

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ж.В. Рыбакова, В.Г. Блинкова

**ОБЩАЯ ФИЗИКА
И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ МЕТЕОРОЛОГИИ**

Часть 2. Молекулярная физика. Термодинамика

Учебное пособие

Научный редактор
д-р физ.-мат. наук *Б.Д. Белан*

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2017

УДК 530.1:551.51 (075.8)

ББК 22.3: 26.23 (я73)

Р93

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук *Т.В. Еришова*,
канд. физ.-мат. наук *Е.В. Харюткина*,
канд. физ.-мат. наук *О.В. Раводина*

Рыбакова Ж.В., Блинкова В.Г.

Р93 Общая физика и некоторые аспекты физической метеорологии. Ч. 2: Молекулярная физика. Термодинамика : учеб. пособие / науч. ред. Б.Д. Белан. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 196 с.

ISBN 978-5-94621-606-7

Настоящее учебное пособие содержит основные разделы курса «Общая физика» для студентов, обучающихся по направлению «Гидрометеорология», и некоторые аспекты физической метеорологии.

В настоящем пособии проводится органическая связь упомянутых выше курсов.

Для студентов направления «Гидрометеорология», а также студентов смежных специальностей очной и заочной форм обучения.

УДК 530.1:551.51 (075.8)

ББК 22.3:26.23 (я73)

ISBN 978-5-94621-606-7

© Рыбакова Ж.В., Блинкова В.Г., 2017

© Томский государственный университет, 2017

Глава 1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

1.1. Основы молекулярно-кинетической теории

Одним из самых важных вопросов, изучаемых физикой, является вопрос о строении вещества. Между тем, в разделах механики, при изучении важных законов, управляющих движением тел, ни строение этих тел, ни их свойства не рассматривались.

Разделом физики, в котором изучается строение и свойства вещества, является молекулярная физика. Эти вопросы рассматриваются на основе так называемых молекулярно-кинетических представлений. Исходя из этих представлений, были сформулированы четыре положения:

1) все вещества, все тела, независимо от их агрегатного состояния (твёрдое, жидкое, газообразное), состоят из большого количества весьма малых обособленных частиц – молекул (атомов), разделённых «промежутками»; это так называемый свободный объём – между частицами одного вещества в процессе диффузии проникают частицы другого вещества;

2) молекулы (атомы) вещества находятся в беспорядочном (хаотическом), не имеющем какого-либо преимущественного направления, движении; указанный характер движения прослеживается в лабораторных опытах;

3) интенсивность указанного выше движения зависит от температуры вещества;

4) частицы всех веществ друг с другом взаимодействуют; данное положение подтверждается различными примерами, например, сохранением формы твёрдыми телами.

Непосредственным доказательством существования хаотического движения молекул является броуновское движение, заключающееся в том, что весьма малые, обнаруживаемые только мик-

роскопом, частицы, взвешенные в жидкости, находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, не зависящего от внешних причин. Броуновское движение было открыто английским ботаником Р. Броуном в 1828 г. Причиной броуновского движения являются импульсы, которые броуновская частица получает от окружающих её молекул жидкости или газа, поэтому характер движения броуновской частицы сохраняется неограниченное время. Движение броуновских частиц под влиянием беспорядочных ударов молекул является проявлением и подтверждением указанного характера внутреннего движения вещества.

Молекулярно-кинетическая теория, с помощью которой сформулированы приведённые выше положения, преследует цель истолковать те свойства и параметры тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температура и т.д.) как суммарный результат действия многих молекул. При таком подходе данная теория имеет в своей основе статистический метод, интересуясь движением не отдельных молекул, а лишь такими средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Именно поэтому молекулярно-кинетическая теория иначе называется статистической физикой.

Всякое тело находится в каком-либо агрегатном состоянии (твёрдом, жидком или газообразном), указывающим на существование определённых межмолекулярных сил.

Твёрдые тела в отсутствии внешних воздействий отличаются постоянством формы и объёма. Это связано с достаточно большим притяжением частиц (молекул или атомов), удерживающихся около положений равновесия, относительно которых рассматриваемые частицы совершают малые колебания. Время жизни частиц в определённых положениях составляет в твёрдых телах часы и даже сутки.

Твёрдые тела бывают кристаллическими и аморфными. Если молекулы (атомы) твёрдых тел расположены в определённом порядке, то эти твёрдые тела называются кристаллическими. В таких

телах частицы не могут сколько-нибудь далеко уйти от точек равновесия, расположенных в вершинах правильной пространственной решётки, которую называют кристаллической. Положения равновесия, относительно которых происходят колебания частиц, называются узлами кристаллической решётки. Примерами кристаллических тел являются, например, металлы, алмаз, соль и даже лёд.

В аморфных телах, как и в кристаллических, молекулы располагаются на расстояниях, сравнимых с их размерами, т.е. весьма близких. Однако в отличие от кристаллических, в аморфных телах частицы колеблются вокруг хаотически расположенных точек.

В жидкостях силы взаимодействия между молекулами (атомами) меньше, чем между соответствующими частицами твёрдых тел. Это проявляется в том, что любая жидкость сохраняет постоянный объём, но легко изменяет форму, принимая форму того сосуда, в котором она находится.

Объяснение поведения жидкостей было дано советским учёным Я.И. Френкелем. Молекула жидкости колеблется около положения временного равновесия, сталкиваясь с другими, близко расположенными, молекулами. Находясь на одном месте около 10^{-11} секунд, молекулы жидкости перемещаются скачками. После изменения своего положения молекула жидкости колеблется уже около иного положения. При этом «скачки» молекул происходят во всех направлениях с одинаковой вероятностью, что и определяет текучесть жидкости.

Всё-таки расстояния между молекулами жидкости достаточно малы, поэтому попытки уменьшить её объём приводит к отталкиванию молекул друг от друга, чем и объясняется малая сжимаемость жидкости.

В газах силы взаимодействия между частицами значительно слабее, чем в жидкостях и много слабее, чем в твёрдых телах, практически равны нулю. Это связано с тем, что расстояния между молекулами газа намного больше размеров самих молекул, поэтому основная часть объёма газа – это так называемый свободный

объём. Молекулы газа совершают свободные хаотические движения между столкновениями друг с другом, которые наблюдаются очень часто. Во время столкновения молекулы газа резко меняют направление и скорость. Газ поэтому занимает весь предоставленный ему объём, легко изменяя не только объём, но и форму.

Понятно, что наиболее простым из агрегатных состояний вещества для изучения является газообразное, поскольку в этом случае силы, действующие между молекулами, очень малы, и ими при определённых условиях можно пренебречь. В молекулярной физике изучение строения и свойств тел и сред начинают по указанным причинам с газов. Более того, модель газа дополнительно упрощается посредством введения понятия идеального газа.

Идеальным газом называется газ, в котором можно полностью пренебречь и силами межмолекулярного взаимодействия, и размерами самих молекул, следовательно, силами внутримолекулярного взаимодействия. Кроме того, предполагается, что в случае идеального газа соударение молекул друг с другом и со стенками сосуда происходят по законам идеально упругих шаров. В идеальном газе, следовательно, взаимодействие между частицами бесконечно малого размера проявляется только при непосредственном столкновении их друг с другом или со стенками сосуда.

Итак, в идеальном газе молекулы будем считать материальными точками, причём совершенно свободными, т.е. движущимися прямолинейно и равномерно. Иными словами, каждая молекула ведёт себя так, как будто других молекул в сосуде нет.

Следует отметить, что всякий реальный газ при достаточном разрежении достаточно близок по свойствам к идеальному газу. Что же касается газов, составляющих земную атмосферу, то и они мало отличаются от свойств идеального газа. Так, например, основные газовые составляющие в нижних слоях атмосферы – молекулярный азот и молекулярный кислород даже при комнатной температуре и стандартном атмосферном давлении практически не отличаются от свойств идеального газа. Особенно близки по своим

свойствам к идеальному газу гелий и водород. Эти газы в нижних слоях не составляют заметную долю в общей массе атмосферы [Физическая метеорология, Словарь], а в высоких слоях плотность воздуха мала, поскольку убывает с высотой.

1.1.1. Давление газа

Одним из основных свойств газа является его свойство оказывать давление на стенки содержащего газ сосуда. Именно этим давлением газ чаще всего и обнаруживает своё присутствие. Данная физическая величина поэтому является одной из главных характеристик газа. Давление, испытываемое стенкой сосуда со стороны соприкасающегося с ней газа, определяется силами, возникающими при столкновении молекул со стенкой. Это давление определяется числом ударяющихся о стенку молекул.

Мы не знаем значения силы взаимодействия одной молекулы и стенки, но нетрудно вычислить среднюю силу, возникающую при соударении со стенкой многих молекул, если известны их скорости при предположении, что соударения являются вполне упругими. Тогда сила, действующая на стенку со стороны молекул, может быть вычислена на основании второго закона Ньютона. Согласно этому закону, эта сила равна и противоположна по знаку изменению импульса молекул, соударяющихся со стенкой в единицу времени:

$$F = -\frac{\Delta P}{\Delta t} \quad (1.1),$$

если в (1.1) $\Delta t = 1$, то

$$F = -\Delta P \quad (1.2).$$

Знак минус в (1.1) и (1.2) связан с тем, что импульс – это характеристика самой молекулы, а рассматриваемая сила действует не на молекулу, а на стенку, т.е. имеет обратный знак.

Пусть некоторая молекула движется в сосуде со скоростью (c), которую мы разложим на три составляющих (u , v , w): первая (u) перпендикулярна стенке сосуда, две другие (v , w) – параллельны ей. Нас интересует составляющая u (рис. 1.1), которая только и может измениться при ударе.

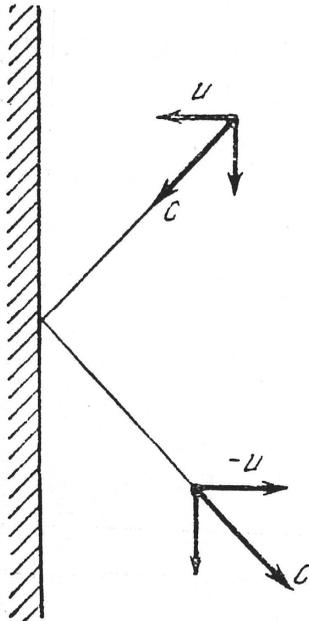


Рис. 1.1. Составляющие скорости движения молекулы

Составляющей скорости u соответствует составляющая импульса молекулы, равная значению mu , где m – масса молекулы. После соударения со стенкой сосуда молекула изменит направление составляющей скорости u на обратное, при этом численное значение скорости не изменится. Тогда импульс молекулы станет равным $(-mu)$. В результате изменение импульса молекулы при соударении составит: $(-2mu)$.

Пусть теперь на некоторую площадку стенки ΔS попадёт N молекул, составляющие скорости которых, перпендикулярные ΔS , равны u (рис. 1.2).

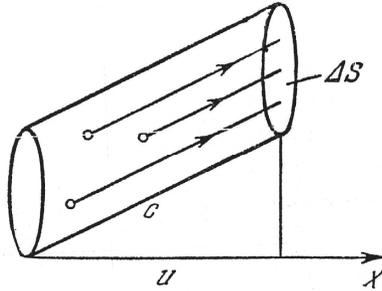


Рис. 1.2. Молекулы, попадающие при своём движении за единицу времени на площадку ΔS , являющуюся основанием цилиндра.

Тогда общее изменение импульса всех этих молекул составит $(-2muN)$, а по второму закону Ньютона:

$$F = -(-2muN) = 2muN. \quad (1.3)$$

Вычислим число молекул N , попадающих в единицу времени на площадку ΔS . За единицу времени до стенки ΔS дойдут только те молекулы, которые находятся не далее, чем на расстоянии c от неё, т.е. те молекулы, которые заключены в объёме цилиндра с площадью основания ΔS и образующей c . Тогда его объём (V) равен:

$$V = u\Delta S. \quad (1.4)$$

Число молекул в этом объёме составит $nu\Delta S$, где n – число молекул в единице объёма. Следует заметить, что из указанного числа молекул только половина попадёт на площадку ΔS , остальные молекулы вследствие своего хаотического движения будут двигаться в направлении от стенки.

Итак, в единицу времени о площадку ΔS будут ударяться молекулы в количестве:

$$N = \frac{nu\Delta S}{2}. \quad (1.5)$$

Сила воздействия на площадку от ударов молекул составит:

$$F = nmu^2\Delta S \quad (1.6)$$

или:

$$F = 2muN. \quad (1.7)$$

Давление газа на стенку сосуда как будто бы должно составлять:

$$P = \frac{F}{\Delta S} = nmu^2. \quad (1.8)$$

Строго говоря, такое давление было бы, если бы все молекулы имели одинаковые составляющие скоростей в направлении, перпендикулярном стенке. В действительности же молекулы могут иметь скорости, различные как по величине, так и по направлению.

Вычислим давление газа на стенку сосуда с учётом этого предположения. Пусть в некотором объёме газа V содержится N молекул одинаковой массы m . Концентрация этих частиц составит:

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.9)$$

Пусть из числа молекул, содержащихся в единице объёма, n_1 молекул имеют скорость c_1 , n_2 молекул – скорость c_2 и т.д. Тогда:

$$\sum_{i=1}^N n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N = n. \quad (1.10)$$

Обозначим составляющие этих скоростей по осям x , y , z :

$$u_1, v_1, w_1$$

$$u_2, v_2, w_2$$

и т.д.

