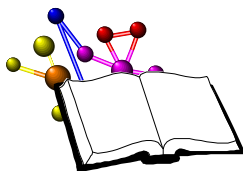


ЕЛАБУЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ф.М.САБИРОВА

ЛЕКЦИИ
ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА.
ТЕРМОДИНАМИКА.



Елабуга

2005

Печатается по решению Ученого совета Елабужского государственного педагогического университета.

Кафедра общей физики

Рецензенты:

зав.кафедрой общей физики, канд. физ.-мат. наук, доцент ЕГПИ

Насыбуллин Р.А.,

профессор НГПИ, доктор физ.-мат. наук

Габбасов Н.С.

Сабирова Ф.М. Лекции по курсу общей физики. Молекулярная физика. Термодинамика./ Учебно-методическое пособие для студентов физико-математического факультета педвуза. Елабуга: изд-во Елабужского пед. ун-та, 2005.— 79 с.

Пособие предназначено для организации самостоятельной и аудиторной работы на лекционных и семинарских занятиях по курсу общей физики со студентами физико-математического факультета педагогического института. Материал распределен по темам, изучаемым в данном разделе курса общей физики: *основы молекулярно-кинетической теории газов; явления переноса в газах; первое начало термодинамики, второе начало термодинамики; реальные газы; жидкости; твердые тела*. Пособие может быть рекомендовано и школьным учителям физики, работающим с выпускниками, готовящимися к поступлению в вуз, так как названный раздел курса общей физики содержится в программах вступительных экзаменов по физике.

ВВЕДЕНИЕ

1. Статистический и термодинамический методы исследования вещества.

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул. Примером макроскопических систем могут служить газы, жидкости, твердые тела, плазма. Размеры атомов или молекул по сравнению с размерами макросистем очень малы. Они изменяются в диапазоне от 10^{-10} м (размер атома водорода) до 10^{-7} м (размер молекулы белка вируса). Органы чувств человека не позволяют различать размеры, форму, энергию и импульс отдельных молекул. Однако ряд экспериментов косвенно, а в отдельных случаях прямо позволяет это сделать. К *прямым методам наблюдения* молекул относятся методы современной микроскопии: электронной, ионной, голографической. *Косвенные методы наблюдения*: броуновское движение, давление газа на стенки сосудов, диффузия газов и жидкостей, вязкое трение и др. Все эти явления могут быть объяснены, если считать, что вещества: а) состоят из атомов и молекул, б) находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения и в) между ними действуют силы взаимодействия – притяжения и отталкивания.

Для исследования макроскопических процессов применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: *статистический (молекулярно-кинетический)* и *термодинамический*. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй – термодинамики.

Молекулярная физика – раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении и взаимодействующих между собой по определенным законам. Здесь макроскопические свойства тел рассматриваются как проявление суммарного действия молекул. При этом в теории пользуются *статистическими* методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь такими средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Отсюда другое ее название - *статистическая физика*.

Термодинамика – раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика не рассматривает микропроцессы, которые лежат в основе этих превращений. Этим *термодинамический*, или феноменологический, метод отличается от статистического.

Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика взаимно дополняют друг друга, образуя единое целое, но отличаясь различными метода-

ми исследования. Оба метода должны давать одинаковые результаты относительно свойств и состояния вещества в аналогичных условиях и, следовательно, между параметрами вещества, описывающими его состояние в молекулярно-кинетической теории и в термодинамике, должна существовать закономерная взаимосвязь.

Основными параметрами вещества в молекулярно-кинетической теории (МКТ) являются параметры, относящиеся к микрочастице, в частности, масса микрочастиц – атомов, молекул, их размер, скорости их движения и характер взаимодействия, а также количество частиц в веществе или количество частиц в единице объема вещества (концентрация).

Основными термодинамическими (ТД) параметрами вещества являются температура, давление, масса вещества, объем, внутренняя энергия и ряд других.

Тема 1.

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

2. Идеальный газ. Параметры состояния идеального газа.

Примером простейшей системы, изучаемой в молекулярной физике, является *газ*. Согласно статистическому подходу газы рассматриваются как системы, состоящие из очень большого числа частиц (до 10^{26} м^{-3}), находящихся в постоянном беспорядочном движении. В молекулярно-кинетической теории пользуются *моделью идеального газа*, согласно которой считают, что:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Оценим расстояния между молекулами в газе. При нормальных условиях (н.у.) число молекул в единице объема: $n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Тогда средний объем, приходящийся на одну молекулу:

$$V \sim (2,7 \cdot 10^{25})^{-1} = 10^{-24} / 27 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Среднее расстояние между молекулами: $l \sim \sqrt[3]{V}; l \sim \frac{1}{3} \cdot 10^{-8} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

Средний диаметр молекулы: $d \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Собственные размеры молекулы малы по сравнению с расстоянием между ними (в 10 раз). Следовательно, частицы (молекулы) настолько малы, что их можно уподобить материальным точкам.

В газе молекулы большую часть времени находятся так далеко друг от друга, что силы взаимодействия между ними практически равны нулю.

Можно считать, что *кинетическая энергия молекул газа много больше потенциальной, поэтому последней можно пренебречь.*

Однако в моменты кратковременного взаимодействия (*столкновения*) силы взаимодействия могут быть значительными, что приводит к обмену энергией и импульсом между молекулами. Столкновения служат тем механизмом, с помощью которого макросистема может переходить из одного доступного ей при данных условиях энергетического состояния в другое. Скорости частиц как по модулю, так и по направлению могут быть любыми, изменение их происходит непрерывно.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным (например, кислород, водород, азот, углекислый газ, пары воды, гелий), а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу.

Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом и т.д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния.

Температура – один из параметров, определяющих тепловое состояние системы. На практике пользуются температурной шкалой, в которой температура выражается в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) или Кельвина (K).

Давление в системе СИ измеряется в Па (паскаль): $1\text{Н}/\text{м}^2=1\text{ Па}$.

3. Основное уравнение кинетической теории газов.

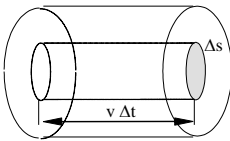


Рис.3.1.

Основным уравнением кинетической теории газов называется соотношение, связывающее давление (величину, измеряемую на опыте) со скоростью или кинетической энергией молекулы газа.

Рассмотрим одноатомный идеальный газ. Предположим, что молекулы газа движутся хаотически, число взаимных столкновений между молекулами газа очень мало по сравнению с числом ударов о стенки сосуда, а соударения молекул со стенками сосуда абсолютно упругие. Выделим на стенке сосуда элементарную площадку Δs (см. рис.3.1) и вычислим давление, оказываемое на эту площадку. При каждом соударении, молекула, движущаяся перпендикулярно площадке, передает ей импульс $m_0 v - (-m_0 v) = 2 m_0 v$, где m_0 – масса молекулы, v – ее скорость. За время Δt площадки Δs достигнут только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием Δs и высотой $v \Delta t$. Число этих молекул равно $n \Delta s v \Delta t$,

где n – концентрация молекул. Но необходимо учитывать, что реально молекулы движутся к площадке под разными углами и имеют различные скорости.

Для упрощения расчетов хаотическое движение молекул заменяют движением вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется $1/3$ молекул, причем половина из них ($1/6$) движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в противоположную. Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении, о площадку Δs будет: $\frac{1}{6} n \Delta s v \Delta t$.

При столкновении с площадкой эти молекулы передадут ей импульс:

$$\Delta P = 2m_0 v \cdot \frac{1}{6} n \Delta s v \Delta t = \frac{1}{3} m_0 v^2 n \Delta s \Delta t.$$

Тогда давление газа на стенку сосуда: $p = \frac{F}{\Delta s} = \frac{\Delta P}{\Delta s \Delta t} = \frac{1}{3} m_0 v^2 n$ (1)

Если газ в объеме V содержит N молекул, движущихся со скоростями v_1, v_2, \dots , то учитывают среднюю квадратичную скорость:

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad (2)$$

характеризующую всю совокупность молекул газа. Уравнение (1) с учетом

(2) примет вид $\delta = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}$. (3)

Данное выражение называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Это уравнение как раз и устанавливает связь между давлением и скоростью, вернее среднеквадратичной скоростью.

Введем среднюю кинетическую энергию хаотического поступательного движения одной молекулы $\bar{\mathcal{E}} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$. Тогда основное уравнение

запишется как: $\delta = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$ или $\delta = \frac{2}{3} n \bar{\mathcal{E}}$

В данном уравнении давление связано со средней энергией поступательного движения молекул. *Давление газа численно равно $2/3$ средней кинетической энергии поступательного движения молекул, содержащихся в единице объема.*

4. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул. Закон Дальтона.

При переходе к равновесию от одной части газа к другой передается энергия. Выравнивается не энергия всего газа как целого, а средняя кинетическая энергия молекул.

тическая энергия, отнесенная к одной молекуле. Температура газа пропорциональна средней кинетической энергии его молекул: $T \sim \bar{\mathcal{E}}$. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3}{2}kT, \quad (1)$$

где k - постоянная Больцмана, выражающая соотношение между единицей энергии и единицей температуры: $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Все молекулы при данной температуре T имеют одну и ту же среднюю энергию независимо от их сорта. Из формулы (1) следует, что *абсолютная температура является мерой средней кинетической энергии поступательного хаотического движения молекул*. При $T=0$ замирает тепловое движение, но остаются другие, нетепловые формы движения в веществе, например, движение электронов в атоме. Это движение нельзя прекратить, охлаждая вещество.

Выразим теперь $v_{\text{кв}}$ через абсолютную температуру T . Приравнявая правые части в формулах $\bar{\mathcal{E}} = \frac{3}{2}kT$ и $\bar{\mathcal{E}} = \frac{m_0 v^2}{2}$ получим $v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$.

Введем понятие универсальной газовой постоянной R , которая связана с постоянной Больцмана соотношением $R = kN_A$, где $N_A=6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро (число молекул в одном моле вещества), и молярной массы $\mu = N_A m_0$ - массы одного моля газа. Тогда среднюю квадратичную скорость поступательного движения молекул можно выразить формулой:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Подставляя в основное уравнение кинетической теории газов это выражение, получим, что давление идеального газа связано с температурой соотношением:

$$p = nkT.$$

Давление определяется только концентрацией (при постоянной температуре) и не зависит от сорта молекул.

Если имеем смесь нескольких газов, концентрация молекул которых n_1, n_2, \dots, n_i и $n = \sum_i n_i$, то

$$p = n_1 kT + n_2 kT + \dots + n_i kT.$$

Давления $p_1 = n_1 kT$, $p_2 = n_2 kT, \dots, p_i = n_i kT$ называют парциальными давлениями. Например, p_1 - парциальное давление соответствует давлению, которое оказывал бы первый газ, входящий в состав смеси, если бы он занимал весь объем.

Согласно закону Дальтона в случае идеальных газов

$$p = \sum_i p_i$$

Таким образом, давление, оказываемое на стенки сосуда смесью газов, равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов смеси.

5. Газовые законы. Уравнение Менделеева-Клапейрона.

Экспериментальное исследование свойств газов, проведенное в XVII-XVIII вв. Бойлем, Мариоттом, Гей-Люссаком, Шарлем, привело к формулировке газовых законов:

1. $t = \text{const}$ – изотермический процесс, $pV = \text{const}$ – закон Бойля-Мариотта.
2. $p = \text{const}$ – изобарический процесс, $V = V_0[1 + \beta(t - t_0)]$ – закон Гей-Люссака.
3. $V = \text{const}$ – изохорический процесс, $p = p_0[1 + \alpha(t - t_0)]$ – закон Шарля.

Здесь α – температурный коэффициент давления, β – температурный коэффициент объемного расширения, p_0 и V_0 берутся при $t = t_0$. Из закона Бойля-Мариотта для всех газов следует, что $\alpha = \beta$. Это подтверждается экспериментом, причем $\alpha = \beta = 1/273,15^\circ \tilde{N}$

Поэтому можно ввести температурную шкалу, например, отношением

$$\frac{P - P_0}{P_0} = \alpha t, \quad t_0 = 0^\circ C \quad (\text{для } V = \text{const}).$$

$$\text{Закон Шарля можно переписать в виде } p = p_0 \frac{273,15^\circ C + t}{273,15^\circ C}.$$

Введем абсолютную температуру $T = t + 273,15^\circ C$, где $[T] = K$,

$$\text{тогда } \frac{P}{T} = \frac{P_0}{273,15^\circ C}, \quad \text{или } \frac{P}{T} = \text{const}.$$

Итак, вновь рассмотрим газовые законы с учетом представления абсолютной температуры.

1. *Изотермический процесс.*

$pV = \text{const}$ – уравнение изотермы.

График зависимости p от V приведен на рисунке 5.1. Чем выше изотерма, тем более высокой температуре она соответствует, $T_2 > T_1$.

2. *Изобарный процесс.*

$\frac{V}{T} = \text{const}$ – уравнение изобары.

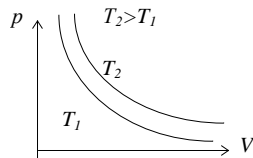


Рис.5.1.

График зависимости V от T приведен на рисунке 5.2. Чем ниже к оси температуры наклонена изобара, тем большему давлению она соответствует, $p_2 > p_1$.

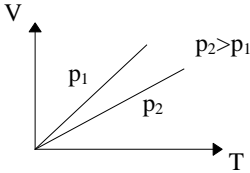


Рис.5.2.

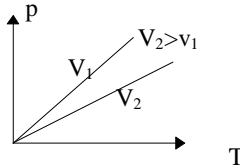


Рис.5.3.

3. *Изохорический процесс.* $\frac{p}{T} = \text{const}$ – уравнение изохоры. График зависимости p от T изображен на рис 5.3. Чем ниже к оси температуры наклонена изохора, тем большему объему она соответствует, $V_2 > V_1$.

Комбинируя выражения газовых законов, получим уравнение, связывающее p , V , T (объединенный газовый закон):

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

Постоянная в этом уравнении определяется экспериментально. Для 1 моль газа она оказалась равной $R=8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и была названа универсальной газовой постоянной.

1 моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. Число молекул (структурных единиц) в 1 моле равно числу Авогадро: $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Для R справедливо соотношение: $R=k N_A$

Итак, для одного моля: $pV = RT$.

Для произвольного количества газа $\nu = m/\mu$ (уравнение Менделеева-Клапейрона):

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

где μ - молярная масса газа.

Установим связь между уравнение кинетической теории газов и уравнением Менделеева-Клапейрона. $\bar{\epsilon} = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon} = nkT$, $p = nkT$.

Так как $n=N/V$, то $pV = NkT$. Для количества вещества справедливо

соотношение $\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$, а для постоянной Больцмана – $k = R/N_A$, поэтому

последнее уравнение можно записать в виде:

$$pV = N \frac{R}{N_A} T \quad \text{или} \quad pV = \frac{m}{\mu} RT.$$

6. Распределение скоростей молекул по Максвеллу. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла.

Молекулы идеального газа совершают беспорядочное тепловое движение. Ввиду полной беспорядочности движения молекул и огромного их числа нет возможности судить о скорости каждой молекулы в любой момент времени. Возможно определить лишь число молекул, скорости которых лежат в определенном интервале скоростей.

Теоретически задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям поступательного движения решил Максвелл. Он показал, что число молекул, имеющих малые скорости и большие скорости относительно мало. Оказывается, что скорости большинства молекул лежат в окрестности некоторой средней скорости. С помощью теории вероятностей (1859) Максвеллу удалось вывести формулу для относительной частоты, с которой в газе при данной температуре встречаются молекулы со скоростями в определенном интервале значений.

Если N - общее число молекул газа, dN - число молекул, скорости которых заключены в интервале от v до $v+dv$, то закон распределения Максвелла запишется в виде:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv \quad (1)$$

По определению плотности вероятности $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$, поэтому здесь

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

– функция распределения. Она указывает долю молекул dN/N , обладающих скоростями, лежащими в интервале dv около значения скорости v . Из этой формулы видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (m_0) и от параметров состояния (T).

График функции распределения приведен на рис.6.1. Так как при возрастании v множитель $e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$ уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $f(v)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при v_B и затем асимптотически стремится к нулю. Положение максимума характеризует наиболее часто встречающуюся скорость, которую называют *наиболее вероятной скоростью* v_B . Скорости, превышающие v_B , встречаются чаще, чем меньшие скорости. Кривая асимметрична относительно v_B .

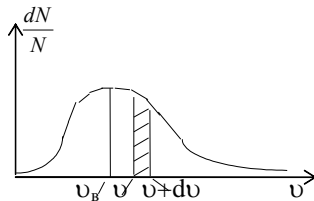


Рис.6.1.

Относительное число молекул, скорости которых находятся в интервале от v до $v+dv$, находится как площадь заштрихованной полоски. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки:

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

Значение наиболее вероятной скорости v_B находят, исследуя $f(v)$ на экстремум:

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{d}{dv} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = 0.$$

Значения $v=0$ и $v=\infty$ соответствуют минимумам распределения (1), а значение v , при котором выражение в скобках равно нулю, и есть наиболее

вероятная скорость: $v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$.

Из полученной формулы видно, что с повышением температуры газа максимум кривой распределения смещается в сторону больших скоростей. Однако площадь, ограниченная кривой остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться, то есть наиболее вероятная скорость возрастает, а доля молекул, обладающих этой скоростью, уменьшается.

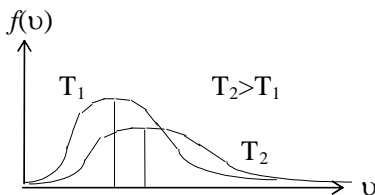


Рис.6.2.

Если выразить скорости молекул не в обычных единицах, а в относительных, приняв за единицу скорости наиболее вероятную скорость молекул, то распределение Максвелла принимает вид:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du,$$

где $u = v/v_v$ – относительная скорость молекул.

Средняя скорость молекулы \bar{v} (средняя арифметическая скорость)

определяется из условия:
$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv.$$

Подставляя сюда $f(v)$ и интегрируя, получаем:
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Существует несколько способов проверки уравнения Максвелла. Наиболее убедительным оказался *опыт О.Штерна* (1920).

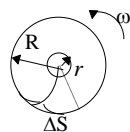
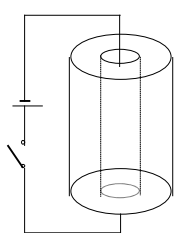


Рис.10.1.

Прибор состоял из двух коаксиальных цилиндров. По оси прибора была натянута платиновая нить, покрытая серебром. При нагревании нити электрическим током с ее поверхности испарялись атомы серебра. Скорости испарившихся атомов соответствовали температуре нити.

Внутренний цилиндр имел узкую продольную щель, через которую проходил наружу узкий пучок атомов. достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседали на ней, образуя слой в виде узкой полоски.

Если привести прибор во вращение, след, оставляемый молекулярным пучком, сместится на некоторую величину ΔS , так как за время, пока атомы пролетают зазор между цилиндрами, прибор успевает повернуться на угол $\Delta\varphi$:

$$\Delta S = R\Delta\varphi; \quad \Delta\varphi = \omega t; \quad t = \frac{R-r}{v}; \quad \Delta S = R\Delta\varphi = R\omega t = R\omega \frac{R-r}{v}$$

$$v = \frac{R(R-r)\omega}{\Delta S}$$

Измерив радиусы цилиндров R и r , смещение следа ΔS и скорость вращения прибора ω , можно определить скорость атома. Вследствие распределения по скоростям атомы имеют различные скорости, и в результате смещенный слой будет размытым. Исследуя профиль следа, можно было составить примерное представление о распределении атомов серебра по скоростям. Он оказался в хорошем соответствии с видом максвелловского распределения.

7. Барометрическая формула. Закон распределения Больцмана.

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему. Если газ находится в силовом поле, то существуют силы, которые сообщают хаотически движущимся молекулам направленное движение.

