
 — равновесный (квазистатический) 9
 — циклический 14
 Пузырьковая камера 132
 Работа газа 13, 14
 Равновесная атмосфера 68
 Распределение
 — биномиальное 37
 — Больцмана 69
 — Гаусса 52
 — Максвелла
 — по величинам скоростей молекул 56
 — по проекциям скоростей молекул 55
 — Максвелла-Больцмана 70

- Рассеяние пучка молекул 73
 — в газе 75
- Самодиффузия 93
- Свободная энергия
 (функция Гельмгольца) 85
- Свободная поверхностная энергия жидкости 114
- Связанная энергия 87
- Связь
 — водородная 103
 — ионная 103
 — ковалентная 102
 — металлическая 102
- Сила
 — Ван-дер-Ваальса 104
 — вязкого трения 79
 — обменного взаимодействия 102
 — сопротивления среды 80
 — Стокса 80
- Скорость молекул газа
 — наиболее вероятная 58
 — средняя 59
 — средняя квадратичная 59
 — средняя относительная скорость 72
- Скрытая теплота
 — образования поверхности жидкости 117
 — фазового перехода 121
- Смачивание и несмачивание 117
- Смещение броуновской частицы 83
- Соотношения
 — взаимности Оисагера 8
 — Максвелла 86
- Способ описания
 — молекулярно-кинетический 7
 — термодинамический 7
- Среднее значение
 — дискретно распределенной величины 50
 — непрерывно распределенной величины 51
- Средняя длина свободного пробега молекул газа 72, 73
 — вдоль заданного направления 75
- Стационарные необратимые процессы 99
- Степени свободы молекул
 — поступательные 63
 — вращательные 63
 — колебательные 65, 102
- Стратосфера 69
- Сублимация 121
- Температура
 — инверсии 113
 — кипения 127
 — Кюри 121
- Температурные шкалы 10
- Теорема
 — Карно 29
 — Пригожина 99
- Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы 64
- Тепловая машина 26
- Тепловая смерть Вселенной 41
- Тепловой насос 31
- Теплоемкость 16
 — молярная 16
 — C_p 20, 64
 — C_v 64
- Термодинамическая вероятность 36
- Термодинамическая система 7
 — многокомпонентная 91
 — неравновесная 7
 — однокомпонентная 91, 125
 — равновесная 7
 — релаксация 8
 — с переменным числом частиц 88

-
- | | |
|--|---|
| <p>Термодинамические потенциалы 85</p> <p>Термодинамический потенциал Гиббса 85</p> <p>Термодиффузия 97</p> <p>Термос (сосуд Дьюара) 77</p> <p>Термоэлектрические явления 97, 99</p> <p>Термоэлектродвижущая сила 101</p> <p>Точка росы 131</p> <p>Третье начало термодинамики (теорема Нернста) 44</p> <p>Тройная точка 91</p> <p>Турбулентное течение 80</p> <p>Удельная</p> <ul style="list-style-type: none"> — проводимость среды 96 — теплота парообразования 122 — термо-э.д.с. 101 <p>Удельный объем вещества 123</p> <p>Уравнение</p> <ul style="list-style-type: none"> — Ван-дер-Ваальса 107 — диффузии 94 — Гиббса 88 — Гиббса-Дюгема 90 — Клапейрона-Клаузиуса 124 — Майера (связь C_p и C_v) 20 — Пуассона 20 <p>Уравнение состояния</p> <ul style="list-style-type: none"> — идеального газа 12, 62 — термодинамической системы 12 <p>Условие нормировки функции распределения 51</p> <p>Фаза 87</p> <p>Фазовый переход 121</p> <ul style="list-style-type: none"> — первого рода 121 — второго рода 121 <p>Флуктуации 39</p> <p>Форвакуум (сильно разреженный газ) 76</p> | <p>Формула</p> <ul style="list-style-type: none"> — Больцмана для энтропии 40 — Лапласа 118 — Ленарда – Джонса 105 — Онсагера для потоков 96, 101 — Пуазейля 82 — Стокса 80 — Томсона 129 — Шеннона 49 — Эйнштейна для броуновского движения 84 <p>Функция распределения 50</p> <p>Функция состояния системы 15</p> <p>Химический потенциал 89</p> <p>Холодильник 31, 27</p> <p>Центры</p> <ul style="list-style-type: none"> — конденсации 131 — кристаллизации 133 — парообразования 130 <p>Цикл Карно 28</p> <p>Частота соударений молекул</p> <ul style="list-style-type: none"> — между собой 73 — со стенкой 61 <p>Число Рейнольдса 80</p> <p>Шкалы температур 7</p> <p>Электрохимический потенциал 100</p> <p>Энтальпия 85</p> <p>Энтропийные силы 34</p> <p>Энтропия (термодинамическое определение) 22</p> <p>Эффект</p> <ul style="list-style-type: none"> — Бенара 42 — Джоуля-Томсона 111, 112 <p>Эффективное сечение взаимодействия молекул 72</p> <p>Эффективный диаметр молекулы 71</p> |
|--|---|

Литература

- [1] Матвеев А.Н. Молекулярная физика.-2-е изд.- М.: Высшая школа, 1987.- 360 с.
- [2] Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика.- 2-е изд.- М.: Наука, 1979.- 552 с.
- [3] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. - М.: ИЛ, 1955.- 480 с.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика.- 4-е изд. - М.: Наука, 1988.- 736 с.
- [5] Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. - М.: Наука, 1964.- 344 с.
- [6] Савельев И.В. Курс физики.Т.1: Механика. Молекулярная физика. - М.: Наука, 1989.- 352 с.
- [7] Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных.- 2-е изд.- М.: ФМ, 1962.- 247 с.
- [8] Jeans J.H. The Dynamical Theory of Gases.- 3-d ed. - Cambridge University Press, 1921.- 442 p.
- [9] Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Задачи и упражнения с ответами и решениями.- М.: Мир, 1969. - 624 с.
- [10] Кубо Р. Термодинамика.- М.: Мир, 1970.- 304 с.
- [11] Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М.: Наука, 1968.- 720 с.

Колмаков Юрий Николаевич

Пекар Юрий Александрович

Лежнева Лидия Сергеевна

ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

**Редактор Э.А.Есаян
Свод.тем.пл.№6**

Подписано в печать . Формат бумаги 60 × 841/16 . Бумага типограф.№2. Офсетная печать. Усл.печ.л. 6,7. Усл. кр.-отт. 6,7. Уч.-изд.л. 6,0.
Тираж экз. Заказ .

Тульский государственный университет. 300600, Тула, просп. Ленина, 92.
Подразделение оперативной полиграфии Тульского государственного университета. 300600 Тула, ул.Болдина, 151.