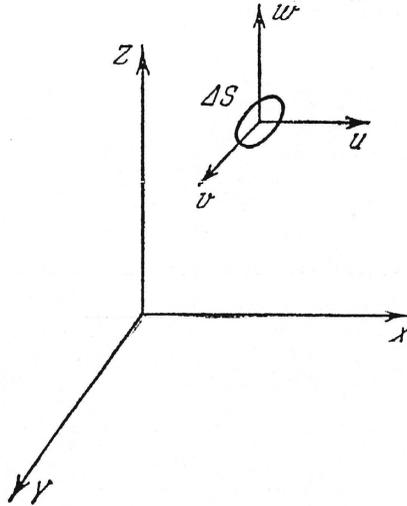


Рис. 1.3. К вычислению давления газа на площадку ΔS , перпендикулярную оси x

Вычислим давление газа на площадку ΔS , перпендикулярную оси x (рис. 1.3), т.е. P_x , которое будет равно сумме давлений, испытываемых площадкой со стороны каждой из указанных групп молекул, т.е. на площадку ΔS , перпендикулярную оси x :

$$P_x = n_1 m u_1^2 + n_2 m u_2^2 + n_3 m u_3^2 + \dots + n_N m u_N^2 = m \sum_{i=1}^N n_i u_i^2, \quad (1.11)$$

на площадку, перпендикулярную оси y :

$$P_y = n_1 m v_1^2 + n_2 m v_2^2 + n_3 m v_3^2 + \dots + n_N m v_N^2 = m \sum_{i=1}^N n_i v_i^2, \quad (1.12)$$

на площадку, перпендикулярную оси z :

$$P_z = n_1 m w_1^2 + n_2 m v_2^2 + n_3 m w_3^2 + \dots + n_N m w_N^2 = m \sum_{i=1}^N n_i w_i^2. \quad (1.13)$$

Ввиду хаотического характера движения молекул давление газа в любом направлении должно быть одним и тем же:

$$P_x = P_y = P_z = P. \quad (1.14)$$

(1.14) – закон Паскаля. Сложив почленно уравнения (1.11)–(1.13), получим:

$$P_x + P_y + P_z = 3P = m \sum_{i=1}^N n_i (u_i^2 + v_i^2 + w_i^2) \quad (1.15)$$

$$u_i^2 + v_i^2 + w_i^2 = c_i^2, \quad (1.16)$$

тогда (1.15) примет вид:

$$3P = m \sum_{i=1}^N n_i c_i^2, \quad (1.17)$$

где $\sum n_i c_i^2$ – сумма квадратов скоростей всех молекул в единице объёма газа.

Найдём среднее значение этой величины:

$$\overline{c^2} = \frac{\sum n_i c_i^2}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i c_i^2}{n}, \quad (1.18)$$

откуда:

$$\sum n_i c_i^2 = n \overline{c^2}. \quad (1.19)$$

Подставляя полученное выражение (1.19) в (1.17), получим:

$$3P = n m \overline{c^2} \quad (1.20)$$

или

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{c^2}. \quad (1.21)$$

Умножим и разделим выражение в правой части (1.21) на 2:

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{c^2}}{2}, \quad (1.22)$$

где $\frac{m \overline{c^2}}{2}$ – средняя кинетическая энергия одной молекулы газа.

(1.22) – это основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов: давление идеального газа равно двум третям значения средней кинетической энергии молекул в единице объёма этого газа. Иными словами, из (1.22) следует, что давление газа определяется средней кинетической энергией его молекул. Сказанное означает: давление газа – величина, органически связанная с тем, что газ состоит из большого числа молекул. Не имеет смысла говорить, например, о давлении, создаваемом одной молекулой или несколькими молекулами. Давление как физическая величина имеет статистический характер.

Следует заметить, что входящую в (1.22) величину среднего значения квадрата скорости $\overline{c^2}$ необходимо отличать от квадрата среднего значения скорости \overline{c}^2 : если $\sqrt{\overline{c^2}} = \overline{c}$, то $\sqrt{\overline{c^2}} \neq \overline{c}$ этому значению не равна, $\sqrt{\overline{c^2}} = \overline{c}$ и называется средней квадратичной скоростью молекул.

Единиц измерения давления много – Паскаль, бар, миллиметр ртутного столба, тор, атмосфера.

В системе СИ единицей измерения давления является Паскаль

(Па): $[P] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 1 \text{ Па}$, что определяет давление на площадь в

1 м^2 при действии на неё силы в 1 Н .

В системе СГС: $[P] = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 1 \text{ бар}$; поскольку $1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин}$, то $1 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 10 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 10 \text{ бар}$ или $1 \text{ Па} = 10 \text{ бар}$.

Ещё одной единицей измерения давления является тор (по фамилии итальянского учёного-физика Эванджелиста Торричелли, который изобрёл ртутный барометр): $1 \text{ тор} = 1 \text{ мм рт. ст.}$

Нередко в качестве единицы измерения атмосферы используют так называемую стандартную атмосферу. Данная атмосфера соответствует высоте столба ртути в приборе барометре, равной 760 мм.

Поскольку $P = \rho gh$, плотность ртути составляет $13,595 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, ускорение силы тяжести в среднем равно значению $980,665 \frac{\text{см}}{\text{с}^2}$, а высота столба ртути в случае стандартной атмосферы в единицах системы СГС – 76 см, то:

$$\begin{aligned} 1 \text{ атм} &= 13,595 \cdot 980,665 \cdot 76 = 1,01325 \cdot 10^6 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = \\ &= 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101 \text{ кПа}. \quad 1 \text{ тор} = 1 \text{ мм рт. ст.} = \frac{1}{760} \text{ атм} = \\ &= 1333,2 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 1333,2 \text{ бар}. \end{aligned}$$

1.1.2. Температура газа

Из (1.22) следует, что давление газа зависит от его концентрации (число молекул в единице объёма) и от средней энергии поступательного движения молекулы (молекулу считают материальной точкой, поэтому она может совершать только поступательные движения). Если привести в соприкосновение два газа с различными значениями средней кинетической энергии молекул, то через некоторое время значения средних кинетических энергий молекул

газов станут одинаковыми из-за обмена молекул энергиями при их столкновениях. Наступит состояние теплового равновесия, при котором переход энергии от одного газа к другому прекращается, хотя столкновения хаотически движущихся частиц продолжатся.

Совершенно таким же образом ведут себя два неодинаково нагретые тела, т.е. тела, имеющие разные значения температуры.

Таким образом, средняя энергия поступательного движения молекул ведёт себя так же, как и температура. Понятно поэтому, что средняя кинетическая энергия, которая определяет при данной концентрации идеального газа его давление, является в то же время и мерой температуры. Сказанное справедливо и относительно плотности идеального газа, т.к. последняя однозначно связана с концентрацией этого же газа при одних и тех же условиях. Поскольку средняя кинетическая энергия идеального газа не зависит от его концентрации, т.е. от числа молекул в единице объёма, а так же от плотности этого газа, то можно считать, что средняя кинетическая энергия идеального газа связана только с температурой. Иными словами применительно к идеальному газу удобно считать, что температура его (Θ) составляет:

$$\Theta = \frac{2}{3} \overline{mc^2}, \quad (1.23)$$

тогда уравнение (1.23) будет иметь вид:

$$P = n\Theta. \quad (1.24)$$

При таком определении температуры она должна измеряться в единицах энергии (в системе СИ – в Джоулях, в системе СГС – в эргах). Однако использование указанных единиц измерения весьма затруднительно, так как даже такая малая единица энергии, как эрг, велика для того, чтобы служить единицей измерения температуры. Так, например, температура таяния льда составила бы $5,65 \cdot 10^{-14}$ эрг. С учётом того, что $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$, можно представить, какими значениями мы оперировали бы в системе СИ. По этой причине, а

также в силу сложившихся исторических причин в качестве единицы измерения температуры давно был выбран градус.

Значение градуса зависит не только от состояния системы, но и от того, по какой шкале производятся измерения [Смородинский, Физическая метеорология].

Градус Цельсия – это 1/100 часть разности показаний термометра, помещённого в пары кипящей воды и в тающий лёд.

Градус Реомюра – это 1/80 часть того же температурного интервала.

Градус Фаренгейта – 1/180 температурной шкалы между теми же состояниями воды.

При измерении температуры в градусах необходимо ввести коэффициент, переводящий энергетические единицы в градусы. Обозначим его k (k – постоянная Больцмана).

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{\overline{mc^2}}{2} = \Theta = kT, \quad (1.25)$$

$$\frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (1.26)$$

$$\overline{c^2} = \frac{3kT}{m} \quad (1.27)$$

$$P = nkT. \quad (1.28)$$

В формулах (1.25)–(1.28) T – температура по шкале Кельвина. (1.28) является основным уравнением молекулярно-кинетической теории.

В системе СИ: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; в системе СГС: $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град., так как 1 Дж = 10^7 эрг.

Значения температуры T и t (температура по Цельсию) связаны между собой соотношением:

$$T = 273,15 + t \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1.29)$$

У. Томсон (лорд Кельвин) ввёл понятие абсолютной температуры, в связи с чем шкалу Кельвина называют абсолютной шкалой

температуры или термодинамической температурной шкалой. Нижний предел температур по этой шкале (абсолютный ноль) – наиболее низкая температура, при которой прекращаются хаотические движения молекул. Этому значению по шкале Цельсия соответствует $t = -273,15^\circ\text{C}$. Из (1.26) следует, что отрицательных температур по абсолютной шкале быть не может, поскольку кинетическая энергия – величина существенно положительная.

Всё сказанное выше приводит к выводу о том, что температура, как и давление, определяется средней кинетической энергией молекулы идеального газа. Температура, как и давление, относится к числу статистических величин. Нельзя говорить о температуре одной или немногих молекул, как нельзя говорить о «горячих» и «холодных» молекулах. Так, например, в космическом пространстве, где число молекул настолько мало, что они не образуют газ в обычном смысле этого слова, нельзя говорить о средней энергии молекулы, как не имеет смысла говорить о температуре.

1.1.3. Уравнение состояния идеального газа

Состояние газа определяют следующие физические величины (параметры состояния): P – давление, под которым находится газ; T – температура газа; V – объём, занимаемый определённой массой газа.

Указанные три величины не являются независимыми: каждая из них – функция двух других. Уравнение, связывающее все три величины – давление, объём и температуру газа для данной его массы, называется уравнением состояния:

$$P = f(V, T) \quad (1.30)$$

или

$$F(P, V, T) = 0. \quad (1.31)$$

Согласно (1.30) и (1.31), состояние газа определяется только двумя параметрами (например, давлением и объёмом, давлением и

температурой или объёмом и температурой), третий же параметр однозначно определяется двумя другими из них. Иными словами, если уравнение состояния известно в явном виде, то любой параметр можно вычислить, зная два других.

Для изучения различных процессов в газах удобно пользоваться графическим представлением уравнения состояния в виде кривых зависимости одного из параметров от другого при заданном постоянном третьем.

Например, при заданной $T = \text{const}$, зависимость P от V показана на рис. 1.4.

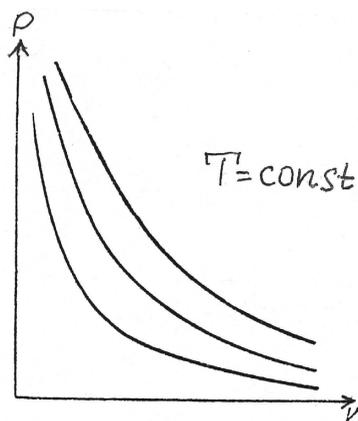


Рис. 1.4. Зависимость давления газа (P) от его объёма (V) при постоянной температуре

Состояние газа на такой диаграмме изображается точкой.

Кривая зависимости одного параметра от другого показывает изменение состояния газа, которое называется процессом в газе. Для идеальных газов уравнения состояния легко получить из основных уравнений молекулярно-кинетической теории газов.

Запишем уравнение (1.28):

$$P = nkT,$$

где $n = \frac{N}{V}$, тогда:

$$P = \frac{N}{V}kT \quad (1.32)$$

или

$$PV = NkT. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) – уравнение состояния идеального газа.

Преобразуем (1.33) так, чтобы вместо N , недоступного для измерения, в него входила легко измеряемая масса газа m .

Пусть имеется какая-то масса газа m . Очевидно, что в массе m содержится ν молей вещества:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_0}. \quad (1.34)$$

В (1.34) ν – число молей, N_0 – число Авогадро.

В физике используются понятия грамм-молекулы и молярной массы. Грамм-молекулой вещества или молем называется такое количество вещества, масса которого выражена в граммах и численно равна его молярной массе. Молярная масса – это масса моля. Число молекул, содержащихся в одном моле любого вещества, равно числу Авогадро N_0 :

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}.$$

Из (1.34) следует:

$$N = \frac{m}{\mu} N_0. \quad (1.35)$$

Подставляя (1.35) в (1.33), получим:

$$PV = \frac{m}{\mu} N_0 kT, \quad (1.36)$$

$R = N_0 k$, где R – универсальная газовая постоянная:

$$R = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К} = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/град.} \cdot \text{моль}.$$

В (1.36) введём универсальную газовую постоянную R :

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.37)$$

(1.37) – уравнение Менделеева–Клапейрона или уравнение состояния идеального газа. Поскольку, согласно (1.34), $\frac{m}{\mu}$ – число молей, то для одного моля (1.37) запишется следующим образом:

$$PV = RT. \quad (1.38)$$

С помощью уравнения идеального газа можно исследовать процессы, в которых масса газа и один из трёх параметров – давление, объём или температура остаются неизменными.

1.1.4. Законы идеальных газов

Все давно известные законы идеальных газов, в основе которых лежат опытные данные, могут быть получены из уравнений молекулярно-кинетической теории газов, что ещё раз подтверждает верность последней. Рассмотрим эти законы.