Молекулы газа, находящиеся в поле тяготения, участвуют в тепловом движении и испытывают действие силы тяжести. Тяготение и тепловое движение приводят к состоянию газа, при котором наблюдается убыль концентрации и давления с возрастанием высоты над землей.

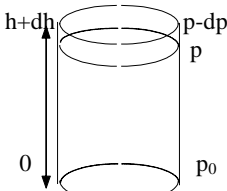


Рис.7.1.

Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова и равна m_0 .

Атмосферное давление на некоторую площадку S обусловлено весом столба воздуха над этой площадкой (т.е. действием силы тяжести). Пусть на высоте h – давление p , а при $h=0$ – $p=p_0$.

Рассмотрим изменение давления элемента “столба” высотой dh , в пределах которого концентрацию можно считать постоянной. Убыль давления в пределах dh : $dp = -nm_0g dh$.

Но $p = nkT$, или $n = \frac{p}{kT}$, поэтому: $dp = -p \frac{m_0g}{kT} dh$.

Произведя разделение переменных: $\frac{dp}{p} = -\frac{m_0g}{kT} dh$, получим

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}}.$$

Если учесть, что $m_0/k = m_0 N_A / (k N_A) = \mu / R$, тогда

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

Зависимость давления атмосферы от высоты над уровнем моря при постоянной температуре называют *барометрической формулой*.

Пользуясь барометрической формулой $p = p_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}}$, можно получить закон изменения концентрации с высотой. Приняв во внимание $n = p/kT$ и $n_0 = p_0/kT$, где n и n_0 – концентрация молекул на высоте h и $h_0=0$ и

подставляя p и p_0 в барометрическую формулу, получим закон распределения концентраций по высоте:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}},$$

Полученное распределение Больцмана справедливо для поля тяготения, для которого $U = m_0 g h$ – потенциальная энергия на высоте h (на разной высоте молекула обладает различным запасом потенциальной энергии). Однако оно справедливо и для идеального газа, находящегося в лю-

бом другом потенциальном поле:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

распределение Больцмана в поле с потенциальной энергией U .

При $T \rightarrow \infty$, $n \rightarrow n_0$, то есть происходит выравнивание концентрации газа по всему объему, занимаемому газом. При $T \rightarrow 0$, $n \rightarrow 0$, то есть все молекулы опустятся на поверхность Земли (если речь идет об атмосфере).

8. Определение числа Авогадро из опыта Перрена.

Перрен исходил из того, что выводы из молекулярно-кинетической теории справедливы не только для атомов и молекул, но и для броуновских частиц. В подтверждение было показано, что измеренное значение кинетической энергии броуновской частицы действительно оказалось равным $(3/2)kT$.

Перрен предположил, что на “газ” броуновских частиц может быть распространён барометрический закон. Перрен приготовил эмульсию из некоторой смолы (гуммигут - млечный сок деревьев, растущих в Ост.Индии и Цейлоне). Броуновскими частицами были шарики из этой смолы размерами $(0,2 \div 0,5)$ мкм, причем отделялись (отфильтровывались) частицы с одинаковыми размерами. Эмульсия помещалась в кювету, которая наблюдалась в микроскоп. Глубина поля зрения порядка одного микрона. Подсчитывалось число частиц на этой высоте. Подсчитывалось число частиц на высотах h_1 и h_2 .

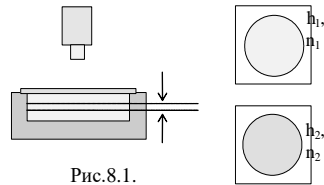


Рис.8.1.

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{mgh_1}{kT}}, \quad n_2 = n_0 e^{-\frac{mgh_2}{kT}}, \quad \ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{mg(h_1 - h_2)}{kT}, \quad k = \frac{mg(h_1 - h_2)}{T \ln(n_2 / n_1)}.$$

С учетом Архимедовой силы (на частицу, имеющую плотность порядка $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ и находящуюся в воде с близкой по величине плотностью $\rho' = 1 \text{ г/см}^3$, действует выталкивающая сила): $mg = (4/3)\pi r^3 (\rho - \rho')g$.

Таким образом, из эксперимента находится величина k по формуле:

$$k = \frac{4\pi r^3 (\rho - \rho') g(h_1 - h_2)}{3T \ln(n_2/n_1)}.$$

$$\text{Число Авогадро вычисляется из: } N_A = \frac{R}{k} = \frac{3RT \ln(n_2/n_1)}{4\pi r^3 (\rho - \rho') g(h_1 - h_2)}.$$

Это был один из первых методов вычисления числа Авогадро. Оно оказалось равным: $N_A \cong 6,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Таким образом, значение, полученное Перреном, находится в согласии с другими полученными значениями, следовательно к броуновским частицам можно применить распределение Больцмана.

10. Распределение энергии по степеням свободы.

Средняя энергия (из вывода основного уравнения кинетической теории газов), приходящаяся на одну молекулу $\overline{\mathcal{E}} = (3/2)kT$. Если считать молекулу шариком (как в одноатомном газе), то средняя энергия такой частицы определяется средней кинетической энергией ее поступательного движения. Энергию эту можно представить как сумму трех слагаемых – кинетических энергий движения молекулы по трем взаимно перпендикулярным направлениям:

$$\frac{m_0 \overline{v}^2}{2} = \frac{m_0 \overline{v}_x^2}{2} + \frac{m_0 \overline{v}_y^2}{2} + \frac{m_0 \overline{v}_z^2}{2},$$

где v_x, v, v_z – составляющие скорости молекул по трем осям координат. Из-за хаотичности молекулярного движения можно считать, что средние значения кинетических энергий по трем направлениям равны друг другу:

$$\frac{m_0 \overline{v}_x^2}{2} = \frac{m_0 \overline{v}_y^2}{2} = \frac{m_0 \overline{v}_z^2}{2} = \frac{1}{3} \frac{m_0 \overline{v}^2}{2}. \quad (1)$$

Так как согласно основному уравнению кинетической теории

$$m_0 \overline{v}^2 / 2 = (3/2)kT,$$

то каждое из трех слагаемых равенства (1) равно $kT/2$. Разделение кинетической энергии частицы на три независимые составляющие связано с тем, что частица рассматривается как свободная материальная точка, обладающая тремя степенями свободы.

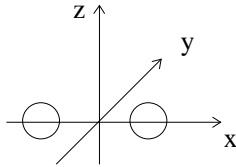
Число степеней свободы - наименьшее число линейно независимых координат, которые полностью определяют положение тела в пространстве. Значит, на каждую степень свободы одноатомной молекулы приходится энергия, равная $kT/2$. В классической статистической физике доказывается теорема, названная теоремой Больцмана:

в совокупности большого числа молекул, находящегося в тепловом равновесии при температуре T средняя кинетическая энергия равно-

мерно распределена между всеми степенями свободы и для каждой степени свободы молекулы она равна $kT/2$.

Эта теорема называется законом равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы, или, *законом равнораспределения*.

Двух- и многоатомные газы отличаются от одноатомных числом степеней свободы. Рассмотрим двухатомную молекулу. Ее можно представить себе в виде системы, состоящей из двух атомов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Будем считать, что это жесткая молекула, то есть расстояние между атомами не меняется.



Вообще говоря, такая система имеет шесть степеней свободы: три степени свободы приходится на поступательное движение центра масс, и три – возможные вращательные движения вокруг осей $0x$, $0y$ и $0z$. Однако, вращение молекулы вокруг оси $0x$ не вносит

изменения в кинетическую энергию: $E_k = J\omega^2 / 2$, где J – момент инерции системы, $J \sim mr^2$. Величины угловой скорости ω вокруг оси $0x$, которые могут быть достигнуты, практически таковы, что $(J\omega^2)/2$ значительно меньше кинетической энергии поступательного движения. Вращение относительно оси $0x$ неэффективно. Поэтому для описания возможных вращений достаточно двух координат. Следовательно, число степеней свободы жесткой двухатомной молекулы равно 5, из них три поступательные и две вращательные степени свободы. Но атомы в молекуле не всегда жестко связаны друг с другом. Об этом мы подробнее поговорим при изучении теплоемкости идеального газа. Трехатомный газ имеет 6 степеней свободы. Если молекула состоит из n атомов, не жестко связанных, то она имеет $3n$ степеней свободы (каждый атом имеет три степени свободы). Из этого числа три степени свободы поступательные и три вращательные, за исключением случая, когда атомы расположены на одной прямой, – тогда вращательных степени свободы только две. Остальные $3n-6$ степени свободы являются колебательными.

Итак, если молекула обладает i степенями свободы, то средняя энергия молекулы

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

Тема 2.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

10. Понятия о явлениях переноса.

Средняя длина свободного пробега, эффективный диаметр молекул.

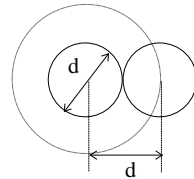
Молекулярно-кинетическая теория имеет дело с равновесными состояниями и обратимыми процессами, то есть процессами, при которых система проходит через последовательность равновесных состояний. Наука, изучающая процессы, возникающие при нарушениях равновесия, носит название *физической кинетики*. Нарушение равновесия сопровождается переносом массы (диффузия), импульса (внутреннее трение) или энергии (теплопроводность). Эти процессы называются *явлениями переноса*. Они возникают самопроизвольно вследствие теплового движения при отклонении вещества от равновесного состояния и являются необратимыми.

Явления переноса протекают медленно, свободному движению молекул препятствуют их взаимные столкновения. Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Под столкновением молекул подразумевается процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения. Столкновения молекул представляют как раз тот механизм, который приводит систему в равновесное состояние. В идеальном газе эти столкновения происходят только между двумя молекулами, а одновременными столкновениями между тремя и большим числом молекул можно пренебречь.

Расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями, называется длиной свободного пробега молекулы. Так как молекул в газе чрезвычайно много, то вводят понятие средней длины свободного пробега молекул. *Средней длиной свободного пробега молекул* $\bar{\lambda}$ называется среднее расстояние, которое молекула проходит без столкновений.

При столкновении молекулы сближаются до некоторого наименьшего расстояния, которое условно считается суммой радиусов взаимодействующих молекул. Столкновение между молекулами может произойти только в том случае, если их центры сближаются на расстояние, меньшее и равное диаметру d , или столкновение произойдет только в том случае, если центр молекулы окажется внутри круга, имеющего площадь: $\sigma = \pi d^2$.

Величина σ называется *сечением рассеяния*, или эффективным сечением, d - эффективный диаметр. *Эффективный диаметр* молекулы - минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении.



Число столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени, может быть различным. Поэтому следует говорить о среднем значении этой величины \bar{z} . Средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ и среднее число столкновений в единицу времени \bar{z} являются главными характеристика-

ми процесса столкновений газовых молекул. Эти величины связаны между собой:

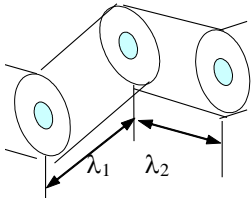
$$\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{z},$$

где \bar{v} – средняя арифметическая скорость.

Можно показать, что $\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v}$.

Для простоты вначале примем, что все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны. Молекула испытает соударение с теми молекулами, которые располагаются от линии перемещения центра молекулы на расстоянии, меньшем, чем d . За время l с молекула пройдет по колечкату цилиндру, объем которого: $\pi d^2 \bar{v} l$. Тогда число ударов в единицу времени:

$\pi d^2 n \bar{v}$. Тогда $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\pi d^2 n}$. Однако окружающие молекулы также



движутся, тогда в формулу для \bar{z} должна входить не абсолютная относительно стенок скорость, а относительная скорость: $v_{отн} = \sqrt{2}\bar{v}$. Следовательно

$$\bar{\lambda} = 1 / \sqrt{2}\pi d^2 n.$$

При нормальных условиях для молекул воздуха (азота) $\bar{z} = 9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\bar{\lambda} \approx 10^{-7} \text{ м}$. Это очень малое расстояние, однако $d \ll \bar{\lambda}$, и время пребывания молекул под взаимным воздействием в $\bar{\lambda}/d$, то есть в 1000 раз меньше времени их свободного движения. Следовательно, подавляющую часть времени молекулы движутся свободно. При постоянной температуре концентрация газа пропорциональна его давлению ($p = nkT$) и средняя длина свободного пробега молекул:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}.$$

С уменьшением давления длина свободного пробега молекул возрастает в той же мере, в какой падает давление. ($\bar{\lambda} \sim 1/p$). При определенном значении давления она станет равной размерам сосуда.

Зависимость $\bar{\lambda}$ от температуры выражается формулой Сэзерленда:

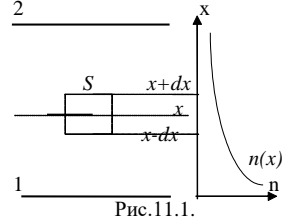
$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0 \frac{T}{c + T},$$

где $\bar{\lambda}_0$ – значение средней длины свободного пробега, вычисленное по формуле (1), c – постоянная величина.

11. Диффузия.

Диффузия есть процесс проникновения одного газа в объем, занятый другим газом, или же движение газа из области повышенной концентрации в область, где концентрация ниже (*самодиффузия*). Если газ предоставлен самому себе, то в результате диффузии происходит постепенное выравнивание концентраций. Если же неравновесное состояние поддерживается неизменным, то устанавливается *стационарный* (не зависящий от времени) процесс. Рассмотрение его проще нестационарного.

Пусть в большом сосуде с плоскими стенками 1, 2 поддерживается разность концентраций газа n_1 и n_2 (рис.12.1). Выберем мысленно произвольную плоскость $x=\text{const}$ и на ней элементарную площадку S . Оценим число молекул, диффундирующих через dS .



Построим элементарный параллелепипед высотой $dx = \bar{\lambda} = \bar{v} dt$. Внутри этого параллелепипеда молекулы не испытывают соударений. Следовательно, одна шестая всех заключенных в нижнем объеме $dV = S d\bar{\omega} = S \bar{\lambda}$ пройдет за время dt через S . В то же время пройдут молекулы и из верхнего объема: $dN = (1/6)dV \Delta n$. Величину Δn определим из условия: $\Delta n = n(x + dx) - n(x - dx)$. Воспользуемся известным разложением:

$$n(x - dx) = n(x) + \frac{dn}{dx} dx, \quad n(x + dx) = n(x) - \frac{dn}{dx} dx,$$

где dn/dx – модуль градиента концентрации (градиент концентрации – вектор, направленный в сторону возрастания концентрации).

Взяв разность, получим:
$$\Delta n = -2 \frac{dn}{dx} dx.$$

Разность числа прошедших молекул равна:

$$dN = \frac{1}{6} dV \Delta n = -\frac{1}{6} \bar{\lambda} S \cdot 2 \frac{dn}{dx} dx = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} S \bar{v} dt \frac{dn}{dx} = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \frac{dn}{dx} S dt.$$

$$dN = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \frac{dn}{dx} S dt \quad (1)$$

Задолго до появления молекулярно-кинетических представлений Фиком был эмпирически установлен закон диффузии:

$$dN = -D \frac{dn}{dx} S dt, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии.

Из полученного с помощью кинетической теории соотношения (1) и закона Фика (2) коэффициент диффузии: $D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}$ ($[D]=\text{м}^2/\text{с}$).

Умножим обе части (2) на массу одной молекулы m_0 и учтем, что $\rho = n m_0$ - плотность компонента переносимого газа, $dm = n_0 dN$ - переносимая масса газа:

$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} S dt .$$

Отсюда сформулируем физический смысл коэффициента диффузии. **Коэффициента диффузии** – это масса, переносимая в единицу времени через единичную площадку в направлении нормали к этой площадке в сторону убывания плотности компонента при градиенте плотности, равном единице.

Коэффициент диффузии определяется из опыта по измеренной переносимой массе. Рассмотрим ее зависимость от внешних условий.

$$\bar{\lambda} \sim 1/n \sim T/p; \quad \bar{v} \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \quad \Rightarrow \quad D \sim \frac{T}{p} \sqrt{\frac{T}{m_0}} .$$

Коэффициент диффузии определяется как давлением, так и температурой газа, а также родом газа.

12. Вязкость (внутреннее трение).

При движении соседних слоев газа с различными скоростями между ними возникает сопротивление перемещению, или т.н. силы внутреннего трения. Слой, движущийся быстрее, замедляется, ускоряя при этом соседний слой. Причиной этого явления, называемого *вязкостью*, является наложение упорядоченного движения слоев газа с различными скоростями и теплового хаотического движения молекул со скоростями, зависящими от температуры. При этом происходит *перенос импульса* упорядоченного движения молекул из одного слоя в другой.

Еще Ньютон показал, что при небольших скоростях течения сила внутреннего трения между слоями, рассчитанная для элементарной пло-

щадки S :

$$F = -\eta \frac{du}{dx} S , \quad (1)$$

где u – скорость упорядоченного движения, du/dx – градиент скорости (вектор, направленный в сторону возрастания скорости), η – коэффициент пропорциональности, названный коэффициентом внутреннего трения (коэффициентом вязкости). Он численно равен импульсу, переносимому в единицу времени через единичную площадку при единичном градиенте скорости.

Величину η определяют из эксперимента, определив силу внутреннего трения $\vec{F} = d\vec{P}/dt$, действующую на элементарную площадку S , разделяющую два соседних слоя (рис.12.1).

Воспользуемся элементарной кинетической теорией, чтобы рассчитать η . Молекулы, пролетающие через сечение S , несут с собой упорядоченный импульс $\vec{p} = m\vec{u}$. Число молекул определяется также, как при выводе коэффициента диффузии:

$$dN = (1/6)ndV = (1/6)n\bar{\lambda}S.$$

Изменение скорости направленного движения определим, считая, что скорости направленного движения от слоя к слою меняется слабо, и используя разложение в ряд Тейлора: $\Delta u = u(x+dx) - u(x-dx)$

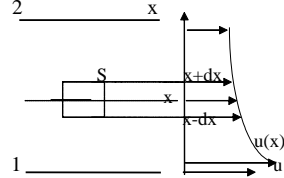


Рис.12.1.

$$u(x-dx) = u(x) - \frac{du}{dx} dx, \quad u(x+dx) = u(x) + \frac{du}{dx} dx, \quad \Delta u = -2 \frac{du}{dx} dx.$$

Тогда величина переданного импульса направленного движения:

$$dP = -\frac{1}{6}\bar{\lambda}S \cdot m_0 2 \frac{du}{dx} \bar{v} dt = -\frac{1}{3}nm_0\bar{\lambda}\bar{v} \frac{du}{dx} S dt = -\frac{1}{3}\rho\bar{\lambda}\bar{v} \frac{du}{dx} S dt$$

Учитывая, что $\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt}$, получим:
$$F = -\frac{1}{3}\rho\bar{\lambda}\bar{v} \frac{du}{dx} S. \quad (2)$$

Сравнивая это уравнение с соотношением (1), получим: $\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{\lambda}\bar{v}$.

Обсудим зависимость коэффициента вязкости от внешних параметров:

$$\rho \sim n \sim p/T, \quad \lambda \sim 1/n \sim T/p; \quad \bar{v} \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}} \Rightarrow \eta \sim \frac{T}{p} \frac{m_0}{T} \sqrt{\frac{T}{m_0}} p \sim \sqrt{Tm_0}.$$

Это соотношение позволяет заключить, что: 1) η не зависит от давления газа; 2) $\eta \sim \sqrt{\mu}$, что и было подтверждено экспериментом; 3) $\eta \sim \sqrt{T}$. В действительности вязкость растет несколько быстрее, чем \sqrt{T} . Это связано с тем, что с повышением температуры не только растет тепловая скорость молекул, но и уменьшается эффективное поперечное сечение молекул, поэтому растет длина свободного пробега молекул.

Зная коэффициент вязкости, на основе (3) легко найти эффективный диаметр молекул. Поэтому измерение коэффициента вязкости позволяет определить (по крайней мере, оценить) размеры молекул.