1. Закон Бойля–Мариотта.

Закон Бойля–Мариотта показывает, как изменяется объём газа с изменением его давления при постоянной температуре и при неизменной массе.

Пусть $T = \text{const}$. Такие условия называются изотермическими. Если в (1.37) положить $T = \text{const}$, то правая часть (1.37), как и (1.38) – произведение постоянных величин, поэтому

$$PV = \text{const}. \quad (1.39)$$

(1.39) – уравнение изотермы и выражает закон Бойля – Мариотта: при постоянной температуре сжатие и расширение газа, т.е. изменение его объёма и давления происходят так, что произведение давления на объём остаётся величиной постоянной.

Графическое представление этого закона даётся на рис. 1.5, где кривая, называемая изотермой, имеет вид гиперболы.

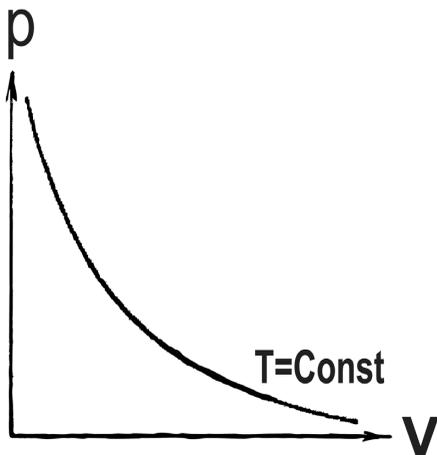


Рис. 1.5. Графическое представление закона Бойля–Мариотта

Данный закон назван в честь двух физиков – ирландского физика Роберта Бойля, установившего этот закон в 1662 г. и французского физика Эдма Мариотта, независимо открывшего этот же закон в 1676 г.

Закон Бойля–Мариотта строго выполняется только для идеального газа. Для реальных газов закон Бойля–Мариотта выполняется приблизительно. Вместе с тем, следует заметить, что все газы в земной атмосфере ведут себя практически как идеальные [Физическая метеорология].

2. Закон Гей-Люссака (закон Гей-Люссака–Шарля).

Пусть $P = \text{const}$, т.е. процесс протекает изобарически (рис. 1.6).

Примером может послужить газ при его нагревании в цилиндре с подвижным поршнем. В данном примере постоянство давления в цилиндре обеспечивается постоянным давлением на внешнюю поверхность поршня. При данном условии (1.37) примет вид:

$$\frac{V}{T} = \frac{m R}{\mu P} = const. \quad (1.40)$$

(1.40) – уравнение изобарического процесса или уравнение изобары.

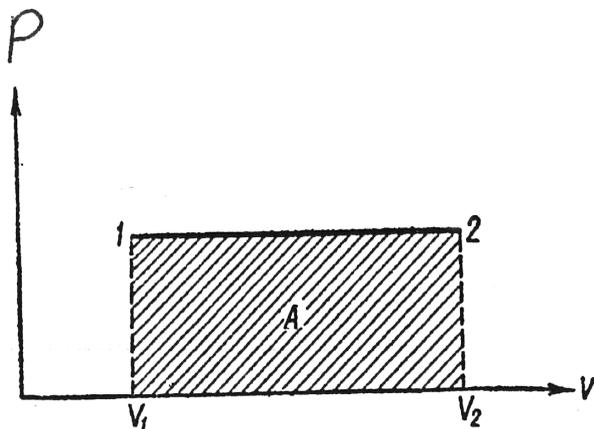


Рис. 1.6. Изобарический процесс

В традиционной записи этот закон имеет вид:

$$V = V_0 (1 + \alpha t), \quad (1.41)$$

где α – коэффициент объёмного расширения газа; он представляет собой постоянную, равную относительному изменению объёма газа в изобарическом процессе при изменении температуры на

один кельвин; $\alpha = \frac{1}{273}$.

(1.41) – это закон, сформулированный в 1787 г. Жаком Шарлем и в 1802 г. Жозефом Луи Гей-Люссаком: объём (V) данной массы идеального газа при постоянном давлении линейно возрастает с температурой. Гей-Люссак установил, что объём газа при изменении его температуры на 1°C изменяется на $\frac{1}{273}$ часть того объёма, который он занимал при температуре 0°C .

Если умножить и разделить второй сомножитель в правой части (1.41) на 273, то получим:

$$V = V_0 \frac{273 + t}{273}, \quad (1.42)$$

где V_0 – объём газа при 0°C , т.е. при $T_0 = 273 \text{ K}$, тогда:

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}. \quad (1.43)$$

Графически данный закон представляется в виде изобары – прямой, исходящей из начала координат (рис. 1.7).

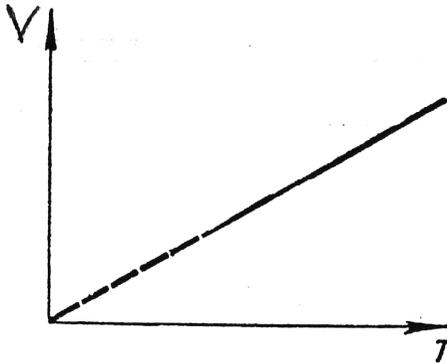


Рис. 1.7. График изобары – прямая, исходящая из начала координат.
Графическое представление закона Гей–Люссака–Шарля

3. Закон Гей-Люссака (закон Шарля).

Если объём V , занимаемый газом, не меняется, то процесс называется изохорическим. При условии $V = \text{const}$ уравнение (1.37) будет иметь вид:

$$\frac{P}{T} = \frac{m R}{\mu V} = \text{const}. \quad (1.44)$$

(1.44) является уравнением изохоры. Интересно, что авторство относительно этого закона оспаривалось в течение длительного

времени. В настоящее время установлено, что закон был открыт в 1787 г. французским учёным Жаком Шарлем, описавшим изохорические процессы в идеальных газах (именно он установил, что давление данной массы идеального газа при постоянном объёме прямо пропорционально абсолютной температуре). В 1802 г. закон был уточнён Ж. Гей-Люссаком и представлен в виде (1.45):

$$P = P_0 (1 + \alpha t), \quad (1.45)$$

где $\alpha = \frac{1}{273}$ – температурный коэффициент давления или постоянная, равная относительному изменению давления газа в изохорическом процессе при изменении температуры на один Кельвин. Как и в случае, когда мы привели (1.41) к виду (1.43), приведём (1.45) к выражению:

$$P = P_0 \frac{T}{T_0}. \quad (1.46)$$

Рассмотренный изохорический процесс представлен на рис. 1.8 и рис. 1.9.

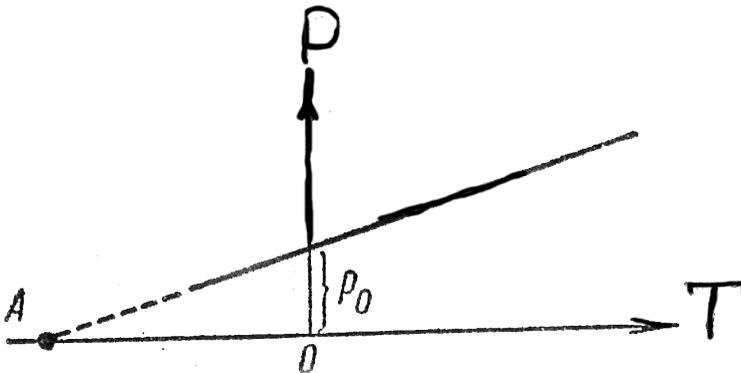


Рис. 1.8. Зависимость давления (P) газа от температуры (T) при постоянном объёме изображается прямой – изохорой

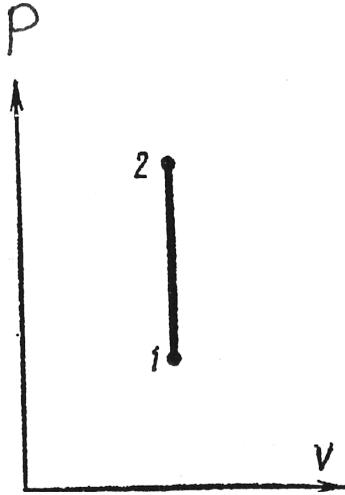


Рис. 1.9. Иллюстрация изохорического процесса

4. Закон Авогадро.

В равных объёмах любого газа при одинаковых значениях давления и температуры содержится одинаковое число молекул.

Действительно, пусть имеется два одинаковых объёма двух различных газов при одинаковых давлениях и температурах. Для каждого из них уравнение состояния имеет вид:

$$PV = N_1 kT \quad (1.47)$$

$$PV = N_2 kT, \quad (1.48)$$

где N_1 и N_2 – число молекул в каждом из объёмов. Из (1.47) и (1.48) следует:

$$N_1 = N_2. \quad (1.49)$$

(1.49) – закон Авогадро. Данный закон позволяет сделать вывод о том, что различные газы, но содержащие одинаковое число молекул, при одинаковых давлениях и температурах будут занимать и одинаковые объёмы.

Понятно поэтому, что моль любого газа при одинаковых значениях давления и температуры занимает один и тот же объём.

В частности, при 0°C и при давлении в $1 \text{ атм.} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ бар}$, т.е. при так называемых нормальных условиях, моль любого газа занимает, согласно (1.38), объём, равный:

$$V_0 = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 273}{1,01 \cdot 10^6} = 22420 \text{ см}^3.$$

При нормальных условиях число молекул в 1 см^3 определяет число Лошмидта (n_0):

$$n_0 = \frac{N_0}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22420} = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

5. Закон Дальтона.

Пусть в сосуде объёмом V имеется в состоянии теплового равновесия смесь различных газов, химически не реагирующих друг с другом. Для такой смеси уравнение состояния имеет вид:

$$PV = (N_1 + N_2 + \dots + N_n) kT, \quad (1.50)$$

где $N_1 + N_2 + \dots + N_n = N$ – общее число молекул в среде, а N_1, N_2 – числа молекул соответствующих компонент смеси.

Каждая группа молекул оказывает давление, не зависящее от того, какое давление оказывают другие молекулы. Это обусловлено тем, что в идеальном газе между молекулами нет взаимодействия, т.е., условно говоря, молекулы «не знают» о существовании других молекул. В результате давление смеси газа составляет:

$$P = \frac{N_1}{V} kT + \frac{N_2}{V} kT + \dots + \frac{N_n}{V} kT. \quad (1.51)$$

В (1.51):

$$\frac{N_1}{V} kT = P_1$$

$$\frac{N_2}{V} kT = P_2$$

$$\frac{N_3}{V} kT = P_3$$

и т.д., где $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – парциальные, т.е. собственные, давления компонент смеси.

Парциальным давлением какого-либо газа – компонента газовой смеси называется давление, которое оказывал бы этот газ, если бы он был один во всём объёме, занимаемом смесью.

По закону Дальтона: давление смеси газов равно сумме парциальных давлений её компонент:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n. \quad (1.52)$$

Опыты показывают: когда условия идеальности не выполнены, наблюдаются отклонения от газовых законов. Иными словами, можно считать, что строгое следование газовым законам является признаком идеальности газа.

1.2. Распределение газовых молекул с высотой

1.2.1. Барометрическая формула

Хаотическое движение молекул приводит к тому, что частицы газа равномерно распределяются по объёму сосуда. В равновесном состоянии давление и температура газа имеют также одинаковые значения во всём объёме. Вместе с тем, так обстоит дело только в случае, если на молекулы не действуют внешние силы.

При наличии действующих внешних сил молекулярные движения приводят к своеобразному поведению газов.

Рассмотрим газ (или смесь газов, например, воздух), находящийся под действием силы тяжести.

1. Если бы отсутствовало тепловое движение молекул, то все молекулы под действием силы тяжести «упали» бы на Землю, и весь воздух собрался бы тончайшим слоем у поверхности Земли.

2. Если бы отсутствовала сила тяжести, то молекулы разлетелись бы по всему мировому пространству в результате своего хаотического движения.

Атмосфера – воздушная оболочка Земли обязана своим существованием в её теперешнем виде наличию одновременно и теплового движения молекул, и силы тяжести. При этом в атмосфере прослеживается вполне определённое распределение молекул по высоте. Соответственно этому распределению молекул устанавливается вполне определённый закон изменения давления газа с высотой, который нетрудно определить.

Атмосферное давление на какой-либо высоте h обусловлено весом вышележащих слоёв газа.

Пусть P – давление на высоте h , а $(P - dP)$ – давление на высоте $(h + dh)$. Знак минус в круглых скобках говорит о том, что давление с высотой убывает. Тогда давление столбика (цилиндрика) воздуха с единичным основанием и высотой dh (рис. 1.10) составит:

$$dP = -\rho g dh. \quad (1.53)$$

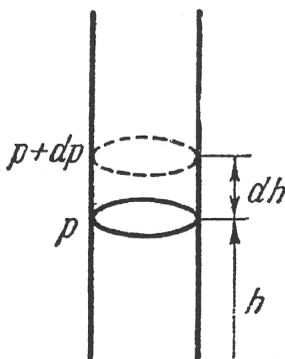


Рис. 1.10. К расчёту давления столба воздуха с единичным основанием и высотой dh

Плотность газа можно определить из уравнения состояния идеального газа в виде:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1.54)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}. \quad (1.55)$$

Подставляя в (1.53) выражение для плотности в виде (1.55), получим:

$$dP = -\frac{\mu P g}{RT} dh \quad (1.56)$$

или

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (1.57)$$

Температура T является некоторой функцией от h . Если вид этой функции известен, то уравнение (1.57) можно проинтегрировать и найти зависимость P от h .

Для случая, когда $T = \text{const}$, т.е. для изотермической атмосферы, можно вынести T за знак интеграла и проинтегрировать правую и левую части (1.57).

$$\int \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} \int dh, \quad (1.58)$$

$$\ln P = -\frac{\mu g h}{RT} \ln C, \quad (1.59)$$

где C – константа.

$$\ln \frac{P}{C} = -\frac{\mu g h}{RT} + \ln C. \quad (1.60)$$

Потенцируя левую и правую части (1.60), получим:

$$P = C e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (1.61)$$

Если в (1.61) $h = 0$, то $C = P_0$ – давление на высоте h :

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (1.62)$$

(1.62) называется барометрической формулой, которая показывает зависимость давления воздуха от высоты над поверхностью Земли.

Формула (1.62) была выведена при следующих допущениях:

1. $T = \text{const}$, т.е. для изотермической атмосферы;
2. предполагалось, что ускорение силы тяжести g постоянно, в то время как для больших высот h оно зависит от высоты (убывает с увеличением высоты).

Из (1.62) следует, что давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше молярная масса μ) и чем ниже температура T . На рис. 1.11 изображены кривые зависимости атмосферного давления от высоты.

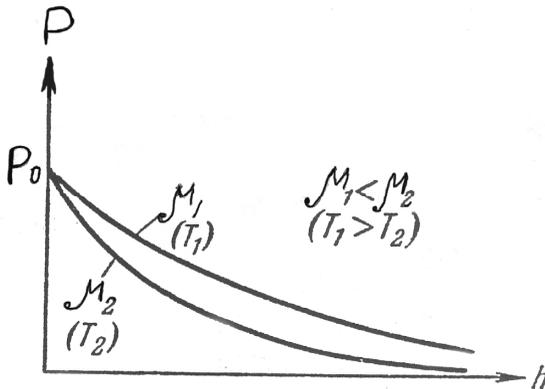


Рис. 1.11. Кривые зависимости атмосферного давления от высоты в изотермической атмосфере

Рис. 1.11 демонстрирует уже полученные выше выводы:

1. при малых значениях температуры давление очень быстро убывает с высотой, а если бы температура была бы равна нулю по абсолютной шкале ($T = 0$), то давление на всех высотах, кроме

$h = 0$, было бы равно нулю; в этом случае все молекулы газа расположились бы непосредственно на земной поверхности;

2. при высоких температурах T давление слабо убывает с высотой, т.е. молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно.

Как указывалось выше, каждое конкретное распределение молекул по высоте устанавливается в результате двух тенденций:

а) притяжения молекул к Земле (эта тенденция преобладает при низких температурах T и больших молярных массах μ , т.е. тяжёлых газах);

б) теплового движения, которое стремится «разбросать» молекулы газа равномерно по всем высотам (эта тенденция преобладает при высоких температурах T и лёгких газах, т.е. малых молярных массах μ).

В реальной атмосфере в определённой мере проявляются обе указанные тенденции. Следует, однако, учесть, что даже самые низкие температуры в атмосфере (республика Саха, районы Антарктики) далеки по своим значениям от абсолютного нуля, хотя именно в нижних слоях атмосферы (до высоты примерно 100 км) относительная доля лёгких газов мала [Матвеев, Физметеорология, Словарь]. На высотах около 100 км и более температуры имеют самые низкие значения в атмосфере, однако в этих слоях преобладать начинают всё более лёгкие газы. На таких больших высотах давление действительно очень медленно убывает с высотой, в результате чего мощность (вертикальная протяжённость) атмосферы сильно возрастает.

Необходимо, кроме того, отметить, что в реальной атмосфере температура изменяется с высотой произвольно. Вместе с тем, если рассматривать атмосферу в целом, т.е. не выделяя отдельные слои с различным распределением температуры по высоте, то её вполне можно считать изотермической, поскольку в ней чередуются большие слои с противоположными направлениями изменения температуры с высотой [Матвеев, Физическая метеорология,

Словарь]. В результате выводы, сделанные для изотермической атмосферы, находят применение в реальной атмосфере.

1.2.2. Распределение Больцмана

В барометрическую формулу (1.62) подставим выражения для P , P_0 и $\frac{\mu}{R}$:

$$P = nkT, \quad (1.63)$$

$$P_0 = n_0kT, \quad (1.64)$$

$$\frac{\mu}{R} = \frac{\mu}{N_0k} = \frac{m}{k}. \quad (1.65)$$

Тогда (1.62) примет вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (1.66)$$

где n – плотность распределения молекул (их число в единичном объёме, т.е. концентрация молекул) на высоте h ; n_0 – плотность распределения молекул на высоте $h = 0$.

Из (1.66) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при $T = 0$. Как указано выше, если бы было возможно значение температуры, равное абсолютному нулю, все молекулы газа располагались бы у земной поверхности.

При высоких температурах n слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются почти равномерно распределёнными по высоте.

На разной высоте молекула обладает различным запасом потенциальной энергии:

$$E_p = mgh. \quad (1.67)$$

Таким образом, распределение молекул по высоте является одновременно и распределением их по значениям потенциальной энергии:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}. \quad (1.68)$$

Итак, молекулы газа располагаются с большей концентрацией (и плотностью) там, где меньше их потенциальная энергия (т.е. на меньшей высоте). С меньшей концентрацией (и плотностью) молекулы газа располагаются там, где их потенциальная энергия больше (т.е. на большей высоте).

Больцман доказал, что распределение (1.68) справедливо не только в случае потенциального поля земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. Выражение (1.68) поэтому называется распределением Больцмана и, как уже указывалось, даёт распределение частиц по значениям потенциальной энергии.

Согласно формуле (1.68), количество молекул, попадающих в пределы объёма $dV = dxdydz$, расположенного в точке с координатами x, y, z , равно:

$$dN_{x,y,z} = n_0 e^{-\frac{E_p(x,y,z)}{kT}} dxdydz. \quad (1.69)$$

(1.69) – закон распределения Больцмана.

1.3. Некоторые вопросы теории вероятности

1.3.1. Понятие случайных событий (случайных величин).

Функция распределения вероятности

В природе и в жизни встречается много различных случайных явлений, которые, хотя и обусловлены какими-то причинами, но они неизвестны.

Теория вероятностей имеет дело со случайными событиями. Как показал опыт, массовым или однородным событиям присущи

определённые правила и закономерности. Они называются статистическими закономерностями. Изучение таких закономерностей представляет собой предмет изучения теории вероятностей и любой статистической теории.

Величины, значения которых зависят от случая, называются случайными величинами (например, каждая молекула обладает определённой скоростью).

Значения, которые может принимать случайная величина, могут образовать либо дискретный, либо непрерывный спектр. Так скорость молекулы газа может принимать бесконечное множество различных значений от нуля до весьма больших значений, хоть и меньших скоростей света.

Говорят, что задать все значения случайной величины вместе с их вероятностями, значит задать закон распределения этой случайной величины.

Вероятностью события называется предел отношения числа благоприятных событий к полному числу событий при условии, что число испытаний или время испытаний достаточно велико:

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}, \quad (1.70)$$

где n_i – число благоприятных событий, N – полное число событий, Δt – время пребывания системы в данном (интересующем нас состоянии), T – полное время наблюдения.

Если случайная величина принимает непрерывный спектр значений (бесчисленное множество различных, бесконечно близких значений), то вероятность отдельного события, заключающегося в том, что случайная величина примет строго определённое значение, равна нулю. Это связано с тем, что в состоянии, где система имеет строго определённое значение данной физической величины, эта система проводит бесконечно малое время.

Имеет смысл поэтому говорить только о вероятности того, что случайная величина принимает значения, расположенные в неко-

тором интервале значений – от x до $(x + \Delta x)$ или до $(x + dx)$, а не какое-то конкретное значение x_i .

Вероятность $dW(x)$ того, что случайная величина может принимать значения от x до $(x + dx)$ зависит:

- 1) от самого значения x , т.е. является функцией от $x - f(x)$;
- 2) от ширины интервала значений dx – вероятность пропорциональна ей:

$$dW(x) = f(x)dx. \quad (1.71)$$

Совокупность всех значений вероятностей данной случайной величины образует распределение данной случайной величины, которое определяется функцией $f(x)$.

На рис. 1.12 представлена функция распределения вероятности или плотность вероятности $f(x)$, которая показывает, как распределяется вероятность на один и тот же интервал dx в зависимости от значения самой величины x :

$$f(x) = \frac{dW(x)}{dx}. \quad (1.72)$$

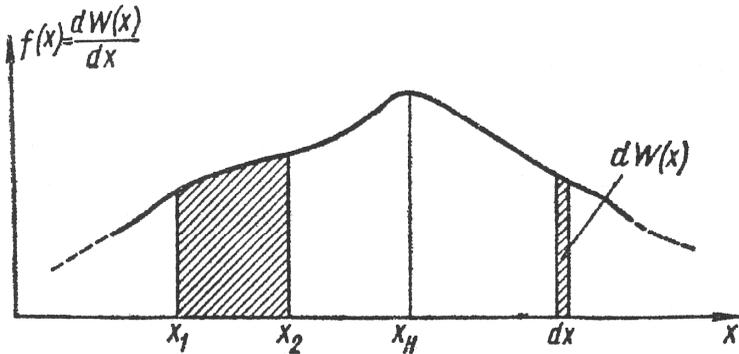


Рис. 1.12. График непрерывной функции распределения вероятностей

На рис. 1.12 и в (1.72) $f(x)$ – вероятность, отнесённая к ширине интервала dx . На рис. 1.12 видно, что вероятность $dW(x)$ определяется площадью заштрихованного участка с основанием dx .

Значение случайной величины x , соответствующее максимуму функции $f(x)$, называется наивероятнейшим (x_e).

Из определения вероятности следует, что:

а) $0 \leq W \leq 1$;

б) если $W = 1$, то событие является достоверным;

в) если $W = 0$, то событие является невозможным.

Теорема о сложении вероятностей.

Пусть сложное событие заключается в том, что выполняется либо событие A , либо событие B , тогда его вероятность составляет:

$$W_{(A \text{ либо } B)} = W(A) + W(B) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_A + n_B}{N}. \quad (1.73)$$

Если функция распределения вероятности непрерывна, и случайная величина может принимать значения либо в интервале от x_1 до $(x_1 + dx_1)$, либо в интервале от x_2 до $(x_2 + dx_2)$, то:

$$dW_{(x_1 \text{ либо } x_2)} = dW(x_1) + dW(x_2) = f(x_1)dx_1 + f(x_2)dx_2. \quad (1.74)$$

Для непрерывной случайной величины выполняется условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1. \quad (1.75)$$

Итак, условие нормировки: вероятность того, что хоть какое-то значение из возможных значений функции будет получено, равна единице, так как оно является достоверным событием. Иными словами, площадь, ограниченная кривой $f(x)$ и осью x , должна быть равной единице.

Теорема об умножении вероятностей.

Вероятность того, что одновременно произойдут два независимых события, равна произведению вероятностей отдельных событий:

$$W(A \text{ и } B) = W(A)W(B). \quad (1.76)$$

Вероятность того, что x принимает значения в интервале от x до $(x + dx)$, а y – в интервале от y до $(y + dy)$ составит:

$$dW(x,y) = dW(x)dW(y) = f(x)dx f(y)dy = f(x)f(y)dx dy. \quad (1.77)$$

Средние значения случайных величин.

а) для случая дискретного спектра значений x :

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum x_i n_i}{N} = \sum x_i W_i; \quad (1.78)$$

б) для случая непрерывного спектра значений x :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x dW(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) d(x). \quad (1.79)$$

Так, для произвольной функции $F(x)$ её среднее значение составит:

$$\overline{F(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) f(x) dx. \quad (1.80)$$

1.3.2. Распределение молекул газа по скоростям (распределение Максвелла)

Благодаря беспорядочным хаотическим движениям молекул и их взаимным столкновениям газы каким-то образом распределяются по скоростям. Это распределение молекул по скоростям соответствует равновесному состоянию газа. Оно является однозначным и при данной температуре единственно возможным. Строго говоря, данное распределение – не единственно возможное, а наиболее вероятное, т.е. распределение молекул по скоростям носит статистический характер.

Сущность задачи о распределении молекул по скоростям:

1. Скорость молекул – случайная величина, и любое направление движения равновероятно; вследствие изотропности движения можно искать:

а) распределение скоростей движения молекул вдоль некоторого направления;

б) распределение молекул по абсолютной величине скорости;

в) эти распределения связаны друг с другом.

2. Должна существовать непрерывная функция распределения скоростей $f(v)$, так как абсолютная величина и проекции скорости молекул на любую ось могут принимать непрерывные значения от нуля до скорости света, не достигая значения последней; функция распределения не будет зависеть от времени, так как состояние газа равновесное.

3. Вероятность того, что скорость молекулы имеет точно определённое значение, равна нулю, согласно положениям теории вероятности, поскольку число различных значений скорости, принимающей непрерывный ряд значений, бесконечно велико, в то время как число молекул конечно.

Учитывая сказанное выше, постановка задачи сводится к следующему: найти вероятность того, что скорость молекул лежит в пределах от v до $(v + dv)$, т.е. какая часть молекул обладает скоростью в интервале от v до $(v + dv)$. Поставленную задачу можно ставить двумя способами:

1. Найти распределение одной молекулы по скоростям, т.е. по всевозможным значениям скорости, которые может принимать молекула.

2. Найти число молекул, имеющих данную скорость v или проекцию v_l в интервале dv или dv_l .

Вывод закона Максвелла о распределении молекул по скоростям.

Получим функцию распределения $f(v)$. Для этого введём пространство скоростей: на трёх независимых осях отложим проекции скорости молекулы v_x, v_y, v_z (рис. 1.13).