13. Теплопроводность.

Теплопроводность – это выравнивание температуры за счет переноса молекулами энергии между частями вещества, которые первоначально имели различную температуру. Причина этого явления что хаотическое тепловое движение молекул газа, имеющих различные скорости, а, следовательно, и различные средние кинетические энергии, приводит к *направленному переносу энергии* в форме теплоты. Количество теплоты, переносимое через элементарную площадку в направлении нормали к этой площадке, выражается законом Фурье:

$$dQ = -\kappa \frac{dT}{dx} S dt, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры (вектор,

направленный в сторону убывания температуры), κ - коэффициент теплопроводности, численно равный количеству теплоты, переносимому в единицу времени через единичную площадку при единичном градиенте температуры. Воспользуемся молекулярно-кинетической теорией, чтобы рассчитать κ .

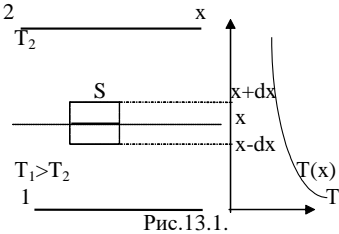


Рис.13.1.

Пусть газ находится между двумя параллельными стенками 1 и 2, поддерживаемыми при температуре T_1 и T_2 соответственно (см. рис.13.1). Полагая, что разность температур невелика, пренебрежем изменением плотности газа. Тогда концентрация молекул газа везде одинакова и равна n . Но молекулы,двигающиеся через площадку S снизу, имеют большую кинетическую энергию, чем движущиеся вниз из

верхнего элементарного объема. Число молекул, проходящих через пло-

щадку S , определится выражением: $dN = \frac{1}{6} n dV = \frac{1}{6} n \bar{\lambda} S$. Средняя кинетическая энергия беспорядочного движения, рассчитанная на одну молеку-

лу: $\bar{\mathcal{E}} = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V T}{N_A}$. Здесь $C_V = \frac{i}{2} R$ - обозначена молярная

теплоемкость газа при постоянном объеме. В разделе, посвященном основам термодинамики, мы поближе познакомимся с этой характеристикой газа.

Чтобы вычислить изменение кинетической энергии, произошедшее за счет ее переноса через элементарную площадку необходимо определить изменение температуры вблизи торцов элементарного объема:

$$\Delta T = T(x + dx) - T(x - dx); \quad T(x - dx) = T(x) + \frac{dT}{dx} dx,$$

$$T(x + dx) = T(x) - \frac{dT}{dx} dx, \quad \Delta T = -2 \frac{dT}{dx} dx.$$

Разность переносимых энергий: $dU = dN \frac{i}{2} k \Delta T$.

$$dU = -\frac{1}{6} \bar{\lambda} S \cdot 2 \frac{dT}{dx} \bar{v} dt \cdot \frac{i}{2} k = -\frac{1}{3} n m_0 \bar{\lambda} \bar{v} \frac{i R}{2 N_A m_0} \frac{dT}{dx} S dt =$$

$$= -\frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} c_v \frac{dT}{dx} S dt.$$

Здесь учтено, что $N_A m_0 = \mu$, а величина, равная отношению

$$\frac{C_v}{\mu} = \frac{i R}{2 \mu} = c_v \text{ есть удельная теплоемкость при постоянном объеме.}$$

$$\text{Итак,} \quad dU = dQ = -\frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} c_v \frac{dT}{dx} S dt$$

Сравнивая это выражение с соотношением Фурье (1), получим для коэф-

$$\text{фициента теплопроводности:} \quad \kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} c_v \quad ([\kappa] = \text{Вт/м.К})$$

Связь коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии:

$$\eta = \rho D, \quad \kappa = c_v \eta = c_v \rho D$$

Так как $\eta \sim \sqrt{T m_0}$, $c_v \sim 1/m_0$, то $\kappa \sim \sqrt{\frac{T}{m_0}}$. κ не зависит от давления. При

известных c_v и ρ по одному из коэффициентов находят остальные.

Итак, по известным коэффициентам переноса можно найти важнейшие характеристики газа - длину свободного пробега молекул и эффективный их диаметр.

14. Свойства разреженных газов.

Ряд явлений в газах, как мы видим, и прежде всего явлений переноса, тесно связан со столкновениями между молекулами. Количественные характеристики этих явлений зависят поэтому от длины свободного пробега молекул. Так как $\bar{\lambda} \sim 1/p$, то по мере понижения давления увеличивается средняя длина свободного пробега. При некотором давлении средняя длина свободного пробега может стать больше, чем размеры сосуда. В этом случае говорят, что газ находится в состоянии *вакуума*. Вакуумом называется состояние газа, при котором средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$

сравнима или больше характерного линейного размера d сосуда, в котором газ находится. В зависимости от соотношения $\bar{\lambda}$ и d различают низкий ($\bar{\lambda} \ll d$), средний ($\bar{\lambda} \leq d$), высокий ($\bar{\lambda} > d$) и сверхвысокий ($\bar{\lambda} \gg d$) вакуум. Газ в состоянии высокого вакуума называется ультраразреженным. Состояние вакуума является относительным: чем меньше размеры сосуда, тем при больших давлениях в нем создаются условия вакуума. Так, для газа, находящегося в пористых веществах, при размерах пор порядка 10^{-5} см уже атмосферное давление является вакуумом (фарфор), то есть состояние вакуума реализуется при нормальных условиях.

В газе, разреженном до относительно высокого вакуума, соударениями молекул между собой можно пренебречь. В этом случае нельзя говорить о взаимодействии одного слоя газа с другим, как это было в относительно плотных газах. Физические явления в разреженных газах протекают иным способом, чем в плотных газах.

Внутреннее трение. Пусть с разными скоростями движутся две параллельные между собой пластины. От одной пластины к другой без столкновений движется $1/6$ часть всех молекул, тогда за единицу времени через единичную площадку в одну сторону пройдет $(1/6)n\bar{v}$ молекул.

Изменение импульса верхней пластинки при ударе одной молекулы: $m_0(u_1 - u_2)$, следовательно, изменение импульса в единицу времени $(1/6)n\bar{v} m_0(u_1 - u_2)$. По определению это сила внутреннего трения: $f = (1/6)nm_0\bar{v}(u_1 - u_2)$ или (с учетом $\rho = nm_0$)

$$f = \frac{1}{6} \rho \bar{v} (u_1 - u_2), \quad f = \eta' (u_1 - u_2) \quad (1)$$

Здесь $\eta' = (1/6)\rho\bar{v}$ - коэффициент вязкости. В отличие от плотных газов он зависит от давления: $\eta' \sim \rho \sim n \sim p$

В условиях высокого вакуума газ практически не обладает внутренним трением.

Опыт показывает, что в условиях вакуума имеет место *перенос теплоты*. Для того, чтобы объяснить теплообмен, необходимо принять, что удары молекул не являются абсолютно упругими, а именно, что молекулы, ударившись о стенку, временно прилипает к стенке, и отлетает со скоростью, соответствующей температуре

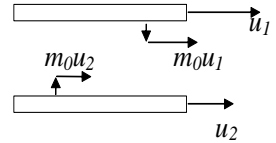


Рис.14.1

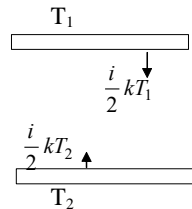


Рис.14.2

стенки. В результате удара одной молекулы произойдет изменение энергии:

$$\frac{i}{2}k(T_1 - T_2).$$

Общее количество перенесенной теплоты в единицу времени через площадку S :

$$q = \frac{1}{6}nv \frac{i}{2}k(T_1 - T_2)S \quad \left| \frac{m_0}{m_0} \right.,$$

$$q = \frac{1}{6}nm_0v \frac{i}{2} \frac{kN_A}{\mu} (T_1 - T_2)S = \frac{1}{6}\rho v \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} (T_1 - T_2)S = \frac{1}{6}\rho v c_v (T_1 - T_2)S$$

или
$$q = \kappa'(T_1 - T_2)S \quad (2)$$

где $\kappa' = \frac{1}{6}\rho v c_v$ – коэффициент теплопроводности в разреженном газе.

$\kappa' \sim \rho \sim n \sim p$ – коэффициент теплопроводности в разреженном газе зависит от давления (в отличие от плотных газов). Теплопроводность тем хуже, чем ниже давление. Явление уменьшения теплопроводности вакуума при понижении давления используется на практике для создания тепловой изоляции. Например, для уменьшения теплообмена между телом и окружающей средой тело помещают в сосуд Дьюара (Д.Дьюар (1842–1923) – английский химик и физик), имеющий двойные стенки, между которыми находится разреженный воздух, теплопроводность которого очень мала.

Рассмотрим два сосуда 1 и 2, поддерживаемых соответственно при температурах T_1 и T_2 ; (рис. 14.3) и соединенных между собой трубкой. Если длина свободного пробега молекул гораздо меньше диаметра соединительной трубки ($\bar{\lambda} \ll d$), то стационарное состояние газа характеризуется равенством давлений в обоих сосудах ($p_1 = p_2$). Стационарное же состояние ультраразреженного газа ($\bar{\lambda} \gg d$), находящегося в двух сосудах, соединенных трубкой, возможно лишь в том случае, когда встречные потоки частиц, перемещающихся из одного сосуда в другой, одинаковы, т.е.

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2, \quad (3)$$

где n_1 и n_2 – концентрации молекул в обоих сосудах, \bar{v}_1 и \bar{v}_2 – средние арифметические скорости молекул. Учитывая, что $n = p / (kT)$ и $v = \sqrt{8RT/\pi\mu}$ из условия (3) получаем $p_1 / p_2 = \sqrt{T_1 / T_2}$, то есть в условиях высокого вакуума выравнивания давлений не происходит.

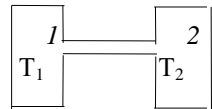


Рис.14.3

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

15. Основные термодинамические понятия. Внутренняя энергия термодинамической системы.

Термодинамика изучает количественные закономерности превращения энергии, обусловленные тепловым движением молекул. Основу термодинамики составляют два фундаментальных закона, являющиеся обобщением многовекового опыта человеческой деятельности и называемых началами термодинамики. Первое начало описывает количественную и качественную стороны процессов превращения энергии; второе начало позволяет судить о направлении этих процессов. Рассмотрим некоторые из основных понятий термодинамики.

Термодинамическая система – макроскопическое тело (или группа тел), которому свойственны процессы, сопровождающиеся переходом теплоты в другие виды энергии. Примером термодинамической системы может служить газ, заключенный в цилиндре под поршнем.

Состояние термодинамической системы однозначно определяется тремя параметрами: p , T и V , называемыми *параметрами состояния*.

Равновесное состояние термодинамической системы (или состояние термодинамического равновесия) – это состояние, при котором параметры состояния остаются неизменными сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. Равновесное состояние на графике состояний описывается *точкой*.

Состояния системы, которые не могут быть охарактеризованы одним каким-либо определенным значением параметра, являются *неравновесными*. При неравновесном состоянии термодинамические параметры в различных точках различны.

Стационарное состояние термодинамической системы – состояние, при котором параметры состояния системы остаются постоянными во времени и во всех частях системы.

Термодинамический процесс – изменение состояния системы. Графическое изображение равновесного процесса называется *диаграммой состояний*.

Равновесный процесс (или квазистатический) – процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний. Равновесным может быть только бесконечно медленный обратимый процесс. Процессы, не удовлетворяющие этим требованиям, – *неравновесные*. Графически можно изображать только равновесные процессы – процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний.

Релаксация - процесс перехода систем из неравновесного состояния в равновесное.

Все реальные процессы неравновесны (они протекают с конечной скоростью), но в ряде случаев неравновесностью реальных процессов

можно пренебречь (чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному). В дальнейшем рассматриваемые процессы будем считать равновесными.

Внутренней энергией термодинамической системы называется совокупность всех видов энергии, которыми она обладает, за вычетом энергии поступательного движения ее как целой и потенциальной энергии системы во внешнем поле. Однако в большинстве физических явлений, в которых участвуют термодинамические системы, очень часто, употребляя понятие внутренней энергии, имеют в виду не полную энергию данной системы, а только ту ее часть, которая участвует в рассматриваемых явлениях. **Под внутренней энергией U в термодинамике будем понимать энергию теплового движения частиц, образующих систему, и потенциальную энергию их взаимного положения.**

Для идеального газа потенциальная энергия взаимодействия молекул считается равной нулю, и внутренняя энергия идеального газа представляет собой *только* кинетическую энергию теплового движения. Поэтому внутренняя энергия одного моля идеального газа равна:

$$U = \bar{\mathcal{E}}N_A = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT . \quad (1)$$

Из формулы (1) видим, что внутренняя энергия идеального газа пропорциональна абсолютной температуре.

Внутренняя энергия обладает следующими свойствами:

– в состоянии теплового равновесия частицы системы движутся так, что их полная энергия все время равна внутренней энергии;

– внутренняя энергия – величина аддитивная, т.е. внутренняя энергия системы тел равна сумме внутренних энергий образующих систему тел;

– внутренняя энергия системы является *однозначной функцией ее состояния*, т.е. каждому состоянию системы присуще только одно значение энергии; это означает, что изменение внутренней энергии при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути перехода. Величина, изменение которой не зависит от пути перехода в термодинамике называется *функцией состояния*: $\Delta U = U_2 - U_1$ не зависит от вида процесса, или

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 ,$$

где U_2 и U_1 – значения внутренней энергии в состояниях 1 и 2. Здесь dU – полный дифференциал. Изменение внутренней энергии системы может произойти, если: 1) система получает извне или отдает окружающим телам некоторую энергию в какой-нибудь форме; 2) система совершает работу против действующих на нее внешних сил.

16. Первое начало термодинамики.

Работа, совершаемая газом при изменениях объема.

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения энергии для тех макроскопических явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура.

Приращение внутренней энергии системы всегда равно сумме совершаемой над системой работы A' и количества сообщенной системе теплоты Q :

$$\Delta U = Q + A' \quad (1)$$

Обычно вместо работы A' , совершаемой внешними телами над системой, рассматривают работу A , равную $(-A')$, совершаемую системой над внешними телами. Подставив $(-A)$ вместо A' и выразив Q в уравнении (1), получаем:

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

Уравнение (2) выражает первое начало термодинамики: *теплота, сообщенная системе в процессе изменения ее состояния, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.*

Внутренняя энергия может и увеличиваться и уменьшаться при передаче теплоты системе. Если энергия убывает ($\Delta U = U_2 - U_1 < 0$), то согласно (2) $A > Q$, т.е. система совершает работу как за счет получаемой теплоты Q , так и за счет запаса внутренней энергии, убыль которой равна $(U_1 - U_2)$. В формуле (2) величины Q и A являются алгебраическими. Неравенство $Q < 0$ означает, что система в действительности не получает теплоту, а отдает.

Часто приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, каждый из которых соответствует весьма малому изменению параметров системы. Запишем уравнение (2) для элементарного процесса в дифференциальном виде:

$$dQ = dU + dA, \quad (3)$$

где dU – малое изменение внутренней энергии; dQ – элементарное количество теплоты; dA – элементарная работа.

Между dU и dQ , dA есть принципиальное отличие. Внутренняя энергия является *функцией состояния* тела. Поэтому ее изменение зависит только от начального и конечного состояний тела. Работа и количество теплоты зависят не только от этих состояний, но и от способа проведения процесса. Они не являются функциями состояния, а являются функциями теплового процесса. По отношению к *работе* и *теплоте* не может быть поставлен вопрос: какова теплота системы в данном состоянии. Теплота характеризует *процесс передачи* внутренней энергии от одной системы к другой в форме тепла, то есть теплота характеризует не запас, а процесс. Поэтому в уравнении (3) dU представляет собой полный дифференциал, а dQ и dA не являются полными дифференциалами, а представляют собой лишь малые величины.

Из уравнений (2) и (3) видно, что если процесс круговой, т.е. в результате него система возвращается в исходное состояние, то $\Delta U = 0$ и, следо-

вательно, $Q=A$. В круговом процессе все тепло, полученное системой, идет на производство внешней работы.

Если $U_1=U_2$ и $Q=0$, то $A=0$. Это значит, что *невозможен процесс, единственным результатом которого является, производство работы без каких бы то ни было изменений в других телах*, т.е. невозможен перпетуум мобиле – вечный двигатель первого рода.

Рассмотрим процесс расширения газа. Пусть в цилиндрическом сосуде заключен газ, закрытый подвижным поршнем (рис.16.1). Предположим, что газ расширяется. Он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. При малом смещении dx газ совершит работу $dA=F \cdot dx$, где F – сила, с которой газ действует на поршень, p – давление газа в начале пути dx . Следовательно $dQ = pSdx = pdV$, где dV – малое изменение объема газа.

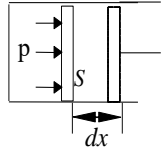


Рис.16.1

Работа, совершаемая при конечных изменениях объема, должна вычисляться путем интегрирования. Полная работа расширения:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (4)$$

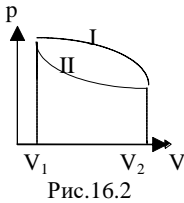


Рис.16.2

На графике (p,V) работа равна площади фигуры, ограниченной двумя ординатами и функцией $p(V)$.

Предположим, система переходит из одного состояния в другое, совершая работу по расширению, но двумя различными путями I и II: $p_1(V)$ и $p_2(V)$.

$$A_I = \int_{V_1}^{V_2} p_I dV; \quad A_{II} = \int_{V_1}^{V_2} p_{II} dV$$

A_I численно равна площади фигуры, ограниченной кривой I, A_{II} – площади фигуры, ограниченной кривой II: $A_I \neq A_{II}$. Работа различна, следовательно, работа не является функцией состояния. Тогда dA следует рассматривать просто как бесконечно малую работу, а не полный дифференциал. Можно доказать, что и теплота, ее изменение зависит от пути перехода, а поэтому она не является функцией состояния. Поэтому под dQ понимаем бесконечно малое количество теплоты. Учитывая выражение (4), уравнение первого начал термодинамики можно записать следующим образом: $dQ=dU+pdV$.

17. Теплоемкость газов. Уравнение Майера. Теплоемкость идеального двухатомного газа.

Теплоемкостью системы тел (тела) называется физическая величина, равная отношению количества теплоты dQ , которое нужно затратить

для нагревания системы тел (тела), к изменению температуры dT , характеризующей это нагревание: $C = \frac{dQ}{dT}$. $[C]=\text{Дж/К}$.

Удельной теплоемкостью вещества c называется скалярная величина, равная отношению теплоемкости однородного тела C к его массе:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad [c]=\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$$

Молярной теплоемкостью называется физическая величина, численно равная отношению теплоемкости системы C к количеству вещества ν , содержащегося в ней: $C_m = \frac{C}{\nu} = \frac{\mu}{m} \frac{dQ}{dT}$. $[C_m]=\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$

Различают молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении: $C_V = \frac{\mu}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{\mu}{m} \frac{dU}{dT}$; $C_p = \frac{\mu}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$.

Уравнение, связывающее молярные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме имеет вид (уравнение Майера):

$$C_p - C_V = R.$$

Подробно это уравнение, его вывод мы обсудим в следующем параграфе.

Учитывая распределение энергии по степеням свободы и уравнение Майера, получим распределение теплоемкостей C_p и C_V по степеням свободы: $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$; $C_V = \frac{\mu}{m} \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$, $C_V = \frac{i}{2} R$. $C_p = \frac{i+2}{2} R$.

При рассмотрении термодинамических процессов удобно пользоваться соотношением: $C_p / C_V = \gamma = (i+2) / i$.

Величина γ определяется числом и характером степеней свободы молекулы.

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			C_V	C_p	γ
		поступ	вращат.	i			
Одноатомная	—	3	-	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,67
Двухатомная	жесткая	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,40
Трехатомная	жесткая	3	3	6	$3R$	$4R$	1,33

Обратимся к двухатомной молекуле. Если связь между атомами жесткая, то число степеней свободы равна 5 (три поступательных и две вращательных). Теперь предположим, что связь упругая, то есть атомы могут совершать колебания друг относительно дру-

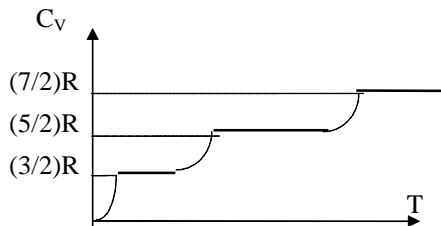


Рис.17.1.

га. Тогда требуется еще одна координата для определения конфигурации молекулы, это расстояние между атомами. Следовательно, у двухатомной молекулы в общем случае шесть степеней свободы. Во многих случаях колебательное движение атомов не возбуждается. Но если колебания совершаются и их амплитуды малы (по сравнению с расстоянием между атомами), то такие колебания можно считать гармоническими. Атомы в этом случае являются гармоническими осцилляторами. Но осциллятор обладает как кинетической, так и потенциальной энергией. Для гармонического осциллятора, как известно из механики, средние значения кинетической и потенциальной энергии равны между собой. Тогда по закону равнораспределения на каждую колебательную степень свободы приходится $kT/2$ в виде кинетической энергии и $kT/2$ в виде потенциальной энергии. Энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы равна не $kT/2$, а $2 \cdot kT/2 = kT$. Поэтому при подсчете степеней свободы надо число колебательных степеней свободы удвоить. Для двухатомного газа

$$C_V = \frac{i}{2} R = (i_n + i_{вр} + 2i_k) R = \frac{7}{2} R,$$

причем C_V не зависит от температуры. Что же наблюдалось на опыте?

Опыт показал (рис.17.1), что в определенном интервале температур эта теплоемкость составляет всего $(5/2)R$, при очень низких температурах она уменьшалась до $(3/2)R$, а при высоких становится больше $3R$. Это означает, что при низких температурах молекулы участвуют только в поступательном движении. По мере повышения T молекулы начинают совершать и вращательные движения. И лишь при высоких температурах она совершает все три вида движения (добавляется колебательное).

Классическая теория такое поведение объяснить не может. Объяснение было получено в рамках квантовой теории. В зависимости теплоемкости от температуры проявляются квантовомеханические свойства молекул - энергия вращательного и колебательного движения у них меняется скачками на величину $h\nu$, где ν - частота вращения или колебания, h - постоянная Планка. Так как получить такой прирост энергии молекула может лишь при соударении с другой, движущейся с большей поступательной скоростью, то при низких температурах колебания и вращения не происходят (соответствующие степени свободы «вымораживаются»). При более высокой температуре средняя энергия, приходящаяся на каждую из этих степеней, зависит от соотношения между $h\nu$ и kT .

Итак, при низких температурах происходит только поступательное движение, нет молекул, которые обладали бы вращательными, тем более колебательными движениями. При средних температурах все молекулы участвуют как в поступательном, так и во вращательном движении, но не участвуют в колебательном. При высоких температурах все молекулы вовлечены и в колебательное движение. При охлаждении теплоемкость по-

нижается с $(7/2)R$ до $(5/2)R$. Это объясняется тем, что колебательная степень свободы «вымораживается». При последующем понижении вымораживаются вращательные степени свободы.

Выходит, что классическая теория о равномерном распределении энергии по степеням свободы при низких температурах практически не применима. Оно верно только для высоких температур.

18. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам.

Для равновесных изопроцессов в газах уравнение первого начала термодинамики ($dQ = dU + dA$) имеет вид: $\frac{m}{\mu} C dT = dU + p dV$.

- Первое начало термодинамики при **изохорическом процессе** ($V = \text{const}$; $dV = 0$, $dA = p dV = 0$): $dQ = dU$ – теплота, сообщаемая системе при изохорическом процессе, идет на изменение внутренней энергии.

$$dQ = dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad Q = \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T,$$

При этом работа не совершается.

- Первое начало термодинамики при **изобарическом процессе** ($p = \text{const}$):

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV, \quad Q = \Delta U + A = \frac{m}{\mu} C_p dT.$$

График изобарического процесса представлена на рис.18.1. Работа изобарного расширения равна площади фигуры, заштрихованной на рис. и имеет значение

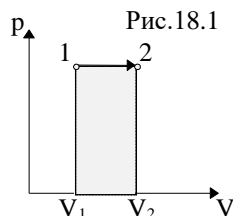
$$A = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1).$$

Здесь же мы сможем вывести уравнение Майера и сформулировать физический смысл универсальной газовой постоянной.

$$\frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV.$$

Для изобарического процесса (с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона) $p dV = \frac{m}{\mu} R dT$. Поэтому $\frac{m}{\mu} C_p dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + \frac{m}{\mu} R dT$, или

$$C_p = C_V + R.$$



Универсальная газовая постоянная численно равна работе, которую необходимо совершить, чтобы нагреть 1 моль вещества на 1 К при постоянном давлении.

- Первое начало термодинамики при **изотермическом процессе**

($T=\text{const}$; $dT=0$; $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT = 0$): $dQ = dA$ – теплота, сообщаемая системе при изотермическом процессе, идет на работу против внешних сил.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Итак, работа при изотермическом процессе:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Изменение внутренней энергии $dU=0$, поэтому теплоемкость системы равна бесконечности.

Если газ изотермически расширяется ($V_2 > V_1$), то к нему подводится тепло, и он совершает положительную работу, которая измеряется площадью, заштрихованной на рисунке фигуры. Если же газ изотермически сжимается ($V_2 < V_1$), то он совершает отрицательную работу (то есть над ним совершают работу внешние силы).

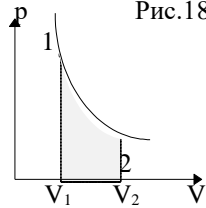


Рис.18.2

19. Адиабатный процесс. Понятие о политропных процессах.

Адиабатным называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой: $dQ=0$, $Q=0$

Чтобы процесс был адиабатным, необходимо, чтобы система была отделена от окружающих тел теплонепроницаемой перегородкой, либо процесс должен быть очень быстро протекающим, причем настолько быстро, чтобы не успел установиться теплообмен.

Из первого закона термодинамики: $dA = -dU$, то есть работа при адиабатическом процессе совершается за счет убыли внутренней энергии.

Для получения уравнений адиабатного процесса рассмотрим один моль газа, для которого: $dA = p dV$, $dU = C_V dT$. $\Rightarrow p dV = C_V dT$

Учтем, что $p = RT/V$ (из уравнения Менделеева-Клапейрона для 1 моля газа), тогда $RT \frac{dV}{V} = -C_V dT$, или $\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$.

Из уравнения Майера: $R = C_p - C_V$, тогда $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$,

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

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

Пусть произошел адиабатный процесс из состояния с параметрами (V_1, T_1) в состояние с (V_2, T_2) .

Проведем интегрирование с соответствующими пределами::

$$(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}, \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_1}{T_2},$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

Для адиабатного процесса уравнение состояния: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ (1)

Из уравнения Менделеева-Клапейрона: $T = pV/R$.

$$TV^{\gamma-1} = \frac{pV}{R} V^{\gamma-1} = pV^\gamma = \text{const}; \quad \text{т.е.} \quad pV^\gamma = \text{const} \quad (2)$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона: $V = RT/p$.

$$pV^\gamma = p \left(\frac{RT}{p} \right)^\gamma = \frac{R^\gamma T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const}; \quad \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const} \quad (3)$$

Уравнения (1), (2) и (3) – уравнения адиабатного процесса, названы уравнениями Пуассона.

Работа адиабатического расширения:

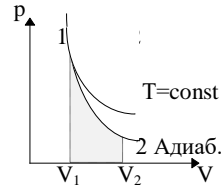
$$A = \int_1^2 p dV = - \int_1^2 dU = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_v dT = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

Здесь мы учли полученное нами из уравнения Майера соотношение:

$\frac{R}{C_v} = \gamma - 1$, откуда $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$. Итак, работа по расширению при адиабатном процессе:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

При сопоставлении адиабатного и изотермического процессов (рис. 19.1) видно, что адиабата проходит более круто, чем изотерма: для изотермы – $pV = \text{const}$, для адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$, а $\gamma > 1$, то есть давление при адиабатическом процессе зависит сильнее. Объяснение этого факта с молекулярно-кинетической точки зрения: давление газа обусловлено ударами молекул о стенки сосуда. При изотермическом процессе изменяется число ударов молекул в единицу времени на единицу площади, а средняя сила ударов не изменяется. При адиабатном процессе



изменяется и среднее число ударов в единицу времени, и средняя сила ударов.

Политропным называется термодинамический процесс, в котором теплоемкость тела постоянна: $C = \text{const}$. Уравнения политропного процесса в идеальном газе:

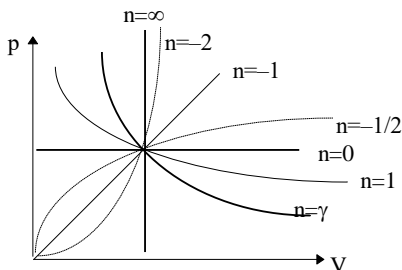
$$pV^n = \text{const}, \quad TV^{n-1} = \text{const},$$

где $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ – показатель политропы.

Приведенные уравнения политропного процесса описывают множество процессов, характеризуемых условием $C = \text{const}$: В зависимости от значения показателя политропы из $pV^n = \text{const}$ следуют уравнения конкретного процесса, принадлежащего этому множеству, что отражено в таблице:

Процессы	n	C	Уравнение процесса в (p, V)
Изобарический	0	C_p	$p = \text{const}$
Изотермический	1	∞	$pV = \text{const}$
Изохорный	∞	C_v	$V = \text{const}$
Адиабатный	γ	0	$pV^\gamma = \text{const}$

Большее разнообразие процессов с $C = \text{const}$ представим на рисунке.



Тема 4.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

20. Круговой процесс. Тепловая машина.

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. С точки зрения первого начала любой мыслимый процесс, не противоречащий закону сохранения и превращения энергии, может быть реализован в природе. Например, если имеются два тела, температуры которых различны, то по первому началу термодинамики не противоречил бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с температурой более высо-

кой. Единственным ограничением, налагаемым первым началом на этот процесс, является требование, чтобы количество теплоты, отданной одним телом, было равно количеству теплоты, полученной вторым.

О направлении процессов, происходящих в действительности, позволяет судить второе начало термодинамики. Оно совместно с первым началом позволяет также установить множество точных количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия. Основоположителем второго начала термодинамики считается французский инженер и физик Сади Карно. Он исследовал условия превращения теплоты в работу.

Чтобы прийти к формулировке второго начала термодинамики, рассмотрим схематически работу тепловой машины. В процессе работы она совершает многократный круговой процесс (цикл).

Круговой процесс – это совокупность термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние. На диаграммах состояния круговые процессы изображаются замкнутыми линиями.

Изменение внутренней энергии равно 0: $\oint dU = 0$. Первое начало для круговых процессов имеет вид: $\oint dQ = \oint dA$.

Прямым циклом называется круговой процесс, в котором система совершает положительную работу $A = \oint pdV > 0$. Замкнутая кривая на диаграмме, изображающая прямой цикл, описывается по часовой стрелке. Для того, чтобы система совершала за цикл положительную работу, надо, чтобы расширение происходило при более высоких давлениях, чем сжатие.

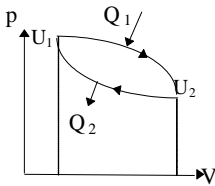


Рис.20.1.

Пусть Q_1 – количество теплоты, которое система получила при расширении (см. рис. 20.1); Q_2 – система отдала при сжатии; U_1 – внутренняя энергия при системы в первом состоянии, U_2 – внутренняя энергия системы во втором состоянии.

При расширении рабочее вещество получает от нагревателя теплоту Q_1 и совершает положительную работу A_1 . Согласно первому началу термодинамики $Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$.

При сжатии над рабочим веществом совершается работа A_2 и при этом оно отдает холодильнику количество теплоты Q_2 : $-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2$

В результате: $Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2$

Таким образом, тепловая машина совершила прямой круговой цикл, в результате которого нагреватель отдал теплоту Q_1 , холодильник получил теплоту Q_2 . Теплота $Q = Q_1 - Q_2$ пошла на выполнение работы $A = A_1 - A_2$.

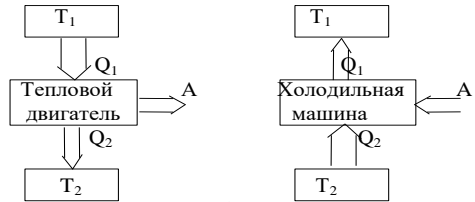
В тепловой машине не вся получаемая извне теплота Q_1 используется для совершения полезной работы. Поэтому тепловая машина характеризу-

ется коэффициентом полезного действия. $K.п.д.(\eta)$ — это отношение совершаемой за цикл работы A к получаемой за цикл теплоте:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

Если при круговом процессе газ, расширяясь, совершает меньшую работу, чем та, которую производят внешние силы при его сжатии, т.е. $A_1 < A_2$, то такой цикл носит название обратного. Он может совершаться в том случае, когда расширение газа происходит при более низкой температуре, чем сжатие. При этом газ отдает больше теплоты, чем получает при расширении. Машины, работающие по обратному циклу, носят название холодильных. В холодильных машинах процесс переноса теплоты от холодного тела к более горячему требует затраты работы внешних сил ($A_2 - A_1$). На диаграмме обратный цикл изображается замкнутой кривой, проходящей против часовой стрелки.

На рис. 20.2. схематически представлены принципы действия теплового двигателя и холодильной машины.



21. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы.

Из формулы (1) предыдущего параграфа видно, что к.п.д. тепловой машины меньше единицы. Наилучшей была бы машина, с к.п.д., равным единице. Такая машина могла бы полностью превращать в работу всю полученную от некоторого тела теплоту, ничего не отдавая холодному. Многочисленные опыты показали невозможность создания подобной машины. К такому выводу впервые пришел Сади Карно в 1824 г. Изучив условия работы тепловых машин, он доказал, что для производства работы тепловой машиной нужно не менее двух источников теплоты с различными температурами. В дальнейшем это детально было изучено Р.Клаузиусом (1850 г.) и В.Кельвином (1852 г.), которые сформулировали *второе начало термодинамики*.

Формулировка Клаузиуса: Тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого к более нагретому телу без каких-либо изменений в системе. Т.е. невозможен процесс, единственным конечным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Из этого определения не вытекает, что тепло не может передаваться от менее нагретого к более нагретому телу. Это происходит в любых холо-

дильных установках, но передача тепла здесь не является конечным результатом, так как при этом совершается работа.

Формулировка Томсона (Кельвина): Невозможно преобразовать в работу всю теплоту, взятую от тела с однородной температурой, не производя никаких других изменений в состоянии системы. Т.е. невозможен процесс, единственным конечным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от некоторого тела, в эквивалентную ей работу.

Здесь не вытекает, что теплота не может быть полностью обращена в работу. Например, при изотермическом процессе ($dU=0$) теплота полностью обращается в работу, но этот результат не является единственным, конечным, так как здесь еще происходит расширение газа.

Видно, что приведенные формулировки эквивалентны.

Второе начало термодинамики был окончательно сформулирован тогда, когда окончились неудачей все попытки создать двигатель, который бы обращал в работу всю полученную им теплоту, не вызывая при этом никаких других изменений состояния система - *вечный двигатель второго рода*. Это двигатель, имеющий к.п.д. 100 %. Поэтому другая формулировка второго начала термодинамики: невозможен перпетуум мобиле второго рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал эту теплоту полностью в работу.

Второе начало термодинамики позволяет разделить все термодинамические процессы на *обратимые* и *необратимые*. Если в результате какого-либо процесса система переходит из состояния А в другое состояние В и если возможно вернуть ее хотя бы одним способом в исходное состояние А и притом так, чтобы во всех остальных телах не произошло никаких изменений, то этот процесс называется обратимым. Если же это сделать невозможно, то процесс называется необратимым. Обратимый процесс можно было бы осуществить в том случае, если прямое и обратное направления его протекания были бы равновозможны и равноценны.

Обратимыми процессами являются процессы, протекающие с очень малой скоростью, в идеальном случае бесконечно медленно. В реальных условиях процессы протекают с конечной скоростью, и поэтому их можно считать обратимыми только с определенной точностью. Наоборот, необратимость является характерным свойством, вытекающим из самой природы тепловых процессов. Примером необратимых процессов являются все процессы, сопровождающиеся трением, процессы теплообмена при конечной разности температур, процессы растворения и диффузии. Эти все процессы в одном направлении протекают самопроизвольно, "сами собой", а для совершения каждого из этих процессов в обратном направлении необходимо, чтобы параллельно происходил какой-то другой, компенсирующий процесс. Следовательно, в земных условиях у событий имеется естественный ход, естественное направление.

Второе начало термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов и тем самым дает ответ на вопрос, какие процессы в природе могут протекать самопроизвольно. Оно указывает на необратимость процесса передачи одной формы энергии – работы в другую – теплоту. Работа – форма передачи энергии упорядоченного движения тела как целого; теплота – форма передачи энергии неупорядоченного хаотического движения. Упорядоченное движение может переходить в неупорядоченное самопроизвольно. Обратный переход возможен лишь при условии совершения работы внешними силами.

22. Цикл Карно.

Анализируя работу тепловых двигателей, Карно пришел к выводу, что наиболее выгодным процессом является обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, так как он характеризуется наибольшим коэффициентом полезного действия. Такой цикл получил название цикла Карно.

Цикл Карно – прямой круговой процесс, при котором выполненная системой работа максимальна.

Пусть некоторая система может вступать в тепловой контакт с двумя тепловыми резервуарами, температуры которых T_1 и T_2 , а теплоемкости бесконечно велики (то есть добавление или отнятие некоторого количества теплоты не изменяет температуры). Примем, что система представляет собой идеальный газ, находящийся в цилиндре под поршнем. Считаем, что стенки и поршень теплонепроницаемы.

Пусть сначала система, находящаяся в состоянии с (p_1, V_1, T_1) , приводится в тепловой контакт с первым резервуаром. При сообщении системе теплоты Q_1 совершается работа против внешних сил, численно равная Q_1 , газ расширяется до объема V_2 .

Затем цилиндр переставляется на изолирующую подставку. Газу предоставляется возможность и дальше расширяться до объема V_3 , чтобы температура стала T_2 .

Переведем цилиндр с поршнем в тепловой контакт со вторым резервуаром с температурой T_2 , причем внешние тела совершают работу Q_2 над системой, так что объем становится V_4 .

Вновь изолируем систему и уменьшаем объем до первоначального значения V_1 , так что температура повысится от T_2 до T_1 .

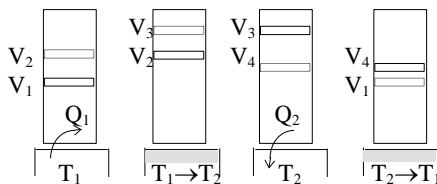


Рис. 22.1.

Если все четыре процесса являются обратимыми, то все наши рассуждения справедливы, и система действительно вернется в исходное состояние с (p_1, V_1, T_1) .

Итак, описанный цикл состоит из двух изотермических ($1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$) и двух адиабатических расширений и сжатий ($2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$) (см. рис.23.1). Машина, совершающая цикл Карно, называется идеальной тепловой машиной.

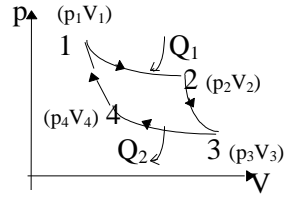


Рис. 22.2.