В таком пространстве некоторому случайному вектору скорости молекулы будет соответствовать точка, совпадающая с концом этого вектора, а возможные проекции скорости молекулы будут

изображаться на осях в пределе значений бесконечности (от плюс бесконечности до минус бесконечности).

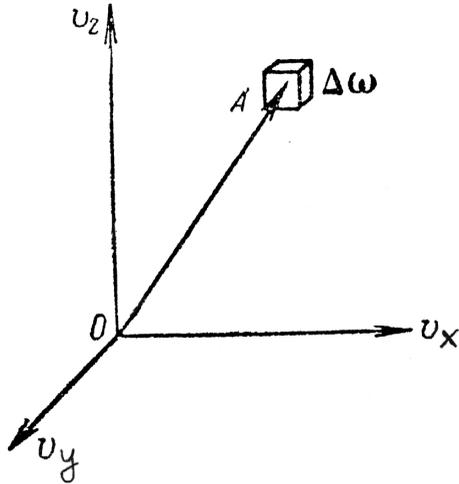


Рис. 1.13. Пространство скоростей: скорости, составляющие которых (v_x, v_y, v_z) ограничены интервалами $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$, изображаются векторами, концы которых лежат в объеме $\Delta w = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$.

Вероятность того, что данная молекула газа имеет скорость в интервале от v до $(v + dv)$ составляет:

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x. \quad (1.81)$$

Аналогичным образом запишутся вероятности для v_y и v_z :

$$dW(v_y) = f(v_y)dv_y, \quad (1.82)$$

$$dW(v_z) = f(v_z)dv_z. \quad (1.83)$$

Максвелл выдвинул гипотезу о том, что распределение скоростей по каждой из осей совершенно независимо от распределения скоростей по другим осям, т.е. проекции скорости молекулы можно рассматривать как независимые случайные величины. Тогда теорема об умножении вероятностей будет иметь вид:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (1.84)$$

где $dW(v_x, v_y, v_z)$ – вероятность того, что скорость молекулы находится в элементарном объёме пространства скоростей $dv_x dv_y dv_z$; модуль скорости – тоже случайная величина (его направление является произвольным, поэтому распределение вдоль него должно иметь такой же вид, как и вдоль любой из осей).

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, \quad (1.85)$$

где v – модуль скоростей, следовательно:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z, \quad (1.86)$$

где

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (1.87)$$

Из уравнения (1.87) можно найти вид функции распределения; ему удовлетворяет функция $f(v)$ в виде:

$$f(v_x) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_x^2}, \quad (1.88)$$

$$f(v_y) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_y^2}, \quad (1.89)$$

$$f(v_z) = A^{\frac{1}{3}} e^{-\alpha v_z^2}. \quad (1.90)$$

Согласно (1.87), (1.88), (1.89) и (1.90):

$$f(v) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = A e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = A e^{-\alpha v^2} \quad (1.91)$$

при любых значениях параметра α .

Определим A из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = A^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x^2 = 1, \quad (1.92)$$

$$A^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}, \quad (1.93)$$

где $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x$ – интеграл Пуассона.

$$A = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (1.94)$$

Распределение для проекции скорости v на произвольное направление, где l может быть x , y или z , составляет:

$$f_{(v_l)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha v_l^2}. \quad (1.95)$$

Чтобы найти распределение по абсолютной величине скорости, будем учитывать, что точки, изображающие скорости, величина которых заключена в пределах от v до $(v + dv)$, попадают в область, лежащую между сферами с радиусами v и $(v + dv)$ (рис. 1.14).

Объём этой области составляет $4\pi v^2 dv$. Тогда:

$$f(v) = 4\pi v^2 A e^{-\alpha v^2}, \quad (1.96)$$

где $f(v)$ – функция распределения молекул по модулю скорости.

С учётом (1.96) формула (1.81) примет вид:

$$dW(v) = 4\pi v^2 A e^{-\alpha v^2} dv. \quad (1.97)$$

Подставляя выражение для A из (1.94) в (1.96), получим:

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\alpha v^2}. \quad (1.98)$$

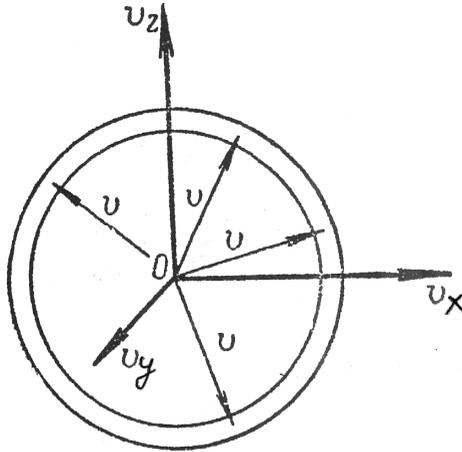


Рис. 1.14. Скорости, численные значения которых ограничены данным интервалом, изображаются векторами, концы которых лежат внутри шарового слоя

В (1.98) выражение для параметра α получается в ходе вычисления достаточно сложных интегралов, которое в настоящем пособии не приводится. Результат этих вычислений:

$$\alpha = \frac{m}{2kT}. \quad (1.99)$$

Подставим выражение для α в (1.95) и (1.98):

$$f(v_l) = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_l^2}{2kT}}, \quad (1.100)$$

где l может принимать значения x , y или z .

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.101)$$

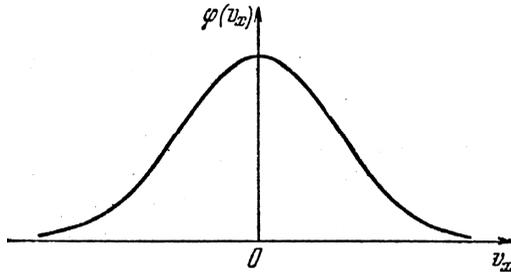


Рис. 1.15. График функции $\varphi(v_x)$, совпадающий с гауссовой кривой распределения случайной величины

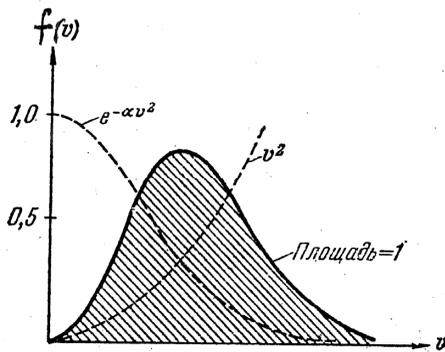


Рис. 1.16. График функции $f(v)$, представленной выражением (1.101)

На рис. 1.15 показана зависимость $\varphi(v_x)$ от v_x , а на рис. 1.16 – зависимость $f(v)$ от v . Поскольку множитель $e^{-\alpha v^2}$ убывает быстрее, чем растёт v^2 , функция $f(v)$, начинаясь в нулевом значении из-за v^2 , достигает максимума и затем асимптотически стремится к нулю. Площадь, охватываемая кривой, из условия нормировки равна единице.

При большом числе молекул:

$$dW(v) = \frac{dN}{N} = f(v) dv, \quad (1.102)$$

откуда:

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}, \quad (1.103)$$

$$dN = Nf(v)dv. \quad (1.104)$$

Найдём число молекул dN , обладающих скоростями в интервале от v_x до $(v_x + dv_x)$ или от v до $(v + dv)$:

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (1.105)$$

$$dN = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (1.106)$$

Из формул (1.105) и (1.106), как и из рис. 1.15 и 1.16 следует, что функция распределения $f(v)$ обращается в нуль при:

- 1) $v = 0$;
- 2) $v \rightarrow \infty$,

т.е. число неподвижных молекул, как и число молекул с очень большой скоростью, равно нулю.

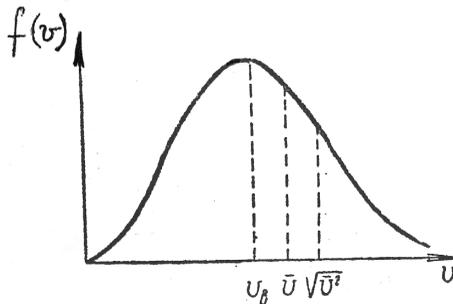


Рис. 1.17. Наиболее вероятная (v_0), средняя арифметическая (\bar{v}) и средняя квадратичная ($\sqrt{\bar{v}^2}$) скорости молекул на кривой распределения скоростей Максвелла

На рис. 1.17 показано, что существует такая скорость v_6 , которой обладает максимальная доля всех молекул – наивероятнейшая скорость. Используя кривую распределения Максвелла, можно графически определить число молекул, обладающих скоростями в заданном интервале от v до $(v + dv)$. Это число молекул выразится площадью заштрихованной полоски (рис. 1.16) высотой $f(v)$ и основанием dv .

Наивероятнейшая скорость молекул определяется из условия экстремума функции и равна:

$$v_6 \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,4 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (1.107)$$

Кроме наивероятнейшей скорости, представляет интерес рассмотрение средней и средней квадратичной скоростей.

Средняя скорость составляет:

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,6 \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (1.108)$$

Средняя квадратичная скорость в соответствии с молекулярно-кинетической теорией может быть представлена как

$$= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (1.109)$$

Сравним между собой указанные выше скорости. Средняя и наивероятнейшая скорости между собой не равны, отсюда следует асимметрия кривой распределения скоростей (рис. 1.17). В результате площадь под правой частью кривой (относительно значения наивероятнейшей скорости) больше, чем под её левой частью. Это свидетельствует о том, что в газе имеется больше «быстрых» молекул (со скоростью большей, чем наивероятнейшая скорость), чем «медленных» молекул (со скоростью меньшей наивероятнейшей скорости).

Число молекул, приходящееся на один и тот же интервал скоростей, меняется в зависимости от величины самой скорости.

Важно отметить, что функция распределения Максвелла зависит от температуры. С повышением температуры T скорость движения молекул газа увеличивается, поэтому в распределении по скоростям должно увеличиваться и число молекул с большими скоростями. Поскольку площадь, ограниченная кривой распределения, не изменяется (она равна единице по условию нормировки), то максимум кривой распределения смещается вправо и, естественно, понижается (рис. 1.17).

Из сказанного следует, что относительное число молекул со скоростями, превышающими значения наивероятнейшей скорости (v_0), сильно растёт с повышением температуры (рис. 1.18).

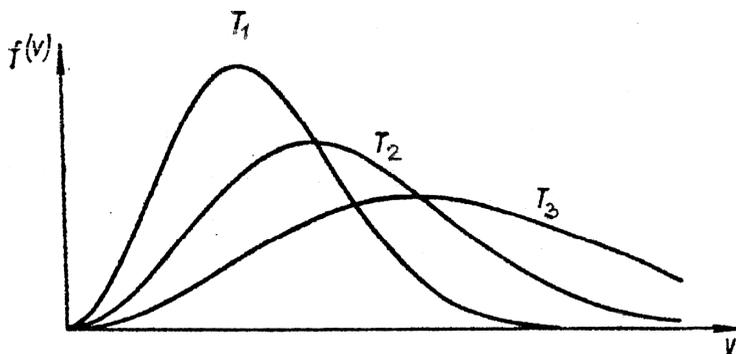


Рис. 1.18. Зависимость вида кривой распределения Максвелла по модулю скорости с изменением температуры

Имея распределение молекул по скоростям, можно найти распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения. Для этого следует перейти от переменной v к переменной E_k :

$$E_k = \frac{mv^2}{2}, \quad (1.110)$$

$$v^2 = \frac{2E_{\kappa}}{m}, \quad (1.111)$$

$$2v dv = \frac{2dE_{\kappa}}{m}, \quad (1.112)$$

$$dv = \frac{dE_{\kappa}}{mv} = \frac{dE_{\kappa}}{m\sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{m}}} = \frac{dE_{\kappa}}{\sqrt{2mE_{\kappa}}}, \quad (1.113)$$

$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{2E_{\kappa}}{m} e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} \frac{dE_{\kappa}}{\sqrt{2mE_{\kappa}}}, \quad (1.114)$$

$$dn = n \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} \sqrt{E_{\kappa}} dE_{\kappa}, \quad (1.115)$$

где n – число молекул с определённой энергией, dn – число молекул, обладающих значениями энергии в определённом интервале.

Формула (1.115) представляет собой распределение молекул по энергиям (оно только одно, так как энергия – величина скалярная).

1.4. Явления переноса

Изучаемые процессы могут быть равновесными и неравновесными. Указанный характер процесса определяет наличие или отсутствие явления переноса в рассматриваемой системе. В [Физическая энциклопедия: в 5 т., 1988] указано: равновесное состояние – это состояние, в которое приходит термодинамическая система при постоянных внешних условиях, т.е. при постоянных во времени термодинамических параметрах и отсутствии в системе потоков вещества и энергии.

Равновесное состояние системы подчиняется уравнению состояния в виде:

$$F(P, V, T) = 0. \quad (1.116)$$

Большинство процессов встречающихся в природе являются неравновесными, т.е. такими, когда система проходит через ряд неравновесных состояний. Для неравновесных процессов соотношение между параметрами P, V и T зависит от координат различных точек системы и от времени:

$$F(P, V, T, x, y, z, t) = 0. \quad (1.117)$$

Особенностью неравновесных состояний системы является её стремление к состоянию равновесному. Как только условия, приводящие систему к неравновесному состоянию, исчезают, система самопроизвольно возвращается в равновесное состояние, которое является наиболее вероятным. Это самопроизвольное возвращение системы к равновесию называется релаксацией. Промежуток времени, в течение которого отклонение от состояния равновесия какой-либо характеристики системы уменьшается в e раз, называется временем релаксации.

Таким образом, основным отличием неравновесных процессов является зависимость термодинамических параметров от времени. Иными словами, основные параметры системы (P, V и T) в неравновесных процессах не остаются постоянными, а меняются во времени и пространстве.

Если состояние газа неравновесное, то в нём существуют градиенты различных физических величин. Градиент какой-либо физической величины, например скорости $\frac{\Delta v}{\Delta z}$, показывает, насколько быстро меняется данная физическая величина от слоя к слою вдоль оси z . При этом:

1) если эти градиенты не поддерживаются внешними условиями, то, благодаря хаотическому тепловому движению молекул, градиенты любой величины, являющиеся пространственными ха-

раактеристиками, будут уменьшаться во времени – будет происходить переход системы в равновесное положение, т.е. релаксация;

2) если указанные градиенты поддерживаются внешними условиями (например, разностью температур или скоростей), то молекулярное движение приведёт к непрерывному переносу в среде энергии или импульса в направлении, противоположном градиенту соответствующей величины.

Все явления подобного рода, связанные с движением молекул, называются явлениями переноса. К явлениям переноса относятся:

- а) явление теплопроводности – в этом случае молекулы переносят кинетическую энергию;
- б) внутреннее трение – молекулы переносят импульс;
- в) диффузия – переносится масса газа.

1.4.1. Длина свободного пробега молекулы

Молекулы, находясь в газе в состоянии непрерывного хаотического движения, сталкиваются друг с другом. Между столкновениями они свободно проходят некоторый путь (λ). Длина этого пути различна для разных молекул и, кроме того, всё время меняется. Вместе с тем, из-за большого числа молекул и вследствие беспорядочности их движения можно говорить о средней длине свободного пробега молекул ($\bar{\lambda}$).

Будем представлять себе молекулы в виде шариков с радиусом r . Для простоты рассуждения сделаем два предположения:

- 1) молекула после столкновения будет двигаться в том же направлении, в котором двигалась до столкновения;
- 2) все другие молекулы, кроме молекулы рассматриваемой, неподвижны.

При таком подходе окажется, что данная молекула на своём пути заденет все те молекулы, центры которых лежат на расстоянии, не большем $2r$ от прямой, вдоль которой она движется (рис. 1.19).

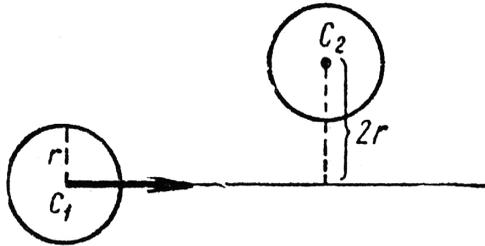


Рис. 1.19. Молекула задевает на своём пути другие молекулы – те, центры которых лежат на расстоянии, не большем $2r$ от прямой, вдоль которой она движется

Следовательно, за единицу времени молекула заденет все те z молекул, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом $R = 2r$ и длиной l , численно равной средней скорости молекулы (рис. 1.20).

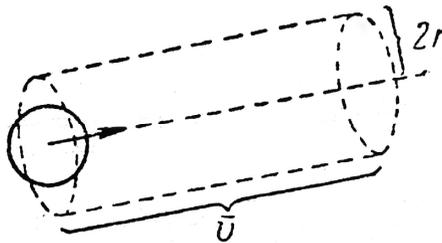


Рис. 1.20. Взаимодействие движущейся молекулы с другими молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом $2r$ и длиной, равной средней скорости молекул

Число молекул z , которые попадают внутрь такого цилиндра, составит:

$$z = \pi R^2 \bar{v} n_0, \quad (1.118)$$

где n_0 – число молекул в единице объёма, а $z = \pi R^2 \bar{v}$ – объём цилиндра. Среднее число столкновений молекул в единицу времени равно:

$$\bar{z} = 4\pi r^2 \bar{v} n_0. \quad (1.119)$$

Учёт того, что другие молекулы тоже движутся, согласно расчётам, добавляет в правую часть (1.119) множитель $\sqrt{2}$, поэтому (1.119) приобретает вид:

$$\bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} n_0. \quad (1.120)$$

Рассчитаем численное значение z при условии, что $r \approx 10^{-8}$ см, $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$ 1/см³ (при нормальных условиях), $\bar{v} \cong 5 \cdot 10^4$ см/с по (4.5):

$$z \cong 4 \cdot \sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (10^{-8})^2 \text{ см}^2 \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ см/с} \cdot 3 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3 \cong 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, молекулы испытывают при нормальных условиях несколько миллиардов столкновений в секунду. При этом среднюю длину свободного пробега молекулы можно представить в виде:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \sigma^2 n_0}, \quad (1.121)$$

где $\sigma = 2r$ – эффективный диаметр молекулы, $\pi\sigma^2$ – эффективное сечение столкновения. Справедливо соотношение:

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{P_2}{P_1}. \quad (1.122)$$

Из (1.122) следует, что средняя длина свободного пробега молекулы $\bar{\lambda}$ обратно пропорциональна давлению газа P при постоянной температуре, поскольку $P = nkT$. В вакууме средняя длина свободного пробега молекул превышает размеры сосуда.

1.4.2. Теплопроводность газов

Рассмотрим газ, заключённый между двумя параллельными пластинами, перпендикулярными к оси, имеющими температуры T_1 и T_2 (рис. 1.21).

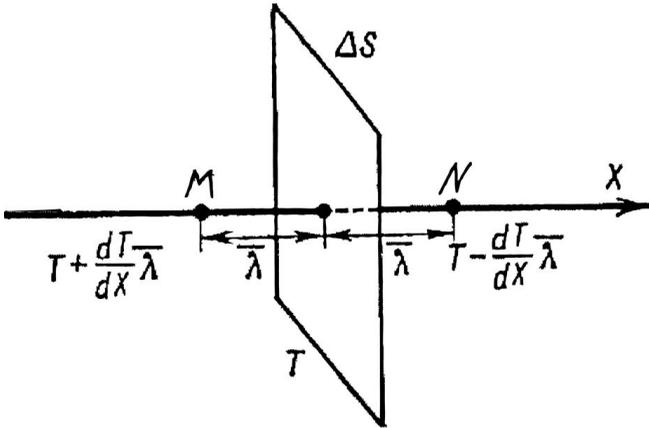


Рис. 1.21. Перенос количества теплоты в газе

Если эти температуры поддерживаются постоянными, то через газ установится стационарный поток теплоты.

Вдоль оси ox образуется градиент температуры $\frac{dT}{dx}$. Вдоль осей oy и oz , расположенных параллельно к ограничивающим газ поверхностям, температура не меняется. Рассмотрим поток тепла через площадку ΔS , помещённую перпендикулярно оси x . Температура T в точке M , отстоящей от площадки ΔS на расстоянии, равном средней длине свободного пробега молекулы $\bar{\lambda}$ составит:

$$T_1 = T + \frac{dT}{dx} \bar{\lambda}, \quad (1.123)$$

а в точке N :

$$T_2 = T - \frac{dT}{dx} \bar{\lambda}. \quad (1.124)$$

Энергия, которой обладают молекулы одноатомного газа, находящиеся в единичном объёме, равна:

$$E = \frac{3}{2} nkT, \quad (1.125)$$

а для многоатомного:

$$E = \frac{i}{2} nkT, \quad (1.126)$$

где i – число степеней свободы молекулы, n – число молекул в единице объёма газа.

Число степеней свободы определяет положение системы и её возможные изменения. В молекулярной физике число степеней свободы складывается из степеней свободы поступательного движения и, если молекула имеет более одного атома, степеней свободы движения вращательного. У одноатомных молекул число степеней свободы складывается только из составляющих, связанных с поступательным движением (их три для определения положения молекулы в трёхмерном пространстве). У двухатомных молекул число степеней свободы складывается из трёх степеней свободы поступательного движения и двух степеней свободы вращательного движения (свободное вращение вокруг вертикальной и горизонтальной осей), т.е. равно пяти.

Определим количество теплоты, перенесённое через площадку ΔS (рис. 1.21) слева направо за время Δt :

$$Q_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k \left(T + \frac{dT}{dx} \bar{\lambda} \right), \quad (1.127)$$

где $\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t$ – число молекул, перемещающееся от слоя к слою в результате теплового хаотического движения за время Δt .

Определим теперь количество теплоты, которое переносится за время Δt через площадку ΔS справа налево:

$$Q_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k \left(T - \frac{dT}{dx} \bar{\lambda} \right). \quad (1.128)$$

В результате переносов в обоих направлениях общее количество тепла, перенесённое через площадку ΔS , составит:

$$\Delta Q = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k \cdot 2 \frac{dT}{dx} \bar{\lambda}$$

или:

$$\Delta Q = \frac{1}{3} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx} \bar{\lambda}. \quad (1.129)$$

Умножим и разделим правую часть (1.129) на массу молекулы m и на число Авогадро N_A :

$$\Delta Q = \frac{1}{3} n m \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} \frac{dT}{dx} \bar{\lambda}, \quad (1.130)$$

где $k N_A = R$; $m N_A = \mu$; $n m = \rho$; $\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} = C_v$, поэтому:

$$\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{i}{2} R = \frac{1}{\mu} C_v = c_v. \quad (1.131)$$

В (1.131) C_v – теплоёмкость вещества. Она определяет количество теплоты, необходимое для повышения температуры вещества на один Кельвин (или на один градус Цельсия). В (1.131) c_v – удельная теплоёмкость, т.е. теплоёмкость единицы массы вещества; c_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме. С учётом приведённых обозначений (1.130) примет вид:

$$\Delta Q = \frac{1}{3} \rho \bar{v} c_v \bar{\lambda} \cdot \Delta S \frac{dT}{dx} \cdot \Delta t = \lambda \Delta S \frac{dT}{dx} \cdot \Delta t. \quad (1.132)$$

В (1.132) $\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \lambda$ – теплопроводность вещества. Теплопроводность, обеспечивающая выравнивание температуры во всех элементах системы, заключается в переносе теплоты без переноса самого вещества. Итак, сравнение последних выражений и формул приводит к выражению для коэффициента теплопроводности газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} n \bar{\lambda} v m c_v \quad (1.133)$$

Из (1.133) следует, что коэффициент теплопроводности газа не зависит от давления газа. Это понятно, поскольку плотность прямо пропорциональна давлению (ведь $PV = \frac{m}{\mu} RT$; $\rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}$), а длина свободного пробега молекулы ($\bar{\lambda}$) обратно пропорциональна давлению.

Приведённые выше выводы хорошо согласуются с известной формулой французского математика и физика Жана Батиста Фурье, связывающей количество теплоты, переносимое через единичную площадку за единицу времени, теплопроводность среды и вертикальный градиент температуры:

$$Q = -\lambda \frac{dT}{dz}. \quad (1.134)$$

Формула Фурье может быть записана и для площадки, ориентированной перпендикулярно оси x :

$$Q = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (1.135)$$

Знак минус в правой части (1.134) и (1.135) свидетельствует о том, что тепло переносится в направлении убывания температуры, т.е. в сторону более холодной части вещества.

1.4.3. Внутреннее трение (вязкость) газов

Сила внутреннего трения в жидкости или газе описывается формулой Ньютона, полученной им экспериментально:

$$F = \eta \Delta S \cdot \frac{du}{dz}, \quad (1.136)$$

где η – коэффициент внутреннего трения, ΔS – площадку, расположенную перпендикулярно к оси z (вдоль этой площадки рассматривается поток газа), $\frac{du}{dz}$ – градиент скорости.

Пусть газ движется параллельно относительно неподвижной плоскости xoy в направлении оси ox (рис. 1.22). Вследствие внутреннего трения вдоль оси z установится градиент скорости ($\frac{du}{dz}$).

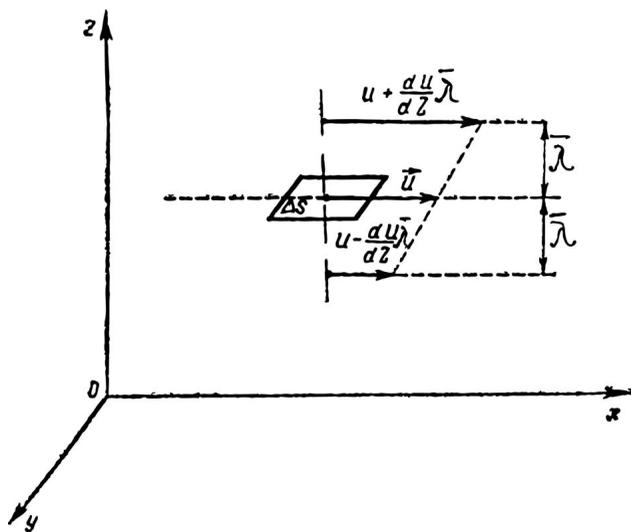


Рис. 1.22. Вязкость газов (к вычислению коэффициента вязкости)

Если построить векторы скорости в разных слоях газа, то скорости убывают от верхних слоёв к слоям нижним, т.е. вдоль оси oz появляется градиент скорости. Взаимодействие соседних слоёв газа осуществляется путём передачи некоторого импульса от одного слоя газа к другому: из одного слоя молекулы, имеющие массу m и скорость u_1 поступательного движения в газовом потоке, «пролетают» в другой слой. Следовательно, эти молекулы переносят импульс mu_1 в указанном направлении.