Работа, совершаемая при изотермическом расширении:

$$A_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad A_1 = Q_1. \quad (1)$$

При адиабатическом расширении работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы, т.к. $Q' = 0$: $A' = -\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2)$

Работа, совершаемая над системой при изотермическом сжатии:

$$A_1 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}; \quad A_2 = Q_2. \quad (2)$$

Работа при адиабатическом сжатии: $A'' = -\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$.

Подсчитаем КПД идеальной тепловой машины.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (3)$$

Запишем уравнения Пуассона для двух адиабатических процессов:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}; \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

Взяв их отношение, получим: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Выразив в формуле (3) $\frac{V_3}{V_4}$

через $\frac{V_2}{V_1}$ и сократив на $\ln \frac{V_2}{V_1}$, получим:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Отсюда сформулируем *первую теорему Карно*: коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего

тела и является функцией только абсолютных температур нагревателя и холодильника.

Вторая теорема Карно: любая тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь большего КПД, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.

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

Термический КПД произвольного обратимого цикла $\eta_{обр} \leq \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}$

где T_{max} и T_{min} – экстремальные значения температуры нагревателя и холодильника, участвующих в осуществлении рассматриваемого цикла.

23. Термодинамическая шкала температур. Недостижимость абсолютного нуля.

Второе начало термодинамики можно использовать для построения термодинамической шкалы температур. Так как КПД цикла Карно не зависит от рабочего тела, то для измерения температуры можно использовать обратимый цикл Карно. Некоторое стандартное тело в определенном состоянии (например, вода, кипящая при атмосферном давлении) выбирается в качестве нагревателя. Другое стандартное тело (например, лед, тающий при атмосферном давлении) выбирается в качестве холодильника. Разность температур T_n и T_x (сами температуры пока неизвестны) делится на произвольное число частей и устанавливается значение градуса (скажем, на сто частей). Осуществляется идеальный цикл Карно с каким-либо веществом. Измеряется количество теплоты Q_1 , заимствованной от нагревателя, и количество теплоты Q_2 , отданной холодильнику. Согласно выражению для КПД тепловой машины: $\frac{T_n - T_x}{T_n} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ можно записать: $\frac{T_x}{T_n} = \frac{Q_2}{Q_1}$.

Имея, кроме того, условие $T_n - T_x = 100^\circ$, получаем два уравнения, определяющие T_n и T_x . Если теперь взять некоторое вещество при неизвестной температуре T и использовать его в качестве нагревателя при прежнем холодильнике (температура T_x), то, проводя цикл Карно и измеряя Q_1' и Q_2' , можно написать: $\frac{Q_2'}{Q_1'} = \frac{T_x}{T}$. Отсюда находится искомая температура. По-

строенная таким образом шкала температур, как выяснилось, практически совпадает со шкалой, получаемой при измерениях с газовым термометром.

Из уравнения $\frac{T_x}{T_n} = \frac{Q_2}{Q_1}$ следует, что нулем температуры является

температура, при которой количество теплоты $Q_2=0$.

В этом случае КПД цикла Карно должен равняться единице. Так как большим он стать не может (по первому началу термодинамики), то эта температура наименьшая. Напомним, что абсолютный нуль температуры - это $t=-273,15^0$. Согласно второму началу термодинамики невозможно получить КПД тепловой машины, равный единице, поэтому можно дать еще одну формулировку второго начала термодинамики: *абсолютный нуль температуры принципиально недостижим, хотя к нему можно приблизиться сколь угодно близко*. В настоящее время уже получена температура, составляющая 0,0001 К.

24. Энтропия. Приведенная теплота.

Понятие энтропии впервые было введено Р.Клаузиусом в 1862 году. Для выяснения физического содержания этого понятия рассматривают отношение теплоты Q , полученной телом в *изотермическом* процессе, к температуре T теплоотдающего тела, называемое *приведенным количеством теплоты*:

$$Q^* = \frac{Q}{T}$$

Для произвольного процесса приведенное количество теплоты равно:

$$Q^* = \int \frac{dQ}{T},$$

где dQ – количество теплоты, сообщенное системе на элементарном участке процесса теплоотдающим телом, температура которого T .

Строгий теоретический анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое системе в *любом обратимом круговом процессе*,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1)$$

Подынтегральное (1) выражение является полным дифференциалом, то есть суммарная приведенная теплота не зависит от пути перехода, а зависит лишь от состояния, следовательно, она является *функцией состояния*. Функция состояния S , дифференциал которой:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

называется *энтропией*. Здесь dQ – бесконечно малое количество теплоты, сообщенное системе в элементарном обратимом процессе. Интегрируя выражение (2), получим

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S,$$

где S_1 и S_2 – значения энтропии в состояниях 1 и 2, ΔS – изменение энтропии в течение обратимого процесса. Изменение энтропии в любом обратимом процессе, переводящем систему из состояния 1 в состояние 2, равно приведенному количеству теплоты, переданному системе в этом процессе.

Каждому состоянию тела соответствует одно определенное значение энтропии. Поэтому *энтропия является однозначной функцией состояния*. Физический смысл имеет не сама энтропия, а лишь разность энтропий

Клаузиусом были получены следующие важные положения, которые сформулируем без доказательства:

1. Энтропия является *аддитивной* величиной: энтропия системы из нескольких тел является суммой энтропий всех тел.

2. Энтропия определяется только с точностью до произвольной постоянной.

3. Если в изолированной системе происходят обратимые процессы, то ее энтропия остается неизменной $S_2 - S_1 = \Delta S = 0$; $S = const..$

4. Энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает. Энтропия изолированной системы не может уменьшаться ни при каких процессах.

Математически эти положения можно записать в виде неравенства

называемого *неравенством Клаузиуса*:
$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \text{или} \quad S_2 - S_1 \geq 0 \quad (3)$$

5. Энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

В природе все реальные процессы являются необратимыми. Поэтому можно утверждать, что все процессы в конечной изолированной системе ведут к увеличению энтропии. Это принцип возрастания энтропии. Основываясь на вышеизложенном, можно так сформулировать второе начало термодинамики: *в изолированных системах возможны лишь такие процессы, при которых энтропия не убывает. Она постоянна, если процессы обратимы, и возрастает, если процессы необратимы.*

Если система не изолирована, то ее энтропия может вести себя произвольным образом. Если система отдает тепло ($\Delta Q < 0$), то ее энтропия убывает. Если такая система совершает замкнутый цикл, то энтропия в конце цикла будет равна исходному значению, то есть ее изменение равно нулю. Однако на разных этапах энтропия может и убывать, и возрастать, но так, что сумма всех изменений энтропии равно нулю.

25. Изменение энтропии при некоторых процессах.

По первому закону термодинамики: $dQ = dU + dA$. Известно, что для обратимых процессов: $dS = \frac{dQ}{T}$, поэтому $dQ = T dS$.

Применим эти формулы к идеальному газу: $T dS = dU + dA$

или
$$T dS = \frac{m}{\mu} C_v dT + p dV .$$

Используя уравнения Менделеева-Клапейрона: $p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$, получим

$$T dS = \frac{m}{\mu} C_v dT + \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} .$$

Произведя разделение переменных, получим $dS = \frac{m}{\mu} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$.

Изменение энтропии при термодинамических процессах в идеальном газе:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) .$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона позволяет выразить изменение энтропии через другие параметры состояния идеального газа:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} \left(C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) .$$

При переходе идеального газа из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии не зависит от типа процесса перехода.

а) Обратимся к изотермическому процессу ($T_1=T_2$)
$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Первый закон термодинамики: $T dS = dU + dA$

$$dA = T dS - dU = -d(U - TS) = -dF$$

$F = U - TS$ – третья функция состояния, которая называется *свободной энергией*.

Свободная энергия – это та часть энергии, которая при обратимом изотермическом процессе может быть полностью обращена в тепло (в работу, так $dQ = dA$).

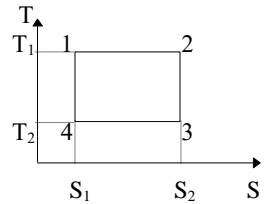
б) Для адиабатного процесса: $dQ=0$, следовательно $dS = dQ/T = 0$, то есть при адиабатных процессах энтропия не изменяет своего значения. Поэтому обратимый адиабатный процесс называют также *изэнтропическим*, а адиабату *изэнтропией*.

Рассмотрим теперь цикл Карно в переменных не (p, V) , а (T, S) .

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1); \quad Q_{34} = T_2(S_1 - S_2) = -T_2(S_2 - S_1)$$

$$A = Q_{12} + Q_{34} = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$$

Мы получили работу идеальной тепловой машины за цикл.



в) При изохорном процессе ($V_1=V_2$) $\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

з) При изобарном процессе: $dQ = dU + pdV$

$$dQ = d(U + pV) = dH, \quad T dS = dH$$

$H = U + pV$ – четвертая функция состояния – *энтальпия*.

Изменение энтальпии равно количеству теплоты, которое сообщают системе или отводят от нее при постоянном давлении. ΔH характеризует тепловые эффекты фазовых переходов, химических реакций и других процессов при постоянном давлении.

26. Энтропия и термодинамическая вероятность. Теорема Нернста.

Понятие энтропии имеет двойное истолкование: макроскопическое и микроскопическое. Соотношение $dS = \frac{dQ}{T}$ является макроскопическим определением энтропии. Микроскопический смысл энтропии установил Л.Больцман, который показал, что *энтропия является функцией термодинамической вероятности*

Термодинамическая система представляет собой ассоциацию громадного числа частиц, микросостояние которых обуславливает состояние макросистемы в целом.

Термодинамическая вероятность системы W – это число всевозможных распределений частиц по координатам и скоростям, соответствующих данному термодинамическому состоянию.

То есть это число микроскопических состояний, которые реализуют данное макросостояние системы. В отличие от математической вероятности, нормированной так, что она не может быть больше единицы, термодинамическая вероятность нормируется так, чтобы все вероятности (если это возможно) выражались целыми числами, то есть $W \geq 1$.

Для системы, состоящей из α отсеков:
$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_\alpha!}$$

Пусть система мысленно разделена на 2 отсека. Тогда термодинамическая вероятность:
$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

W имеет минимальное значение при $n=0$ и $n=N$, то есть когда все частицы в одном отсеке, W максимальна, когда $n=N/2$, то есть когда частицы распределены по отсекам равномерно.

Таким образом, наиболее вероятное состояние макросистемы соответствует беспорядочному тепловому движению составляющих ее частиц, так как при этом число возможных микросостояний отдельных частиц максимально по сравнению с любыми другими, более упорядоченными формами движения этих частиц. Таким образом, наиболее вероятным является состояние макросистемы, при котором вся энергия переходит в теплоту, равномерно распределенную между телами.

Термодинамическая вероятность и энтропия связаны соотношением (формула Больцмана):
$$S = k \ln W$$

Таким образом, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.

Соответственно второе начало термодинамики может быть сформулировано так: *все естественные процессы в изолированной термодинамической системе протекают так, что система переходит от состояний, менее вероятных, к состояниям, более вероятным.*

Изменение термодинамической вероятности $\Delta W \geq 0$. Изменение энтропии системы:
$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1},$$

где W_1 и W_2 - значения термодинамической вероятности в состоянии 1 и 2.

Если процесс обратимый, $\Delta W=0$ ($W=const$), и $\Delta S=0$, $S=const$

Если процесс необратимый, $\Delta W > 0$ (W – возрастает) и $\Delta S > 0$ (S – возрастает). Необратимый процесс переводит систему из менее вероятного состояния в более вероятное, в пределе - равновесное состояние, которому соответствует наибольшая термодинамическая вероятность. Энтропия равновесного состояния максимальна. **Энтропия является мерой беспорядка системы.**

Так как энергия беспорядочного движения частиц газа пропорциональна температуре, то при нуле температуры беспорядочное движение должно прекратиться – частицы будут располагаться наиболее упорядоченным образом. Этой наибольшей упорядоченности расположения частиц должна отвечать наименьшая энтропия. В.Нернст (1864-1941), основываясь на ряде физико-химических наблюдений, высказал положение, часто называемое третьим началом термодинамики: *энтропия всех тел в состоянии*

равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина:

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

Так как энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, то эту постоянную удобно взять равной нулю. Отметим, однако, что это произвольное допущение, поскольку энтропия по своей *сущности* всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной. Из теоремы Нернста следует, что теплоемкости C_p и C_v при 0 К равны нулю.

Тема 5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

27. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

При описании свойств газов мы считали их идеальными, если они находились в таких условиях, когда можно пренебрегать собственными размерами молекул по сравнению с расстоянием между ними и не учитывать потенциальную энергию взаимодействия по сравнению с кинетической энергией молекул. При увеличении давления и понижении температуры средние расстояния между молекулами уменьшаются. Средняя кинетическая энергия молекул становится сравнимой с потенциальной энергией взаимодействия, и поведение газа все больше отличается от идеального.

Реальным называется газ, между молекулами которого действуют силы межмолекулярного взаимодействия, состоящие из сил притяжения и сил отталкивания.

Для получения уравнения состояния реального газа необходимо учесть собственный объем молекул и энергию взаимодействия молекул на расстоянии. Наличие собственного объема молекул приводит к уменьшению объема, предоставленного молекулам, на некоторую величину. Силы притяжения между молекулами газа вызывают уменьшение давления молекул газа на стенки сосуда на некоторую величину p_i .

Это уравнение может получено путем соответствующего изменения уравнения Менделеева-Клапейрона путем внесения в него поправок.

Уравнение состояния реального газа (*уравнение Ван-дер-Ваальса*) для одного моля имеет вид:

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

где p - давление, оказываемое на стенки сосуда, V_M - объем одного моля газа, a и b - постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем. Поправка $p_i = a/V_M^2$ - внутреннее давление, обусловленное силами взаимного притяжения между молекулами. Поправка b характеризует ту часть объема, которая недоступ-

на для движения молекул. Она равна учетверенному собственному объему молекул, содержащихся в моле газа: $b = (2/3)\pi d^3 N_A$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа имеет вид:

$$\left(p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V_M^2} \right) \left(V_m - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет построить теоретические изотермы реального газа и сравнить их с изотермами идеального газа и экспериментальными изотермами реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса после нескольких преобразований можно записать в виде:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Это уравнение третьей степени относительно V . Кубическое уравнение может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых.

Первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах – кривые для T_1 и T_2 (рис.27.1.) Второму случаю изотермы при высоких температурах (одно значение объема V отвечает одному значению давления p), то есть любая изотерма начиная от изотермы для T_k .

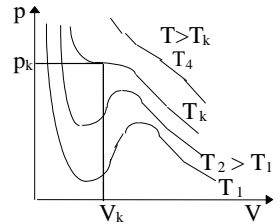


Рис.27.1.

28. Экспериментальные изотермы реального газа. Критическое состояние вещества.

На рис. 28.1 представлено семейство теоретических изотерм для реального газа - CO_2 , которые впервые были получены и исследованы ирландским ученым Т.Эндрюсом (1813-1885).

Совпадение изотерм идеального и реального газа наблюдается при малых давлениях и больших объемах (так как при этих условиях газ можно считать идеальным). Для семейства изотерм Ван-дер-Ваальса характерно так называемой *критической* изотермы (при температуре T_k) имеющий точку перегиба при некотором давлении p_k и объеме V_k ; при $T > T_k$ все изотермы идут монотонно, при $T < T_k$ все изотермы имеют минимум и максимум.

Экспериментальные изотермы, снятые при температурах выше критической, отражают монотонное увеличение давлений газа при уменьшении его объема. При температурах, меньше критической, эксперимент показывает, что изотермы на участке 2,6 имеют «полочку». Часть 6–7 отвечает газообразному состоянию, а часть 1–2 – жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6-2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется паром, а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

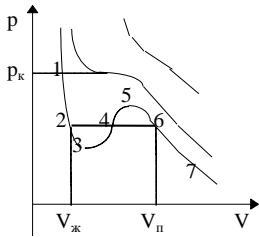


Рис.28.1

Состояния на участке 3–4–5 не наблюдаются экспериментально; состояния 2–3 и 5–6 могут быть реализованы при особых условиях. Участок 2–3 соответствует т.н. *перегретой жидкости*. Участок 5-6 – пересыщенному пару.

Эти неустойчивые состояния называются *метастабильными*. Горизонтальный участок реальной изотермы расположен так, что площади, ограниченные им и теоретической изотерме. В обоих случаях работа должна быть одинакова, следовательно, указанные выше площади должны быть равновелики.

Если *через* крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая (рис. 29.2), ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму p, V под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа — область пара. Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ же при температуре выше критической не может быть превращен и жидкость ни при каком давлении.

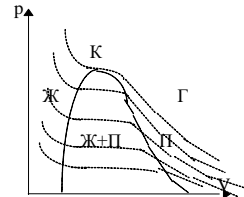


Рис.29.2.

Понятие критической температуры было введено в науку Менделеевым. Как видно из графиков реальных изотерм и изотерм Ван-дер-Ваальса, при критической температуре изотерма реального газа имеет точку перегиба. Это значит, что в критической точке действительные корни становятся равными друг другу. В них первая и вторая производные давления по объему становятся равными нулю:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2};$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0; \quad \frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

Из этих соотношений получаем: $V_K = 3b, T_K = 8/(27bR)$. Подставив эти величины в выражение для давления, получим: $p_K = a/27b^2$.

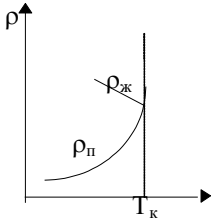


Рис.33.3.

Отношение $\frac{p_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8} \neq 1$ не зависит от приро-

ды газа и резко отличается от единицы. Следовательно, вблизи критической точки нельзя пользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона. В критическом состоянии парообразное и жидкое состояния неразличимы.

Газ, занимающий весь объем сосуда, является насыщенным паром. При сжатии объем его непрерывно растет уменьшается, а плотность растет. После начала конденсации в сосуде имеется и жидкость, и насыщенный пар, который имеет плотность, зависящую только от температуры. Поэтому при изотермическом уменьшении объема, предоставленного пару, он частично конденсируется, но плотность его не изменяется. На рис. 33.3 показана зависимость от температуры плотности жидкости и ее насыщенного пара. При критической температуре обе плотности сравниваются, различие в свойствах жидкости и пара исчезает.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только свойства газов и паров, но и жидкостей. Анализ изотерм реального газа показывает, что превращение реального газа в жидкость возможно только при температурах, меньших критической, и при соответствующих давлениях.

29. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля-Томсона.

В идеальном газе отсутствуют молекулярные взаимодействия, поэтому его внутренняя энергия, представляющая собой кинетическую энергию теплового движения молекул, зависит от температуры газа, но не зависит от занимаемого газом объема. В реальных газах нельзя пренебрегать взаимодействиями молекул, и потому внутренняя энергия реального газа находится суммированием кинетической энергии движения молекул E_K и потенциальной энергии их взаимодействия E_p :

$$U_{\text{д.а.}} = \dot{A}_E + \dot{A}_D$$

Выразим E_K и E_p через макроскопические характеристики системы.

Как и для идеального газа, кинетическая энергия молекул реального газа по определению пропорциональна его температуре, и для 1 моль

$$\dot{A}_E = \frac{i}{2} RT = \tilde{N}_V T$$

Потенциальная энергия молекулярного взаимодействия зависит от взаимного расположения молекул и потому должна изменяться при изменении объема газа. Учтем, что элементарная работа сил взаимодействия при $T = \text{const}$ равна:

$$dA = -p_i dV = -\frac{a}{V^2} dV.$$

Эта работа связана с изменением потенциальной энергии взаимодействия молекул: $dA = -dE_P$, то есть $dE_P = \frac{a}{V^2} dV$. Поэтому $E_P = -\frac{a}{V} + E_0$

Приняв потенциальную энергию при $V \rightarrow \infty$ равной нулю, получим для внутренней энергии реального газа следующее выражение:

$$U_{P.G.} = \tilde{N}_V T - \frac{a}{V}.$$

В отличие от идеального газа температура реального газа может изменяться даже в том случае, если его внутренняя энергия остается постоянной, так как она зависит не только от температуры, но и от объема.