Отметим, что в настоящий момент речь идёт не о том импульсе, который имеют молекулы за счёт теплового движения, хотя каждая молекула, разумеется, его имеет. Мы сейчас рассматриваем тот импульс, который имеет молекула за счёт поступательного движения всей массы газа. Молекула, «перелетевшая» из слоя газа, двигающегося с большей скоростью u_1 , в соседний слой, двигающийся с меньшей скоростью, переносит в этот слой некоторый импульс и ускоряет этот слой. В это же время молекула, прилетевшая из слоя с меньшей скоростью, тормозит слой, перемещающийся с большей скоростью. Иными словами, механизм внутреннего трения заключается в переносе импульса молекул из одного слоя газа в другой при различии скоростей их перемещения.

Вычислим импульс, который переносится через некоторую площадку ΔS . Рассуждения построим следующим образом. Благодаря хаотичности теплового движения частиц можно считать, что вдоль каждой оси двигается примерно одинаковое число молекул, равное $\frac{1}{3}$ от общего числа молекул. Будем считать также, что из всех молекул, движущихся вдоль оси, например ox , половина перемещается вправо, а половина – в обратном направлении, т.е. влево, что составляет по $\frac{1}{6}$ от общего числа молекул. Сказанное справедливо и для других осей (вдоль оси oz число перемещающихся молекул составляет по $\frac{1}{6}$ вверх и вниз).

Пусть все молекулы имеют какую-то среднюю скорость теплового движения \bar{v} . Через площадку ΔS могут «пролетать» молекулы, находящиеся от неё на расстоянии, не превышающем значения длины свободного пробега $\bar{\lambda}$. Тогда импульс, переносимый молекулами сверху вниз через площадку ΔS за время Δt , составит:

$$p_1 = \frac{1}{6} n \Delta S \Delta t \bar{v} \left(u + \frac{du}{dz} \bar{\lambda} \right) m, \quad (1.137)$$

где $\Delta S \bar{v} \Delta t$ – объём; $\frac{1}{6} n \Delta S \Delta t \bar{v}$ – число молекул, перемещающихся в результате хаотического движения от слоя к слою за время Δt .

Импульс, переносимый молекулами по оси oz снизу вверх, составит:

$$p_2 = \frac{1}{6} n \Delta S \Delta t \bar{v} \left(u - \frac{du}{dz} \bar{\lambda} \right) m. \quad (1.138)$$

Полное изменение импульса – импульс, переданный от одного слоя к другому, будет равен:

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \frac{1}{3} n \Delta S \Delta t \bar{v} \cdot \frac{du}{dz} \bar{\lambda} m = F \Delta t, \quad (1.139)$$

поскольку по второму закону Ньютона: $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$. Сравнивая (1.136) с (1.139), получим выражение для коэффициента внутреннего трения:

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}, \quad (1.140)$$

где $n m = \rho$, так как $n = \frac{N}{V}$, m – масса одной молекулы.

$$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot n_0 m \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n_0}}. \quad (1.141)$$

Из (1.140) следует важный вывод о том, что коэффициент внутреннего трения для газов не зависит от числа молекул в единице объёма, т.е. не зависит от давления и плотности газа, поскольку $P = n_0 kT$.

1.4.4. Диффузия газов

Пусть имеются два сосуда, соединённые между собой трубкой с краном. В одном сосуде находится газ A , в другом – газ B . Пусть химически между собой газы не взаимодействуют. Если открыть кран, то молекулы газа A начнут диффундировать по трубке в сосуд с газом B , а молекулы газа B – в сосуд с газом A .

Направим ось x вдоль оси трубки, соединяющей сосуда. Концентрация газа A вдоль оси x меняется, например, она убывает слева направо. В этом случае концентрация газа B в данном направлении возрастает, поскольку общее количество молекул обоих газов в единице объёма одинаково во всех частях сосуда. Пусть первоначально разность концентраций поддерживается постоянной, тогда вдоль оси x существует градиент концентрации.

Вычислим массу газа, перемещающегося через площадку ΔS в сечении трубки за время dt . Будем рассматривать движение какого-либо одного газа, например, газа A , вдоль оси x (рис. 1.23).

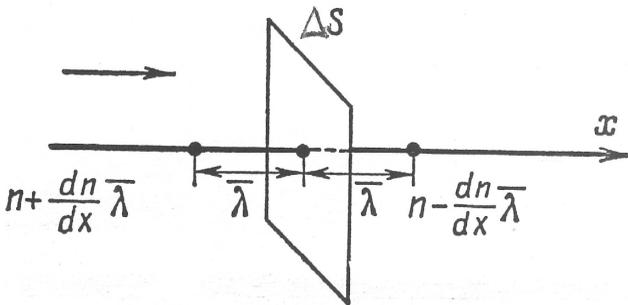


Рис. 1.23. Диффузия в газе (самодиффузия)

Благодаря хаотичности движения молекул можно считать, что вдоль оси x движется одна треть от общего количества молекул, причём половина из них движется слева направо, а половина – справа налево, т.е. $\frac{1}{6}$ часть в каждом направлении оси x . Через площадку ΔS за время dt слева направо пролетит число молекул (N_1) газа A , равное

$$N_1 = \bar{v} \Delta S \Delta t \left(n + \frac{dn}{dx} \bar{\lambda} \right), \quad (1.142)$$

где n – число молекул газа A в единице объёма, $\frac{dn}{dx}$ – градиент концентрации молекул газа A вдоль оси x .

В это же время справа налево пролетит число молекул того же газа, равное

$$N_2 = \bar{v} \Delta S \Delta t \left(n - \frac{dn}{dx} \bar{\lambda} \right). \quad (1.143)$$

$$\Delta M = m(N_1 - N_2) = \frac{1}{3} m \bar{v} \bar{\lambda} \frac{dn}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1.144)$$

В (1.144) $nm = c$ – концентрация молекул, поэтому (1.144) может принять вид:

$$\Delta M = \frac{1}{3} m \bar{v} \bar{\lambda} \frac{dc}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1.145)$$

Выражение (1.145) совпадает с законом диффузии немецкого учёного Фика, полученным им экспериментально (первый закон Фика):

$$\Delta M = D \frac{dc}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1.146)$$

Сопоставляя выражения (1.145) и (1.146) для ΔM , найдём значение коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (1.147)$$

1.4.5. Уравнение переноса

Рассмотренные явления переноса (теплопроводности, внутреннего трения и диффузии) могут быть выражены одним уравнением – уравнением переноса. Во всех случаях явлений, связанных с переносом, мы имели дело с переносом какой-либо величины:

- 1) в теплопроводности – теплоты (ΔQ);
- 2) во внутреннем трении – импульса (Δp);
- 3) в диффузии – массы (ΔM).

Обозначив переносимую величину через ΔG , можно вместо трёх уравнений написать одно:

$$\Delta G = k \frac{dH}{dx} \Delta S \Delta t, \quad (1.148)$$

где k – коэффициент: а) теплопроводности; б) внутреннего трения; в) диффузии; величина H , градиент которой входит в (1.148), в первом случае является температурой газа, во втором – скоростью, в третьем – концентрацией. Эти величины пропорциональны перенесённой величине G , которая представляет собой: а) количество теплоты; б) импульс; в) массу.

При таком подходе вместо производной $\frac{dH}{dx}$ в (1.148) можно поставить пропорциональную ей производную $\frac{dG}{dx}$, тогда (1.148) примет вид:

$$\Delta G = k' \frac{dG}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (1.149)$$

(1.148) и (1.149) – два вида уравнения переноса.

1.4.6. Явления переноса в атмосфере и гидросфере

В подвижных средах, какими являются гидросфера и особенно атмосфера, выравнивание температур не ограничивается процессами, имеющими атомно-молекулярный характер. Более того, эффект изменения температуры в этих средах за счёт молекулярной теплопроводности перекрывается, особенно в атмосфере, упорядоченными конвективными и турбулентными процессами (т.е. неупорядоченными – конвективными процессами). В результате в уравнениях переносов для гидросферы обязательно присутствует конвективное слагаемое упорядоченного движения, а в уравнениях переносов для атмосферы – кроме того, и турбулентное слагаемое. В гидросфере турбулентное слагаемое в уравнениях переносов учитывается не всегда, поскольку основным механизмом переносов в этой среде является упорядоченное конвективное движение, т.е. движение со средней скоростью. В очень подвижной среде – атмосфере основным механизмом переносов является движение турбулентное, т.е. движение, связанное с пульсациями метеорологических величин, прежде всего, скоростью и направлением движения.

Теплообмен может быть связан с перемещением микрочастиц (тепловым движением атомов и молекул), создающих молекулярную теплопроводность, и с перемещением макроскопических частиц среды, порождающих конвективный перенос. Конвективное движение наблюдается только в неравновесных системах.

Молекулярное тепловое движение происходит в любой, в том числе и равновесной системе. Единственное условие такого движения – отличие температуры системы от абсолютного нуля. Понятно, что такое движение, как и обусловленный им теплообмен, существуют практически всегда.

Турбулентное движение возникает только при определённых условиях конвективного движения, в частности при больших скоростях движения и заметной неоднородности поля скорости. Развитие турбулентности связано в первую очередь с потерей лами-

нарным потоком устойчивости. Турбулентность – это состояние движения, неупорядоченного как во времени, так и в пространстве.

В реальной действительности имеет место теплообмен между твёрдыми телами и окружающей их жидкой или газообразной средой. Если не учитывать всех видов теплообмена между твёрдым телом и окружающей его средой, то, как показано в [10, с. 161], по расчётам их температуры выравниваются только через бесконечно большое время. В реальной действительности выравнивание температур тела и окружающей его среды происходит значительно быстрее.

Теплообмен твёрдого тела (летательного аппарата, водного судна) всегда сопровождается конвекцией – переносом теплоты движущимися массами жидкости или газа.

Для процесса теплопроводности между твёрдыми телами необходимо их соприкосновение через перегородку, не являющуюся адиабатической. Для передачи теплоты посредством лучеиспускания требуется отсутствие преграды, способной задерживать поток лучистой энергии, распространяющейся в вакууме или в прозрачной не поглощающей среде, в крайнем случае, мало поглощающей среде.

Для передачи теплоты посредством конвекции требуется обтекание тела жидкостью или газом при иной температуре относительно обтекаемого тела.

Различают два вида конвекции. В первом случае конвекция связана с различием значений давления в различных частях системы. Эта разность давлений создаётся, например, насосами, а в реальной гидросфере и атмосфере – процессами, протекающими в них [Физическая метеорология]. Во втором случае конвекция вызывается наличием градиента плотности, возникшего вследствие разности температур в разных частях системы.

В быту примером использования конвекции является паровое и водяное отопление. Пар или горячая вода из котельной по трубам расходятся по всему зданию, затем от калориферов (батарея) любого типа тепло передаётся комнатному воздуху. Воздух, нагревшись около калорифера, поднимается вверх как менее плотный, а

на его место опускается более холодный и вследствие этого более плотный воздух. Кроме того, происходит смена масс воздуха и в других направлениях, но с меньшей скоростью. Так происходит нагрев всего комнатного воздуха.

Понятно, что нагревание воды в любом сосуде должно производиться снизу или изнутри. При нагревании сверху из-за плохой теплопроводности воды и отсутствии в таком случае конвекции нагрев всей воды будет происходить весьма медленно. Если нагревать сосуд с водой сверху, то можно вскипятить верхние слои воды, в то время как куски льда, закреплённые на дне этого же сосуда, не тают. Этот же эффект может наблюдаться на замерзающих в зимнее время водоёмах. Лёд может таять в верхних слоях при сохранении остальных его слоёв в течение иногда значительного времени. Что касается температуры воды, то нагретая в верхних слоях, она достаточно медленно передаёт своё тепло в более глубокие слои.

При обтекании твёрдого тела потоком жидкости или газа теплообмен улучшается ещё и потому, что на смену нагретым массам от более тёплого твёрдого тела всё время приходят новые, более холодные массы. В результате с течением времени разность температур не уменьшается. В рассматриваемых примерах весьма существенным моментом является характер движения жидкости или газа – ламинарным или турбулентным движением обладает омывающий твёрдое тело поток. При турбулентном потоке теплообмен лучше, так как происходит перемешивание жидкости или газа в потоке.

Для атмосферы характерно турбулентное движение, поэтому в атмосфере теплообмен протекает достаточно быстро. Следует заметить и такой важный факт как нагрев атмосферы снизу. Речь идёт о том, что при нынешнем составе воздуха атмосфера коротковолновую радиацию Солнца в большей мере пропускает, а длинноволновую радиацию земли – поглощает. Иными словами, атмосфера нагревается сначала в приземном слое атмосферы, затем посредством теплообмена нагреваются последовательно и более высокие слои. При нагреве воздуха снизу достаточно ярко проявляют себя и упорядоченное кон-

вективное движение, и турбулентное перемешивание. Молекулярная теплопроводность имеет место всегда, но перекрывается указанными выше механизмами теплопередачи. Лишь в самом близком к подстилающей поверхности слое, где скорости движения невелики, молекулярная теплопроводность более заметна. Этому способствуют и более высокие значения плотности воздуха, которые уменьшаются с высотой, что снижает и эффективность молекулярной теплопроводности.

Следует заметить, что при нахождении твёрдых тел в жидкой или водной среде при любом характере движения среды в узком слое соприкосновения тела со средой характер её движения ламинарный. Как уже указывалось, этот же характер движения прослеживается и в самой нижней части приземного слоя атмосферы.

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Основные понятия

В отличие от молекулярно-кинетической теории термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, не интересуясь их микроскопической картиной. Вместе с тем, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать целый ряд выводов относительно их протекания.

В основе термодинамики лежат несколько фундаментальных законов, называемых началами термодинамики. Эти законы установлены на основании обобщения большой совокупности опытных фактов, в силу чего выводы термодинамики имеют весьма общий характер. При рассмотрении изменений состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярная теория взаимно дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

Рассмотрим некоторые основные понятия, используемые в термодинамике.