Если исключить обмен энергией между газом и внешней средой, то сумма присущей молекулам газа кинетической и потенциальной энергией должна оставаться постоянной. Следовательно, изменение одного из видов энергии должно компенсироваться противоположным изменением второго вида энергии: $\Delta E_P = -\Delta E_K$.

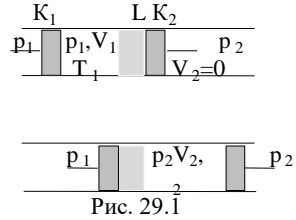
Рассмотрим явление *адиабатического расширения газа в вакуум*. Представим себе сосуд, разделенный на две части перегородкой. В одной части находится газ, в другой - вакуум. Если убрать перегородку, то газ устремится в пустую часть сосуда. Так как работа против внешних сил в рассматриваемом случае отсутствует и, по условию, теплообмена нет, то внутренняя энергия газа до и после расширения газа должна быть одинаковой:

вой: $C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}$. Изменение температуры:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Так как $V_2 > V_1$, то $T_2 < T_1$ (при расширении в пустоту газ Ван-дер-Ваальса охлаждается).

Особый интерес представляет процесс, предложенный Джоулем и осуществленный позднее Томсоном. Схема опыта Джоуля-Томсона изображена на рисунке 29.1. Основными частями устройства являются трубка М с адиабатическими стенками, пористая перегородка L и два подвижных поршня K_1 и K_2 . В начале опыта газ с параметрами p_1 , V_1 и T_1 находился в левой части прибора. Затем газ под постоянным внешним давлением p_1 (действующим на поршень K_1) перегоняется через перегородку в правую часть прибора, где он находится под неизменным давлением p_2 . Происходит падение давления вследствие гидродинамического сопротивления перегородки ($p_1 > p_2$), или дросселирование газа. Процесс заканчивается проталкиванием газа в правую часть прибора, где газ характеризуется параметрами p_2 , V_2 и T_2 .



В зависимости от начальных параметров изменение температуры реального газа $\Delta T = T_2 - T_1$ может иметь тот или иной знак., в частности, может оказаться равным нулю. Если $\Delta T < 0$ (газ охлаждается)- это положительный эффект Джоуля-Томсона, если $\Delta T > 0$ (газ нагревается) - отрицательный. Перемена знака происходит при температуре, называемой *температурой инверсии*.

Согласно первому началу термодинамики для адиабатических изменений: $\Delta U = -A$, то есть: $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$, откуда:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$$C_v (T_2 - T_1) = (p_1 V_1 - p_2 V_2) - \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right).$$

Отрицательный эффект Джоуля-Томсона имеет место, когда работа внешних сил положительна и ее величина больше работы против внешних сил притяжения: $(p_1 V_1 - p_2 V_2) > 0$ и $(p_1 V_1 - p_2 V_2) > \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right)$.

В этом случае внешняя работа (за вычетом работы против внутренних сил) вызывает увеличение теплового движения молекул ($T_2 > T_1$).

Положительный эффект Джоуля-Томсона ($T_2 < T_1$) означает, что либо внешняя работа положительная, но она меньше работы против внутренних сил, либо внешняя работа отрицательная:

$$(p_1 V_1 - p_2 V_2) > 0, (p_1 V_1 - p_2 V_2) < \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right) \text{ либо } (p_1 V_1 - p_2 V_2) < 0.$$

В обоих случаях на работу против внутренних сил притяжения будет израсходована часть кинетической энергии (газ охлаждается).

Если внешняя работа равна приросту потенциальной составляющей внутренней энергии: $(p_1V_1 - p_2V_2) = \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right)$, то температура газа при

дросселировании газа не изменяется (нулевой эффект Джоуля-Томсона $T_2 = T_1$), а температура, соответствующая нулевому эффекту Джоуля-Томсона, называется температурой инверсии. Ее приблизительные значения: $T_i \approx 6T_k$. Опыты показали, что большинство газов, расширяясь при комнатной температуре и не очень больших давлениях, охлаждается. Исключение составил водород, гелий.

Эффект Джоуля-Томсона используется для сжижения газов. Если заранее достаточно охладить газ, а затем произвести процесс Джоуля-Томсона, то произойдет дальнейшее охлаждение. Если охлажденной порцией газа охлаждать следующие порции, то можно добиться сжижения газа.

30. Равновесие жидкости и пара. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Рассматривая экспериментальные изотермы реального газа, мы впервые обнаружили, что вещество при одинаковых внешних условиях может находиться в различных состояниях: и жидком и газообразном, или, в различных фазах. *Фазой* будем называть часть системы, ограниченную поверхностью раздела, с одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Если две или несколько фаз вещества существуют одновременно и при этом масса одной фазы не увеличивается за счет другой фазы, то говорят о *фазовом равновесии*. Переход вещества из одной фазы в другую называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*.

В состоянии равновесия жидкости и пара происходит обмен энергиями не только в виде теплоты или работы, но и благодаря обмену частицами. В этом случае молекулы непрерывно переходят из жидкости в пар и обратно. Возникает вопрос, при каких условиях возможно равновесие в системе, отдельные части которой обмениваются между собой частицами?

Если число частиц в системе не меняется, то изменение внутренней энергии системы:

$$dU = TdS - pdV.$$

Если число частиц N меняется, то его можно рассматривать как еще одну переменную, определяющую величину dU : $dU = TdS - pdV$.

$$dU = TdS - pdV - \mu dN$$

Коэффициент μ называется *химическим потенциалом системы*. Его физический смысл: это свободная энергия, приходящаяся на одну частицу; она зависит от p и T .

Равновесие между двумя фазами наступит в случае, когда:

$$T_1=T_2; p_1=p_2; \mu_1=\mu_2.$$

Если температура и давление таковы, что $\mu_1 < \mu_2$, то равновесие будет достигнуто, если все молекулы перейдут в фазу 1; в случае $\mu_1 > \mu_2$ все молекулы перейдут в фазу 2.

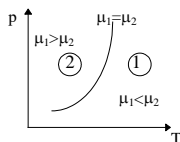


Рис.30.1.

Если же T и P таковы, что $\mu_1 = \mu_2$, то любое число N_1 молекул первой фазы будет находиться в равновесии с $N_2 = N - N_1$ молекулами второй фазы.

Геометрическое место точек на диаграмме (T, p) , для которых выполняется условие $\mu_1 = \mu_2$, называется кривой фазового равновесия.

Можно аналитически получить зависимость, описывающую кривую фазового равновесия.

Для вывода этого соотношения представим, что с единицей массы вещества проводится очень узкий цикл Карно (рис.30.2).

На рисунке V_n' соответствует удельному объему пара, $V_{ж}'$ - удельному объему жидкости. КПД бесконечно узкого цикла Карно равен отношению работы ΔA , определяемого площадью, ограниченной изотермами и адиабатами цикла, к затраченной теплоте Q - теплоте конденсации:

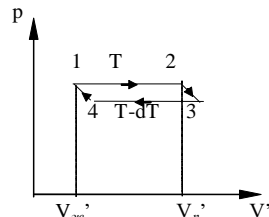


Рис.30.2.

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q} \quad \text{Для рассматриваемого случая:}$$

$$Q = \lambda m, \quad \text{где } \lambda \text{ - удельная теплота конденсации (парообразования);}$$

$$\Delta A \approx dp(V_n' - V_{ж}')m. \quad \text{Так как для идеального цикла } \eta = \frac{dT}{T}, \text{ то}$$

$$\frac{dp(V_n' - V_{ж}')m}{\lambda m} = \frac{dT}{T}.$$

$$\text{Отсюда} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(V_n' - V_{ж}')T}.$$

Это выражение носит название *формулы Клапейрона-Клаузиуса*.

При достаточно низких давлениях и высоких температурах плотность насыщенных паров понижается настолько, что свойства пара приближают-

ся к свойствам идеального газа. В этом случае, так как $V_{п}' \gg V_{ж}'$ и $V_{п}' \approx \frac{RT}{\mu p}$. $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p \mu}{T^2 R}$; $\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\lambda \mu}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow d(\ln p) = -d\left(\frac{\lambda \mu}{RT}\right)$

В этих условия λ можно считать не зависящей от T . Тогда

$$\ln p = -\left(\frac{\lambda \mu}{RT}\right) + const \quad \text{и} \quad p = const \cdot \exp\left(-\frac{\lambda \mu}{RT}\right)$$

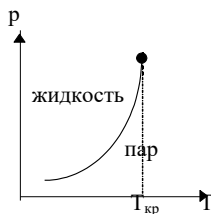


Рис.30.3

Так как $\lambda \gg \frac{RT}{\mu}$ (удельная теплота парообразования

значительно превосходит энергию теплового движения единицы массы вещества), то зависимость $p(T)$ представляет резко возрастающую функцию; кривая заканчивается при $T=T_{кр}$.

Тема 6. ЖИДКОСТИ

31. Свойства жидкого состояния вещества.

Жидкость занимает по свойствам и строению промежуточное положение между газами и твердыми кристаллическими веществами. Поэтому обладает свойствами как газообразных, так и твердых веществ. В молекулярно-кинетической теории различные агрегатные состояния вещества связывают с различной степенью упорядоченности молекул. Для твердых тел наблюдается так называемый *дальний порядок* в расположении частиц, т.е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на больших расстояниях. В жидкостях имеет место так называемый *ближний порядок* в расположении частиц, т.е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимы с межатомными. При температурах, близких к температуре кристаллизации, структура жидкости близка к твердому телу. При высоких температурах, близких к температуре кипения, структура жидкости соответствует газообразному состоянию – практически все молекулы участвуют в хаотическом тепловом движении.

Жидкости, подобно твердым телам, обладают определенным объемом, а подобно газам, принимают форму сосуда, в котором они находятся. Молекулы газа практически не связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия, и в данном случае средняя энергия теплового движения молекул газа гораздо больше средней потенциальной энергии, обусловленной силами притяжения между ними, поэтому молекулы газа разлетаются в разные стороны и газ занимает предоставленный ему объем. В твердых и жидких телах силы притяжения между молекулами уже суще-

ственны и удерживают молекулы на определенном расстоянии друг от друга. В этом случае средняя энергия теплового движения молекул меньше средней потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия, и ее недостаточно для преодоления сил притяжения между молекулами, поэтому твердые тела и жидкости имеют определенный объем.

Давление в жидкостях с увеличением температуры и уменьшением объема возрастает весьма резко. Объемное расширение жидкостей гораздо меньше, чем паров и газов, так как более значительны силы, связывающие молекулы в жидкости; то же замечание касается теплового расширения.

Теплоемкости жидкостей обычно растут с температурой (хотя и незначительно). Отношение C_p/C_v практически равно единице.

Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита. Разработка ряда проблем в исследовании сложных свойств жидкости принадлежит Я.И. Френкелю (1894–1952). Тепловое движение в жидкости он объяснял тем, что каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, после чего скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстоянии порядка межатомного. Таким образом, молекулы жидкости довольно медленно перемещаются по всей массе жидкости. С повышением температуры жидкости частота колебательного движения резко увеличивается, возрастает подвижность молекул.

На основе модели Френкеля можно объяснить некоторые *отличительные особенности* свойств жидкости. Так, жидкости даже вблизи критической температуры обладают гораздо большей *вязкостью*, чем газы, и вязкость с ростом температуры уменьшается (а не растет, как у газов). Объясняется это иным характером процесса передачи импульса: он передается молекулами, совершающими перескок из одного равновесного состояния в другое, а эти перескоки с ростом температуры существенно учащаются. *Диффузия* в жидкостях происходит только за счет перескоков молекул, и она происходит гораздо медленнее, чем в газах. *Теплопроводность* жидкостей обусловлена обменом кинетической энергии между частицами, колеблющимися около своих положений равновесия с различными амплитудами; резкие перескоки молекул заметной роли не играют. Механизм теплопроводности похож на механизм ее в газах. Характерной особенностью жидкости является ее способность иметь *свободную поверхность* (не ограниченную твердыми стенками).

Было предложено несколько теорий молекулярного строения жидкостей.

1. Зонная модель. В данный момент времени жидкость можно рассматривать как состоящую из областей, где молекулы расположены в правильном порядке, образуя своего рода микрокристалл (зона). Эти области

как бы разделены веществом, находящимся в газообразном состоянии. С течением времени эти области образуются в других местах и т.д.

2. Теория квазикристаллического строения. Рассмотрим кристалл, находящийся при абсолютном нуле температуры (см. рис.31.1.) Выделим в нем произвольное направление и построим график зависимости вероятности P найти молекулу газа на некотором расстоянии от другой молекулы, помещенной в начале координат. Этот график представится линиями 1 - молекулы находятся в узлах кристаллической решетки. При более высокой температуре получится кривая 2 - молекулы колеблются вокруг неподвижных положений равновесия, вблизи которых и проводят большую часть времени. Строгая периодичность повторения максимумов вероятности в идеальном кристалле распространяется сколь угодно далеко от выбранной частицы; поэтому принято говорить, что в твердом теле существует «дальний порядок».

В случае жидкости вероятность представляется кривой 3: вблизи каждой молекулы ее соседки расположены более или менее закономерно, но вдали этот порядок нарушается (ближний порядок). На графике расстояния измерены в долях радиуса молекулы (r/r_0).

3. Термодинамическая модель. В этой теории вводят две величины: 1) радиальная функция распределения, представляющая собой вероятность обнаружить некоторую пару атомов на расстоянии от R до $R+dR$ и 2) межмолекулярный потенциал. Если эти величины известны из сравнения теоретических и экспериментальных данных, то теория предположительно предсказывает свойства тех или иных жидкостей.

Строгой теории жидкого состояния до сих пор не создано.

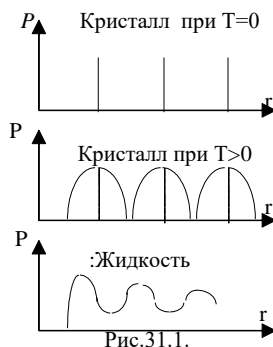


Рис.31.1.

32. Поверхностный слой. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.

Поверхность жидкости, соприкасающейся с другой средой, например, с ее собственным паром, с какой-либо другой жидкостью или с твердым телом (в частности, со стенками сосуда, в котором она содержится), находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Возникают эти особые условия потому, что молекулы пограничного слоя жидкости окружены молекулами той же жидкости не со всех сторон.

Рассмотрим две молекулы внутри жидкости. Пусть r – расстояние, при котором рассматриваемая молекула взаимодействует с соседней молекулой. Если молекула находится на расстоянии, большем чем r , то взаимодействия нет. Такой радиус называют *радиусом молекулярного взаимодей-*

ствия, а сфера этого радиуса – *сферой молекулярного действия*. Величина r имеет порядок нескольких молекулярных диаметров ($\sim 10^{-9}\text{м}$).

В сфере молекулярного действия молекулы в глубине заполнены равномерно.

Для второй, поверхностной, молекулы часть соседей – это частицы второй среды. В случае, если жидкость граничит со своим собственным паром (насыщенным), то есть в случае, когда мы имеем дело с одним веществом, сила, испытываемая молекулами поверхностного слоя, направлена *внутрь* жидкости. Это объясняется тем, что плотность молекул в жидкости много больше, чем в насыщенном паре над жидкостью.

Поэтому сила притяжения, испытываемая молекулой поверхностного слоя со стороны жидкости больше, чем со стороны молекул пара. Действием молекул в выступающей части сферы молекулярного действия (в поверхностном слое) можно пренебречь. Но тогда будет действовать некоторая равнодействующая, направленная вглубь жидкости. Таким образом, результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость давление, называемое **молекулярным** (или внутренним) **давлением**. Молекулярное давление не действует на тело, помещенное в жидкость, так как оно обусловлено силами, действующими только между молекулами самой жидкости.

Суммарная энергия частиц жидкости складывается из энергии их хаотического (теплого) движения и потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Для перемещения молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой надо затратить работу. Эта работа совершается за счет кинетической энергии молекул и идет на увеличение их потенциальной энергии. Поэтому молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, которой обладают молекулы в поверхностном слое жидкости, называемая *поверхностной энергией*, пропорциональна площади слоя ΔS :
$$\Delta U = \sigma \Delta S \quad (1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объеме она имела минимальную поверхность, т.е. форму шара. Наблюдая мельчайшие капельки, взвешенные в воздухе, можно видеть, что они действительно имеют форму шариков, но несколько искаженную из-за действия сил земного тяготения.

Итак, *условием устойчивого равновесия жидкости является минимум поверхностной энергии*. Это означает, что жидкость при заданном объеме должна иметь наименьшую площадь поверхности, т. е. жидкость стремится

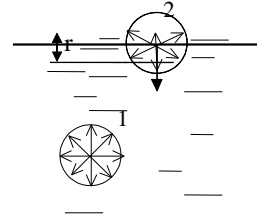


Рис.32.1.

сократить площадь свободной поверхности. В этом случае поверхностный слой жидкости можно уподобить растянутой упругой пленке, в которой действуют силы натяжения.

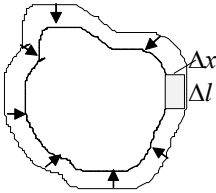


Рис.32.2.

Рассмотрим поверхность жидкости (рис.32.2), ограниченную замкнутым контуром. Под действием сил поверхностного натяжения (направлены по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно участку контура, на который они действуют) поверхность жидкости сократилась и рассматриваемый контур переместился в положение, отмеченное штриховой линией. Силы, действующие со стороны выделенного участка на границах с ним участка, совершают работу

$$\Delta A = F \Delta x = f \Delta l \Delta x,$$

где f – сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости. Но $\Delta l \Delta x = \Delta S$, тогда

$$\Delta A = f \Delta S. \quad (2)$$

Эта работа совершается за счет уменьшения поверхностной энергии, то есть $\Delta A = -\Delta U$.

Сравнивая (1) и (2), видим что $\sigma = f$, то есть коэффициент поверхностного натяжения может быть определен как величина, равная силе, действующей по касательной к поверхности жидкости, приходящейся на единицу длины линии раздела. ($[\sigma] = \text{Н/м}$.)

Из (2) можно видеть также, что коэффициент поверхностного натяжения измеряется работой, необходимой для увеличения площади поверхности жидкости при постоянной температуре на единицу. $[\sigma] = \text{Дж/м}^2$.

Из (1) следует, что изменение площади поверхности dS влечет за собой изменение потенциальной энергии $dU_s = \sigma dS$, которое сопровождается совершением работы $dA = -dU_s = -\sigma dS$.

Если изменение поверхности осуществляется изотермически, то, как известно, необходимая для этого работа равна изменению свободной энергии:

$$dA = -dF_s.$$

(Если изменение поверхности жидкости происходит адиабатно, то ее температура изменится.)

Значит, избыточная потенциальная энергия поверхности жидкости является свободной энергией поверхности и, следовательно, $\sigma = F_s / S$, то есть коэффициент поверхностного натяжения жидкости можно определить как свободную энергию единицы площади этой поверхности.

Большинство жидкостей при температуре 300 К имеет поверхностное натяжение порядка 10^{-2} - 10^{-1} Н/м. Поверхностное натяжение с повышением

температуры уменьшается, так как увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости.

Поверхностное натяжение существенным образом зависит от примесей, имеющих в жидкостях. Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-активными*. Наиболее известным поверхностно-активным веществом отношению к воде является мыло. Оно сильно уменьшает ее поверхностное натяжение (примерно с $7,3 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м). Поверхностно-активными веществами, понижающими поверхностное натяжение воды, являются также спирты, эфиры, нефть и др.

Существуют вещества (сахар, соль), которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости благодаря тому, что их молекулы взаимодействуют с молекулами жидкости сильнее, чем молекулы жидкости между собой. Например, если посолить мыльный раствор, то в поверхностный слой жидкости выталкивается молекул больше, чем в пресной воде. В мыловаренной технике мыло «высаливается» этим способом из раствора.

33. Явления на границе жидкости и твердого тела.

Из опыта известно, что капля воды растекается на стекле и принимает форму, изображенную на рис., в то время как ртуть на той же поверхности превращается в несколько сплюснутую каплю (рис.). В первом случае говорят, что жидкость *смачивает* твердую поверхность, во втором – *не смачивает* ее. Смачивание зависит от характера сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся сред. Для смачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, и жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом. Для несмачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела меньше, чем между молекулами жидкости, и жидкость стремится уменьшить поверхность своего соприкосновения с твердым телом.

Когда две среды, твердая и жидкая, находятся в соприкосновении, то молекулы поверхностных слоев взаимодействуют между собой. В этом случае сила поверхностного натяжения не только обусловлена свойствами жидкого и твердого тела, но эти силы оказывают влияние и на взаимодействие жидкого и твердого тела. Поэтому имеет смысл говорить об относительной силе взаимодействия F_{12} и относительном коэффициенте поверхностного натяжения σ_{12} . (на границе элемента контура Δl : $F_{12} = \sigma_{12} \Delta l$).

Пусть в соприкосновении находятся три среды: твердая, жидкая и газообразная. Вся система примет конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной энергии (поверхностной, в поле силы тяжести и т.п.). Вдоль контура, ограничивающего

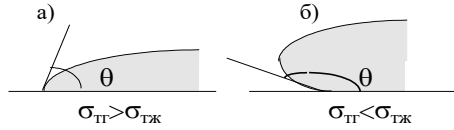


Рис. 33.1.

жидкость на твердом теле, имеет место уравнивание трех сил поверхностных натяжений: $\vec{F}_{тг}$ – на границе твердое тело - газ, $\vec{F}_{тж}$ – на границе твердое тело - жидкость, $\vec{F}_{гж}$ – на границе газ - жидкость:

$$\vec{F}_{тг} + \vec{F}_{тж} + \vec{F}_{гж} = 0.$$

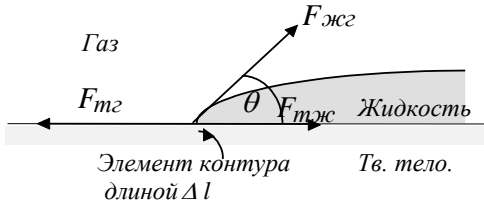


Рис.33.2.

Из рисунка 40.2. следует, что условие равновесия элемента контура длиной Δl запишется следующим образом:

$$\Delta l \sigma_{тг} = \Delta l \sigma_{тж} + \Delta l \sigma_{гж} \cos \theta \quad (1),$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{гж}$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границах: твердое тело - газ, твердое тело - жидкость и жидкость - газ, θ – краевой угол.

Краевой угол – это отсчитываемый внутри жидкости угол между касательными к поверхности твердого тела и к поверхности жидкости. В соответствии с (1):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{гж}}.$$

Для выражения должно выполняться условие:

$$\left| \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{гж}} \right| \leq 1. \quad (2)$$

Это условие не выполняется в двух случаях:

$$1) \sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{гж}$$

жидкость неограниченно растекается по поверхности твердого тела – имеет место *полное смачивание*. При полном смачивании краевой угол равен нулю.

$$2) \sigma_{тжс} > \sigma_{жсг} + \sigma_{тсг}$$

поверхность, по которой жидкость граничит с твердым телом, стягивается в точку, жидкость отделяется от твердой поверхности – имеет место *полное несмачивание*. При полном несмачивании краевой угол равен π .

При соблюдении условия (2) краевой угол может оказаться острым или тупым. Если $\sigma_{тсг} > \sigma_{тжс}$, то $\cos\theta > 0$ и краевой угол острый. В этом случае имеет место *частичное смачивание*. Если $\sigma_{тсг} < \sigma_{тжс}$, $\cos\theta < 0$ и краевой угол тупой. В этом случае имеет место *частичное несмачивание*. (см. рис.40.1)

Смачивание или несмачивание жидкостью твердого тела приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке (капилляре) или в узком зазоре между двумя стенками искривленной оказывается вся поверхность. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогнутую форму, если не смачивает - выпуклую. Такого рода поверхности называют *менисками*.

34. Давление под искривленной поверхностью жидкости.

Если поверхность жидкости не плоская, то стремление ее к сокращению приведет к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности это дополнительное давление положительно, в случае вогнутой поверхности - отрицательно.

Вычислим добавочное давление Δp для сферической поверхности жидкости (рис.34.1). Рассечем мысленно сферическую каплю жидкости диаметральной плоскостью на два полушария. Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются с силой, равной

$$F = l\sigma = 2\pi R\sigma.$$

Эта сила прижимает друг к другу оба полушария по поверхности $S = \pi R^2$ и, следовательно, обуславливает дополнительное давление

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\sigma}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}.$$

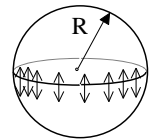


Рис.34.1.

Кривизна сферической поверхности всюду одинакова и определяется радиусом сферы R . Чем меньше R , тем больше кривизна поверхности. Для сферической поверхности кривизна $H=1/R$.

Если форма поверхности несферическая, то Δp выражается через среднюю кривизну нормального сечения. *Нормальным сечением* поверхности называется линия пересечения поверхности плоскостью, проходящей через нормаль в данной точке. В геометрии доказывается, что полусумма обратных радиусов кривизны: $H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ для любой пары взаимно

перпендикулярных нормальных сечений имеет одно и то же значение. Эта величина и есть средняя кривизна поверхности в данной точке.

Радиусы R_1 и R_2 в формуле – алгебраические величины. Если центр кривизны нормального сечения находится под данной поверхностью, соответствующий радиус кривизны положителен; если центр кривизны лежит над поверхностью, радиус кривизны отрицателен. Неплоская поверхность может иметь среднюю кривизну, равную нулю. Для этого нужно, чтобы радиусы кривизны R_1 и R_2 были одинаковы по величине и противоположны по знаку.

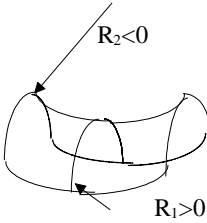


Рис.34.2.

Для сферы $H=1/R$, поэтому $\Delta p = 2H\sigma$.

Лаплас доказал, что эта формула справедлива для поверхности любой формы, если под H понимать среднюю кривизну поверхности в той точке, под которой определяется дополнительное давление. Подставив сюда выражение для средней кривизны, получим формулу для добавочного давления под произвольной поверхностью:

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

Это *формула Лапласа*. Для сферической искривленной поверхности ($R_1=R_2=R$) это выражение переходит в $\Delta p = 2\sigma / R$, для цилиндрической ($R_1=R, R_2=\infty$) – избыточное давление $\Delta p = \sigma / R$. В случае плоской поверхности ($R_1=R_2=\infty$) силы поверхностного натяжения избыточного давления не создают. Добавочное давление обуславливает изменение уровня жидкости в узких трубках (капилляр), вследствие чего оно еще называется *капиллярным давлением*.

35. Капиллярность.

Изменение высоты уровня жидкости в узких трубках или зазорах получило название *капиллярности*. (Лат. capillus) означает волос. Капилляр – «трубка, тонкая, как волос»).

Если опустить капилляр в смачиваемую жидкость, то под действием лапласовского давления жидкость в нем поднимается. Между жидкостью в капилляре и широком сосуде устанавливается разность уровней h , при которой капиллярное (добавочное) давление уравновешивается гидростатическим:

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh.$$

Здесь R – радиус мениска. Выразим его через краевой угол θ и радиус капилляра r :

$R = \frac{r}{\cos \theta}$. Тогда высота поднятия

жидкости в капилляре:

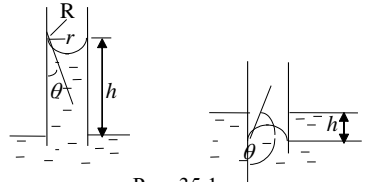


Рис. 35.1.

Смачивающая жидкость ($\theta < \pi/2$, $\cos \theta > 0$) поднимается по капилляру, и эта формула дает положительное значение h , а несмачивающая жидкость ($\theta > \pi/2$, $\cos \theta < 0$) опускается по капилляру, и формула дает отрицательные значения h . Из полученного выражения видно, что высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. В тонких капиллярах жидкость поднимается достаточно высоко

Рассмотрим поднятие смачивающей жидкости между двумя пластинами, разделенными узким зазором d . Если пластины параллельны, то мениск имеет цилиндрическую форму. Высота капиллярного подъема в этом случае также определяется из условия равенства лапласовского и гидростатического давлений. Для цилиндрической поверхности $R_1 = R$ – радиус цилиндра, $R_2 = \infty$, поэтому избыточное давление за счет искривления поверхности: $\Delta p = \frac{\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{d}$, тогда высота капиллярного подъема в этом слу-

чае:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}.$$

Капиллярные явления имеют большое значение в природе и технике. Например, влагообмен в почве и в растениях осуществляется за счет поднятия воды по тончайшим капиллярам. В капилляре переменного сечения капля смачиваемой жидкости под воздействием разности лапласовских

давлений втягивается в сторону его утончения. Этим объясняется т.н. расклинивающее действие смачивающих жидкостей: жидкости, проникая в микротрещины, увеличивают их и тем самым понижают прочность твердых тел. На капиллярности основано действие фитилей, впитывание влаги бетоном и т.д.

36. Жидкие растворы. Осмотическое давление.

Сравнительно редко встречаются жидкости чистые, то есть содержащие частицы одного вида. Большинство жидкостей являются смесью различных веществ. Если одно из них содержится в такой смеси в количестве много большем, чем другие, то смесь называется *раствором*, а преобладающее вещество является *растворителем*. Рассмотрим *жидкие* растворы, причем ограничимся случаем *бинарных* растворов, состоящих только из двух веществ - *растворителя* и *растворенного вещества*.

В жидкостях могут растворяться твердые вещества, жидкости, газы. При образовании раствора молекулы растворенного вещества равномерно распределяются между молекулами растворителя, в результате образуется однородная по физическим свойствам система.

Количественно растворы характеризуются концентрацией. Весовая концентрация - отношение массы растворенного вещества к массе всего растворителя. Молярная концентрация - отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в растворе.

Если раствор разбавленный (концентрация мала), то расстояния между молекулами растворенного вещества будут намного больше их размеров, вследствие чего поведение растворенного вещества в слабом растворе подобно поведению идеального газа. Растворенное вещество должно оказывать на стенки сосуда такое же давление, какое оказывает газ на стенки сосуда. Парциальное давление растворенного вещества называется осмотическим давлением и обозначается $p_{осм}$. Его можно определить из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p_{осм} = \frac{m RT}{\mu V},$$

где m – масса растворенного вещества в растворе, μ – молярная масса вещества, V – объем раствора. Величина $C = \frac{m}{\mu V}$ определяет количество рас-

творенного вещества в единице объема раствора, или молярная концентрация. С использованием этого обозначения выражение для осмотического давления можно записать и в следующем виде:

$$p_{осм} = CRT \quad (1)$$

Это выражение называется законом Вант-Гоффа (1887 г.).

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление, оказываемое растворенным веществом, равно давлению, которое производило бы это же вещество в газообразном состоянии в том же объеме и при той же температуре.

Для того чтобы обнаружить осмотическое давление, используют полунепроницаемые перегородки, которые свободно пропускают растворитель, но задерживают молекулы растворенного вещества (рис.36.1).

В сосуде а, опущенном в воду находится раствор сахара. Дном этого сосуда служит полунепроницаемая перегородка П. Верхняя часть сосуда оканчивается длинной трубкой b. В начале сосуд располагают так, чтобы верхний уровень раствора в нем совпадал бы с уровнем воды сс, в которую опущен прибор. В течение нескольких часов наблюдается поднятие уровня жидкости в трубке b. Под воздействием осмотического давления уровень раствора поднимается до тех пор, пока гидростатическое давление поднявшегося столба жидкости не окажется равным осмотическому давлению раствора сахара: $p_{осм} = \rho gh$, где ρ – плотность раствора. Поднятие раствора в трубке связано с засасыванием воды в сосуд через полунепроницаемую перегородку.

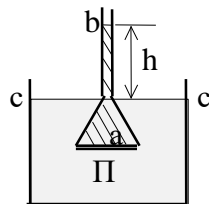


Рис.36.1

Измеряя таким образом осмотическое давление, Вант-Гофф установил, что оно в соответствии с уравнением (1) пропорционально концентрации растворенного вещества и температуре.

Для слабых растворов многих веществ закон Вант-Гоффа выполняется хорошо. Однако в ряде случаев, например растворов солей, осмотическое давление оказывается значительно больше вычисленного по (1). Это объясняется электролитической диссоциацией - распадом молекул на ионы. В результате возрастает число частиц, создающих осмотическое давление, соответственно возрастает и само осмотическое давление. Оно может быть определено по следующему соотношению:

$$p = (1 + \alpha(k - 1))CRT,$$

где k – число ионов, на которые распадается одна молекула, α – коэффициент диссоциации (отношение числа распавшихся молекул к первоначальному числу)

Осмотическое давление играет большую роль в процессах, происходящих в живых организмах. Это объясняется тем, что оболочки клеток животных и растений представляют собой полунепроницаемые перегородки, а жидкость – растворы различных солей.

Тема 7. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

37. Кристаллические и аморфные тела.

Дальний порядок в кристаллах. Физические типы кристаллов.

Твердыми телами называются тела, которые обладают постоянством формы и объема. Различают кристаллические и аморфные твердые тела. Подавляющее большинство твердых тел в природе имеет кристаллическое строение (например, почти все минералы, металлы).

Рассмотрим отличительные особенности кристаллического состояния.

1. Самой характерной чертой кристаллических веществ является свойство **анизотропии**. Она заключается в зависимости ряда физических свойств (например, механических, тепловых, электрических, оптических) от направления.

Тела, свойства которых одинаковы по всем направлениям, называются **изотропными**. Газы, почти все жидкости и аморфные тела изотропны. Аморфные тела ведут себя как жидкости, но только потерявшие свойство текучести, или обладающие чрезвычайно высокой вязкостью. Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом, и в аморфном состоянии. Например, сера, которая в кристаллическом состоянии имеет минимальную энергию, поэтому кристаллическое состояние у серы устойчиво, а аморфное – нет.

Существует большая группа веществ, которые аморфными не являются, но обладают свойством изотропии. Это поликристаллические вещества. К ним относятся все металлы. Поликристалл состоит из плотно расположенных кристалликов. Изотропия объясняется беспорядком в расположении этих кристалликов.

Большие одиночные кристаллы, которые получают из расплава или раствора, называются *монокристаллами*.

2. Второй характерный признак, отличающий кристаллы от аморфных тел, – это поведение при расплавлении. Пусть тело равномерно нагревается и количество подводимого тепла постоянно. Тогда графически поведение будет выглядеть следующим образом.

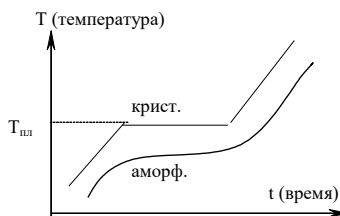


Рис.37.1.

3. Кристаллические тела имеют правильную геометрическую форму. А аморфные нет. Если же форма кристалла нарушена условиями роста и механической обработки, то принадлежность образца к кристаллам может быть определена по следующим особенностям: 1) поверхность скола есть плоскость; 2) постоянство углов между плоскостями скола.

Кристаллическое состояние – это предмет изучения современной физики. В основе теории твердого тела лежит модель бесконечного совершенного монокристалла. Закономерное расположение частиц в кристалле соблюдается на сотнях тысяч или миллионах межчастичных расстояний.

Поэтому говорят о существовании в кристаллах «дальнего порядка» расположения частиц в отличие от ближнего порядка в жидкостях и аморфных телах.

Вследствие правильного расположения атомов кристалл обладает свойствами симметрии. Симметрия кристаллической решетки – ее свойство совмещаться с собой при некоторых пространственных перемещениях, например параллельных переносах, поворотах, отражениях или их комбинациях и т. д. Например, правильный шестиугольник. Применительно к кристаллам имеются операции симметрии: поворот вокруг оси; зеркальное отображение в плоскости; зеркальное отображение в точке; зеркальное отображение в плоскости с последующим поворотом вокруг оси.

Идеальный монокристалл можно представить себе как периодическую структуру, называемую кристаллической решеткой. С геометрической точки зрения такую структуру можно получить с помощью операции параллельного переноса, которая называется **трансляцией**. Она описывается вектором:

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

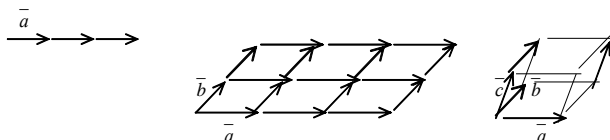


Рис.37.2.

При перемещении кристалла вдоль трех направлений на отрезки a , b , c параллельно самому себе, будет воспроизводиться конфигурация частиц, образующих кристалл. Всякая пространственная решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента – *элементарной ячейки*.

Для описания элементарных ячеек пользуются кристаллографическими осями координат, которые проводят параллельно ребрам элементарной ячейки, а начало координат выбирают в левом углу передней грани элементарной ячейки. Элементарная кристаллическая ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на ребрах a , b , c с углами α , β и γ между ребрами. Величины a , b , c и α , β и γ называются *параметрами элементарной ячейки*.

В зависимости от рода частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характера сил взаимодействия (притяжения) между ними кристаллы разделяются на четыре типа: ионные, атомные, молекулярные, металлические. Силы отталкивания обусловлены деформациями электронных оболочек ионов, атомов, молекул, то есть имеют единую природу для всех типов кристаллов.

1. *Ионными* называют кристаллы, в узлах которых находятся ионы чередующихся знаков. Силы притяжения обусловлены электростатическим притяжением зарядов. Связь, обусловленная кулоновскими силами притяжения между разноименными заряженными ионами называется *ионной* (или *гетерополярной*). В ионной решетке нельзя выделить отдельные молекулы: кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу. Примерами ионных кристаллов являются такие соединения как $NaCl$, $CsCl$, MgO , CaO .

2. Атомными называют такие кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых расположены *атомы*. Силы притяжения обусловлены существующими между атомами *ковалентными связями* (или *гомополярными*). Эти связи имеют квантово-механическое происхождение (когда два электрона принадлежат двум атомам и они неразличимы). Примеры ковалентных кристаллов – алмаз и графит (два различных состояния углерода), кремний, германий, некоторые неорганические соединения (ZnS , BeO и др.)

3. Молекулярные кристаллы – в узлах кристаллической решетки расположены нейтральные *молекулы*. Силы притяжения в них обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, то есть незначительным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Примеры молекулярных кристаллов – кристаллы инертных газов (Ne , Ar , Kr , Xe), лед, сухой лед CO_2 , а также газы O_2 , N_2 в твердом состоянии. Ван-дер-ваальсовы силы довольно слабые, поэтому молекулярные кристаллы легко деформируются и разрушаются.

4. Решетки металлов – в узлах кристаллической решетки расположены положительные ионы металла, то есть элементы, потерявшие 2 или 3 электрона. Эти электроны находятся в движении и образуют своего рода идеальный газ электронов, которые удерживаются в электростатическом поле, создаваемом решеткой положительно заряженных ионов металлов. Это т.н. электроны проводимости. Они обуславливают электропроводность металлов. Кроме того, по структуре металлы являются поликристаллическими, этим объясняется шероховатая поверхность скола.

Кроме вышеуказанных типов связей между частицами в кристаллах возможны смешанные связи. Различные комбинации взаимодействий создают многообразие в строении кристаллов.

В различных плоскостях, которые можно провести в кристалле, расстояния между частицами окажутся различными. Так как силы, действующие между частицами, зависят от расстояния, то разнообразные физические свойства кристаллов зависят от направления, то есть кристалл является анизотропным.

38. Дефекты в кристаллах.

Тот правильный порядок в кристаллах, о котором говорилось в 44 параграфе, существует лишь в очень малых объемах реальных кристаллов. В них обязательно присутствуют те или иные искажения, то есть отклонения от упорядоченного расположения в узлах решетки, которые называются *дефектами*. Дефекты делятся на *макроскопические*, возникающие в процессе образования и роста кристаллов (например, трещины, поры, инородные макроскопические включения), и *микроскопические*, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности.

Микродефекты делятся на точечные и линейные. Точечные дефекты бывают трех типов:

1) вакансии – отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 38.1, а) (дефект по Шоттки);

2) междуузельный атом – атом, внедрившийся в междуузельное пространство (рис. 38.1, б) (дефект по Френкелю);

3) примесный атом – атом примеси, либо замещающий атом основного вещества в кристаллической решетке (примесь замещения, рис. 45.1, в), либо внедрившийся в междуузельное пространство (примесь внедрения, рис. 38.1, б; только в междуузели вместо атома основного вещества располагается атом примеси). Точечные дефекты нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка, – в этом состоит их характерная особенность.

Линейные дефекты нарушают дальний порядок. Как следует из опытов, механические свойства кристаллов в значительной степени определяются дефектами особого вида – дислокациями. *Дислокации* – линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей.

Дислокации бывают *краевые* и *винтовые*. Если одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла, то край этой плоскости образует краевую дислокацию (рис. 38.2, а). В случае винтовой дислокации (рис. 38.2, б) ни одна из атомных плоскостей внутри кристалла не обрывается, а сами плоскости лишь приблизительно параллельны и смыкаются друг с другом так, что фактически кристалл состоит из одной атомной плоскости, изогнутой по винтовой поверхности.

Плотность дислокаций (число дислокаций, приходящихся на единицу площади поверхности кристалла) для совершенных монокристаллов составляет 10^2 – 10^3 см⁻², для деформированных кристаллов – 10^{10} – 10^{12} см⁻².

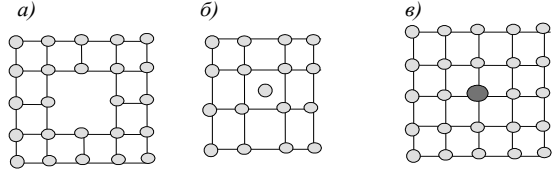


Рис.38.1

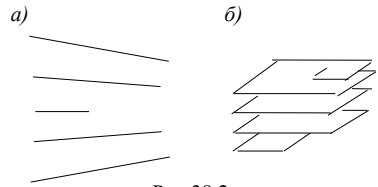


Рис.38.2.

Дислокации никогда не обрываются, они либо выходят на поверхность, либо разветвляются, поэтому в реальном кристалле образуются плоские или пространственные сетки дислокаций. Дислокации и их движение можно наблюдать с помощью электронного микроскопа, а также методом избирательного травления – в местах выхода дислокации на поверхность возникают ямки травления (интенсивное разрушение кристалла под действием реагента), «проявляющие» дислокации.

Наличие дефектов, особенно при внедрении атомов, приводит к изменению физических свойств, например электропроводности.

Дислокация изменяет технические свойства: способность вещества к разрушению в результате внешних напряжений происходит при значениях на 2-3 порядка меньше, чем вычислено для идеального кристалла. Хотя механизм деформации не ясен, но есть основания полагать, что она происходит по краевым дислокациям.

39. Силы, действующие между частицами в твердом теле. Тепловое расширение твердых тел.

Все твердые тела, одни в большей, другие в меньшей степени сопротивляются разрыву, следовательно, между частицами, образующими твердое тело, действуют силы притяжения. Силы притяжения между частицами возрастают при их сближении. С другой стороны, частицы, образующие твердое тело, не сближаются неограниченно. При сближении частиц начинают проявляться силы отталкивания, возрастающие по мере уменьшения расстояния. Равновесное состояние кристалла соответствует такому расположению частиц, При котором силы притяжения между частицами, образующими его, уравновешиваются силами отталкивания.

Силы притяжения проявляются при таких расстояниях, при которых силы отталкивания еще не сказываются. Следовательно, чтобы силы отталкивания могли бы уравновесить силы притяжения, они должны возрастать при уменьшении расстояния между частицами быстрее, чем силы притяжения. Как показывает теория, зависимость силы притяжения между частицами от расстояния между ними может быть выражена уравнением:

$$F_{np} = -\frac{b}{r^{m+1}},$$
 где $b=const$, а m зависит от физической природы силы притяжения (молекулярная, ионная и др.). Зависимость силы отталкивания приблизительно представляется выражением $F_{от} = \frac{a}{r^{n+1}}$, где n и a постоянные, причем $n > m$ (так зависимость отталкивания круче). Результирующая сила: $F = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}$, которая графически представляется на рис.40.1.

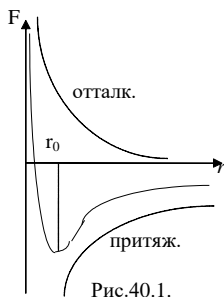


Рис.40.1.

При $r=r_0$ $F=0$, то есть $F_{\text{отт}} = F_{\text{пр.}}$.

При равновесии частицы будут находиться на расстоянии r_0 друг от друга.

Суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц складывается из потенциальной энергии, обусловленной притяжением частиц и потенциальной энергии, обусловленной

отталкиванием ($E_p = -\int F dr$): $E_p = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$,

где A и B – постоянные. Оценки показывают, что можно положить $n=12$, $m=6$. Пусть E_0 – соответ-

ствует минимуму на кривой потенциальной энергии. Тогда

$$E_p = E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right].$$

Если частицы неподвижны, то есть если их кинетическая энергия равна нулю, то они находятся на расстоянии r_0 (см. рис.40.2). Однако в действительность даже при абсолютном нуле частицы твердого тела совершают колебания. Следовательно, частица, обладающая и кинетической энергией, будет находиться в точке r_1 . Частица колеблется между точками $[aa_1]$. В результате несимметричности кривой потенциальной энергии частица при своем движении вправо смещается на большее расстояние, чем при движении влево, так что среднее положение, занимаемое частицей при колебаниях, не совпадает с $r=r_0$, а смещается. Несимметричность кривой, выражающей взаимодействие частиц, обуславливает расширение твердых тел при нагревании.

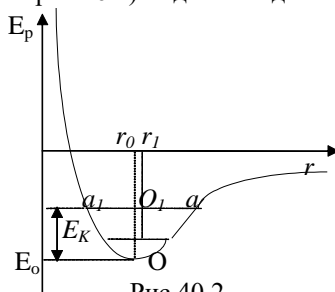


Рис.40.2.

40. Теплоемкость твердых тел.

Тепловое движение в твердых телах заключается в колебаниях атомов относительно положений равновесия, расположенных в узлах кристаллической решетки. Атомы в решетке взаимодействуют, поэтому и колебания атомов являются не свободными, а связанными, однако по мере повышения температуры связь между атомами играет все меньшую роль в колебательных процессах и при достаточно высоких температурах можно принять, что колебания становятся свободными.

Рассмотрим по классической теории. На каждую степень свободы приходится энергия: $\frac{1}{2}kT$; на i степеней свободы в одной молекуле:

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{i}{2}kT. \text{ Рассмотрим атомную решетку, для каждого атома в ней } i=3:$$

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3}{2}kT. \text{ Внутренняя энергия одного моля: } U_K = \frac{3}{2}kTN_A = \frac{3}{2}RT.$$

Однако атом, находящийся в узле кристаллической решетки, обладает не только кинетической энергией теплового движения, но и потенциальной энергией взаимодействия с соседними частицами, причем вклад этого вида сравним с кинетической: $U_K = U_{II}$

Внутренняя энергия одного моля одноатомного кристалла:

$$U = U_K + U_{II} = 3RT.$$

Объем твердого тела при нагревании изменяется слабо ($\beta \sim 10^{-5} \text{ 1/K}$), то

$$\text{можно считать: } C = C_p \cong C_v, \text{ тогда: } C = \frac{dU}{dT} = 3R,$$

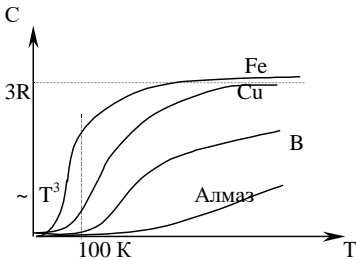
$$C = 3R$$

закон Дюлонга и Пти: теплоемкость одного моля всех одноатомных кристаллов есть величина постоянная.

При комнатной температуре закон Дюлонга и Пти выполняется и примерно принимает значения около $C=3R=25 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, то есть имеется соответствие с теорией. Но с классической точки зрения теплоемкость металлов должна быть значительно больше. В металлах имеются электроны проводимости, с классической точки зрения они обладают тремя степенями свободы. Если считать, что число их равно числу атомов, то электроны (как свободные частицы) должны внести в теплоемкость вклад $C_3=1,5R$, то есть увеличить ее на 50%. В действительности этого нет, и закон Дюлонга и Пти справедлив и для металлов.

Кроме того, классическая теория не объясняет экспериментальной зависимости C от T : при понижении температуры теплоемкость всех тел уменьшается, а величина теплоемкости становится зависящей от температуры.

Не может она объяснить также исключений из закона Дюлонга и Пти: алмаз, бериллий, бор, кремний и алюминий имеют при комнатной температуре теплоемкость, значительно меньшую $3R$. При повышении температуры их теплоемкость растет, приближаясь к $3R$ при существенно более высокой температуре.



При повышении температуры их теплоемкость растет, приближаясь к $3R$ при существенно более высокой температуре.

Строгую теорию можно построить лишь на базе квантовой механики. Эйнштейн предложил простую модель для объяснения температурного хода теплоемкости кристаллов. Согласно этой модели: каждый атом представляет собой осциллятор, колеблющийся с некоторой частотой, одинаковой для всех атомов

кристалла.

В отличие от классической модели здесь рассматривается квантовый осциллятор, энергия которого может принимать только дискретные значения, кратные $h\nu_0$, где ν_0 — частота колебаний осциллятора, h — постоянная планка.

В твердом теле происходит распространение колебаний со скоростью звука. С ними связаны некие фиктивные частицы — фононы. Каждая частица характеризуется энергией, равной $h\nu$. Если пользоваться представлениями о фононах, то можно сказать, что тепловое движение частиц в твердом теле обусловлено именно ими. При абсолютном нуле температуры фононы отсутствуют, а с повышением T их число возрастает, но не линейно, а по более сложному закону (при низких температурах пропорционально T^3). То есть твердое тело можно рассматривать как сосуд, содержащий газ из фононов.

Именно при этих температурах начинается существенное отклонение экспериментальной зависимости теплоемкости от закона Дюлонга и Пти.

Дебай уточнил теорию, считая, что в кристалле реализуется целый спектр колебаний. Согласно его теории:

$$U = aT^4,$$

где $a = \frac{4}{5} \pi^5 \left(\frac{L}{v}\right)^3 \frac{k^4}{h^3}$, L — линейные размеры кристалла, v — скорость

фононов. Тогда

$$C = \frac{dU}{dT} = 4aT^3.$$

Полученное выражение представляет собой закон «кубов» Дебая. При низких температурах энергия, приходящаяся на одну степень свободы, меньше энергии фонона:

$$\frac{1}{2} kT < h\nu \Rightarrow T < \frac{2h\nu}{k} = 100K \Rightarrow T_D < 100K$$

где T_D – температура Дебая. Для большинства твердых тел она порядка 100 К, но алмаза она равна 2000К, бериллия – 1160К, алюминия – 418 К. Таким образом объясняются исключения в температурной зависимости теплоемкости. При высоких температурах суммарная энергия фононов значительно возрастает, и можно уже не учитывать квантование энергии осцилляторов. «Работает» классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Теория Дебая не объясняет, почему у металлов не проявляется вклад в теплоемкость электронов проводимости. Это объясняется в электронной теории вещества.

41. Равновесие фаз. Фазовые переходы. Диаграмма состояния.

Фазой называется часть системы, однородная по физическим и химическим свойствам. Одно и то же по химическому составу вещество может находиться в разных фазах. Если в воде находится лед, то система состоит из трех фаз: льда, воды и паров воды в воздухе. При определенных условиях (равенство давлений, температур, химических потенциалов) фазы могут находиться в равновесии друг с другом. Состояния равновесия двух фаз изображаются на диаграмме (p,T) линией $p=f(T)$.

Три фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме (p,T) соответствует тройная точка. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.

Переход из одной фазы в другую – *фазовый переход* – всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменением в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).

Различают фазовые переходы двух родов. *Фазовый переход I рода* (например, плавление, кристаллизация и т. д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой теплотой фазового перехода. Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объяснение этому можно дать следующим образом. Например, при плавлении телу можно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных переходах – из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние — степень беспорядка увеличивается, то есть, согласно второму началу термодинамики, этот

процесс связан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением тепла и изменением объема, называются **фазовыми переходами II рода**. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Общая трактовка фазовых переходов II рода предложена академиком Л. Д. Ландау (1908–1968). Согласно этой трактовке, фазовые переходы II рода связаны изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенном давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при $T=2,9\text{K}$ в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

Для наглядности изображения фазовых превращений используется диаграмма состояния. На рисунке 42.1. изображена примерная диаграмма состояний некоторого вещества. Линиями $AT_{\text{тр}}$ (кривая плавления), $BT_{\text{тр}}$ (кривая сублимации), $KT_{\text{тр}}$ (кривая испарения) поле диаграммы делится на три области, соответствующие условиям существования твердой, жидкой и газообразной фаз. Точка $T_{\text{тр}}$ – тройная точка. По фазовой диаграмме легко определить, в каком состоянии находится данное вещество при заданных условиях (p и T). Точка K на кривой равновесия жидкой и газообразной фаз – критическая точка.

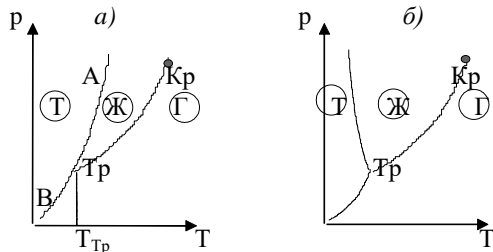


Рис.42.1.

Термодинамика дает метод расчета кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества. Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, производная от равновесного давления по температуре равна:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(V_2' - V_1')T}, \text{ где } q \text{ – удельная теплота фазового перехода, } (V_2' - V_1') \text{ –}$$

изменение удельного объема вещества при переходе его из первой фазы во вторую, T – температура перехода.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку q и T – положительные, наклон задается зна-

ком $(V_2' - V_1')$. При испарении жидкостей и сублимации твердых тел объем вещества всегда возрастает, поэтому $\frac{dp}{dT} > 0$; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (рис.42.1, а). Для некоторых же веществ (вода, германий, чугун, висмут и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, то есть $\frac{dp}{dT} < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (рис.42.1, б).

На диаграмме удобно изображать также процессы изменения состояния вещества. Проследим изобарическое ($p = \text{const}$) нагревание вещества, находящегося в твердом состоянии 1 (см. рис. 49.2). При температуре, соответствующей точке 2, тело начинает плавиться, при температуре, соответствующей точке 3, — испаряться. При дальнейшем повышении температуры целиком переходит в газообразное состояние. Если же вещество находится в твердом состоянии, то при изобарном нагревании (штриховая прямая 5-6), кристалл превращается в газ минуя жидкую фазу.

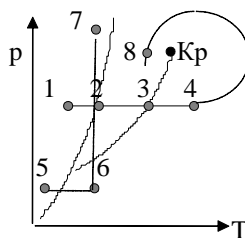


Рис.42.2.

Из состояния 7 при изотермическом сжатии вещество проходит следующие три состояния: газ–жидкость–кристаллическое состояние. Возможен также непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 4-8), то есть такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это возможно благодаря тому, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным (оба эти состояния, например, являются изотропными). Переход же кристаллического состояния (характеризуется анизотропией) в жидкое или газообразное может быть только скачкообразным (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации не могут обрываться, как это имеет место для кривой испарения в критической точке. Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идет в точку, где $p=0$ и $T=0$ К.

Список использованной литературы

1. Акоста В., Кован К., Грэм Б. Основы современной физики. – М., 1981.
2. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – М., 1989.
3. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. Т.1.–М., 1974.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М., 1974.
5. Макаренко Г.М. Физика. Т.1.–М.:ДизайнПРО, 1997.

6. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1.–М., 1989.
7. Трофимова Т.И. Курс физики. – М., 2000.
8. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1978.
9. Физическая энциклопедия. В 5-ти т.– М., 1988–1998.
10. Яковлев В.Ф. Курс общей физики. Молекулярная физика. – М., 1978

Оглавление.

<i>1. Введение.</i> Статистический и термодинамический методы исследования вещества.	3
<i>Тема 1. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ.</i>	
2. Идеальный газ. Параметры состояния идеального газа.	4
3. Основное уравнение кинетической теории газов.	5
4. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул. Закон Дальтона.	7
5. Газовые законы. Уравнение Менделеева-Клапейрона.	8
6. Распределение скоростей молекул по Максвеллу. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла.	10
7. Барометрическая формула. Закон распределения Больцмана.	13
8. Определение числа Авогадро из опыта Перрена.	14
9. Распределение энергии по степеням свободы.	15
<i>Тема 2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ</i>	
10. Понятия о явлениях переноса. Средняя длина свободного пробега, эффективный диаметр молекул.	17
11. Диффузия.	19
12. Вязкость (внутреннее трение).	20
13. Теплопроводность.	22
14. Свойства разреженных газов.	23
<i>Тема 3. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ</i>	
15. Основные термодинамические понятия. Внутренняя энергия термодинамической системы.	26
16. Первое начало термодинамики. Работа, совершаемая газом при изменениях объема.	28
17. Теплоемкость газов. Уравнение Майера. Теплоемкость идеального двухатомного газа.	30
18. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам.	32
19. Адиабатный процесс. Понятие о политропных процессах.	33
<i>Тема 4. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ</i>	
20. Круговой процесс. Тепловая машина.	36
21. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы.	37
22. Цикл Карно.	39
23. Термодинамическая шкала температур. Недостижимость абсолютного нуля.	41
24. Энтропия. Приведенная теплота.	42
25. Изменение энтропии при некоторых процессах.	44

26. Энтропия и термодинамическая вероятность. Теорема Нернста.	45
<i>Тема 5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ</i>	
27. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.	47
28. Экспериментальные изотермы реального газа. Критическое состояние вещества.	48
29. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля-Томсона.	50
30. Равновесие жидкости и пара. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.	53
<i>Тема 6. ЖИДКОСТИ.</i>	
31. Свойства жидкого состояния вещества.	55
32. Поверхностный слой. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.	57
33. Явления на границе жидкости и твердого тела.	60
34. Давление под искривленной поверхностью жидкости.	62
35. Капиллярность.	64
36. Жидкие растворы. Осмотическое давление.	65
<i>Тема 7. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА.</i>	
37. Кристаллические и аморфные тела. Дальний порядок в кристаллах. Физические типы кристаллов.	67
38. Дефекты в кристаллах.	70
39. Силы, действующие между частицами в твердом теле. Тепловое расширение твердых тел.	71
40. Теплоемкость твердых тел.	73
41. Равновесие фаз. Фазовые переходы. Диаграмма состояния.	75
<i>Список литературы.</i>	78

Сабирова Файруза Мусовна

Лекции по курсу общей физики.

Молекулярная физика. Термодинамика.

Учебно-методическое пособие для студентов физико-математического факультета педвуза.

Сдано в печать 21.08.2005 г. Формат 84х108/82. Объем 6 п.л. Тираж 500 экз. Отпечатано 3.09.2005 г. Типография ЕГПУ.

Издательство ЕГПУ. 423603, г.Елабуга, ул.Казанская, 89.