Система тел.

Системой тел или просто системой называется совокупность рассматриваемых тел (сред). Так, например, системой являются жидкость и находящийся в равновесии с ней пар. В частном случае система может состоять из одного тела.

Состояние системы.

Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся давлением, температурой, объёмом. Перечисленные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния. Состояния системы бывают равновесные и неравновесные.

Равновесным состоянием называется состояние, при котором все параметры системы имеют определённые значения, остающиеся

ся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров, то любое равновесное состояние системы может быть изображено точкой на координатной плоскости (например, точка 1 на рис. 2.1).

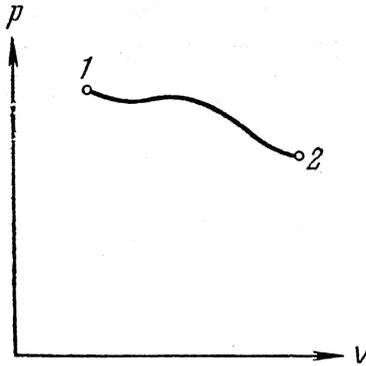


Рис. 2.1. Равновесный процесс на координатной плоскости

Неравновесным называется состояние системы, при котором хотя бы один параметр не имеет определённого значения. Если, например, температура в разных точках одного и того же тела неодинакова, то тело не имеет определённого значения параметра T .

Неравновесное состояние не может быть изображено точкой на координатной плоскости, поскольку в этом случае хотя бы один из параметров не будет иметь определённого значения.

Процесс. Характер процесса.

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом. Обычно такой переход связан с нарушением равновесия системы. Иными словами, при протекании в системе какого-либо процесса она проходит через последовательность неравновесных состояний. Так, например, будем вдвигать поршень в сосуд с газом. Нарушение равновесия будет тем сильнее, чем быстрее вдвигается поршень. Если же поршень вдвигать медленно, то дав-

ление нарушается незначительно, и оно будет успевать выравниваться. В пределе, если сжатие газа происходит бесконечно медленно, то этот газ в каждый момент времени будет характеризоваться определённым значением давления. В данном примере состояние газа в каждый момент времени окажется равновесным, т.е. бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательности равновесных состояний.

Таким образом, не только состояние системы, но и процесс в целом может быть равновесным или неравновесным. Равновесным или квазистатическим называется процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний. Как уже было указано выше, это бесконечно медленный процесс. При достаточно медленном протекании и реальные процессы могут приближаться к процессу равновесному сколь угодно близко.

Равновесный процесс может быть изображён кривой на координатной плоскости, представляя собой как бы непрерывную последовательность точек.

Неравновесный процесс не может быть изображён кривой, поскольку неравновесные состояния не могут быть изображены точками.

Внутренняя энергия тела (U).

Внутренней энергией тела называется полная энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил. Так, например, при определении внутренней энергии некоторой массы газа мы не должны учитывать энергию движения газа вместе с сосудом и энергию, обусловленную тем, что газ находится в поле сил земного тяготения.

Во внутреннюю энергию тела включаются:

- а) кинетическая энергия хаотического движения молекул;
- б) потенциальная энергия взаимодействия между молекулами;
- в) внутримолекулярная энергия.

Внутренняя энергия – это аддитивная величина, т.е. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий отдельных её частей:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_n. \quad (2.1)$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, т.е. каждый раз, как только система оказывается в данном состоянии (скажем, в состоянии 1), она принимает вполне определённое значение внутренней энергии (U_1), независимо от того, из какого состояния система перешла в данное состояние. Иначе говоря, «предыстория» системы роли не играет, поэтому изменение внутренней энергии и при переходе из состояния 1 в состояние 2 всегда равно разности внутренних энергий в этих состояниях, независимо от пути перехода:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (2.2)$$

Таким образом, бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом dU , следовательно:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad (2.3)$$

В результате указанных выше свойств рассматриваемой величины всегда можно говорить о запасе внутренней энергии в системе – в каждом состоянии она обладает вполне определённой внутренней энергией.

Механическая работа и количество теплоты.

Между механической работой и количеством теплоты имеется качественное различие. Покажем, что это так.

Внутренняя энергия системы может изменяться в основном за счёт двух различных процессов: совершения над телом работы и сообщения телу некоторого количества тепла Q .

Механическая работа (A) заключается в перемещении внешних тел, воздействующих на систему (например, при передвижении поршня над сосудом с газом совершается работа). Иными словами, работа связана с макроскопическим перемещением внешних тел. Работа – мера энергии, которая передаётся от тела к телу при макроскопическом воздействии тел друг на друга.

Количество теплоты – это энергия, передаваемая от одного тела к другому в процессе теплопередачи, которая не связана с перемещением внешних тел, т.е. не связана с совершением над телом макроскопической работы.

Теплопередача – это совокупность микроскопических процессов, приводящих к передаче энергии от одного тела к другому. Так, например, отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами менее нагретого тела и передают им свою энергию. Энергия может передаваться также посредством излучения.

2.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок. Приведём первую из них: количество тепла, сообщённое системе, расходуется ею на приращение внутренней энергии и на совершение системой работы над внешними силами:

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (2.4)$$

Величины Q , A , $(U_2 - U_1)$ являются алгебраическими, т.е. они могут быть как положительными, так и отрицательными.

Количество теплоты Q можно измерять в тех же единицах, что и работу. В единицах системы СИ: $[Q] = \text{Дж}$.

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения энергии применительно к механической и тепловой энергии. Он обобщает закон сохранения энергии, рассмотренный в механике для частного случая механической системы, обладающей лишь кинетической и потенциальной энергиями, на более общую систему. Эта система имеет различные виды внутренней энергии и способна получать или отдавать теплоту и совершать работу. Заметим, кроме того, что первое начало термодинамики не указывает направления, в котором протекают процессы в природе.

Вторая формулировка первого начала термодинамики звучит следующим образом: невозможен перпетуум мобиле первого рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая извне энергия.

2.3. Работа, совершаемая над газом при изменении объёма

Процесс будем считать равновесным. Пусть газ заключён в сосуд с поршнем. Если газ нагревается, то он будет расширяться и перемещать поршень, совершая над ним работу (рис. 2.2):

$$\delta A = F dx = PS dx = PdV. \quad (2.5)$$

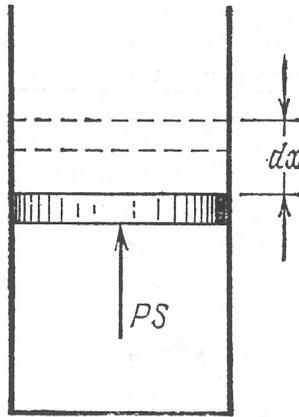


Рис. 2.2. Перемещение поршня при нагревании и расширении газа

Полная работа составляет:

$$A = \int_1^2 PdV \quad (2.6)$$

и определяется площадью фигуры, ограниченной на рис. 2.3 верхней кривой и двумя прямыми – $V_1 = \text{const}$ и $V_2 = \text{const}$. Рис. 2.3 демонстрирует, что полная работа зависит от формы пути (1–2), т.е. работа не является функцией состояния. Это говорит о том, что нельзя записать:

$$\int_1^2 dA = A_2 - A_1 \text{ – это неверно!}$$

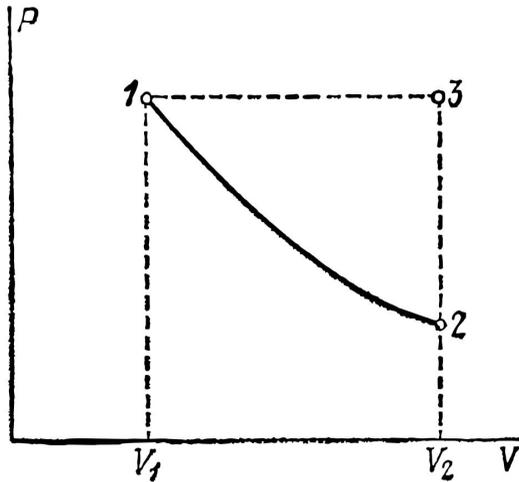


Рис. 2.3. Зависимость работы от формы пути

Мы не можем определить работу в каком-то состоянии (1 или 2), поскольку работа – не функция состояния, а функция процесса. Именно поэтому нельзя говорить о запасе работы в каком-то состоянии или о количестве содержащейся в теле работы. Работа в силу сказанного не является полным дифференциалом и, строго говоря, должна записываться не dA , а δA . Если мы условно и пишем dA , например, в [3, 6], то при этом не считаем, что dA – полный дифференциал.

Таким образом, A зависит от пути перехода, U – не зависит. Согласно первому началу термодинамики, $\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$, по-

этому Q тоже должно зависеть от пути перехода. Иными словами, количество теплоты не является функцией состояния, следовательно, dQ не является полным дифференциалом, как и dA . Нельзя записать $\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1$ – это неверно! Не имеет смысла говорить о запасе содержащейся в теле теплоты, как и работы.

Рассмотрим случаи, когда работа и количество теплоты не зависят от пути перехода, а определяются только начальными и конечными состояниями системы.

1. Система в адиабатической оболочке

Под адиабатической оболочкой понимают оболочку, не проводящую тепло, т.е. оболочку, при которой нет теплообмена между рассматриваемой системой и окружающей средой:

$$\delta Q = 0. \quad (2.7)$$

Согласно первому началу термодинамики:

$$0 = dU + \delta A \quad (2.8)$$

или

$$\delta A = -dU, \quad (2.9)$$

$$A = \int_1^2 (-dU) = U_1 - U_2, \quad (2.10)$$

т.е. работа определяется убылью внутренней энергии. Итак, если система адиабатически изолирована, то работа внешних сил над этой системой зависит только от её начального и конечного состояний, но совсем не зависит от способа или пути, каким осуществляется переход системы из начального состояния в конечное. В данном примере работа $\delta A = dA$, т.е. является полным дифференциалом.

2. Пусть система имеет постоянный объём, тогда процесс, протекающий в ней, является изохорическим ($V = 0$).

$$\delta A = PdV = 0. \quad (2.11)$$

При изохорическом процессе работа газа равна нулю.

$$Q = U_2 - U_1. \quad (2.12)$$

Теплота при изохорическом процессе равна приращению внутренней энергии. Таким образом, теплота в рассматриваемом случае не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы. Иными словами, при изохорическом процессе можно говорить о количестве тепла, содержащемся в теле:

$$\delta Q = dQ, \quad (2.13)$$

$$\delta Q = dU, \quad (2.14)$$

т.е. теплота, как и изменение внутренней энергии, является полным дифференциалом.

3. Пусть процесс протекает изобарически, т.е. при постоянном давлении ($P = \text{const}$).

$$A_{12} = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV), \quad (2.15)$$

$$Q = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta I, \quad (2.16)$$

где I – энтальпия.

$$I = U + PV. \quad (2.17)$$

Энтальпия – функция состояния, приращение которой при изобарическом процессе даёт тепло, полученное системой. Теплота (Q) опять-таки не зависит от формы пути термодинамического перехода системы, а зависит только от начального и конечного её состояний. Это связано с тем, что Q является приращением какой-то функции, в данном случае энтальпии (I).

Энтальпия (с греческого «нагреваю») – это сумма внутренней энергии и произведённой работы. Другое определение энтальпии – количество энергии системы или материального тела, которая доступна для преобразования в теплоту при определённых значениях температуры и давления (какая-то часть энергии необходима для поддержания молекулярной структуры тела).

Работа при изотермическом процессе

Пусть процесс протекает изотермически (рис. 2.4).

Для поддержания постоянной температуры сосуд с газом помещают в термостат.

Согласно уравнению состояния (1.38), при $T = const$; $RT = const$, следовательно, $PV = const$. Работа при изотермическом процессе составит:

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 PdV. \quad (2.18)$$

Давление P зависит от объёма:

$$PV = RT = const. \quad (2.19)$$

$$P = \frac{RT}{V}. \quad (2.20)$$

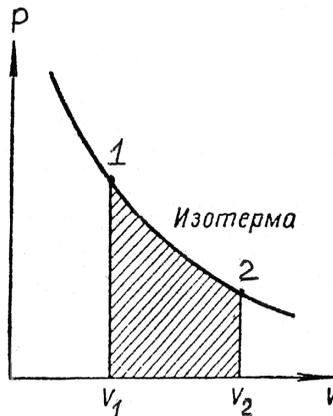


Рис. 2.4. Зависимость давления от объёма при изотермическом процессе

Для одного моля идеального газа:

$$\int_1^2 PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.21)$$

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (2.22)$$

поскольку $PV = \text{const}$.

При изотермическом расширении подводимая к газу теплота тратится только на совершение внешней работы:

$$dU = 0, \quad (2.23)$$

$$U = \text{const}, \quad (2.24)$$

следовательно:

$$Q = A. \quad (2.25)$$

Так, например, при расширении нагретый газ толкает поршень.

При изотермическом сжатии работа внешних сил переходит в тепловую энергию окружающих тел. Таким образом, внутренняя энергия газа при изотермическом процессе не меняется:

$$\delta Q = \delta A. \quad (2.26)$$

2.4. Внутренняя энергия и теплоёмкость идеального газа

Внутренняя энергия идеального газа, как показывают опыты, зависит только от температуры:

$$U = BT, \quad (2.27)$$

где B – коэффициент пропорциональности, смысл которого определён ниже.

Отсутствие зависимости внутренней энергии от занимаемого газом объёма указывает на то, что молекулы идеального газа подавляющую часть времени не взаимодействуют друг с другом, а проводят это время в «свободном полёте». Действительно, если бы молекулы взаимодействовали между собой, то внутренняя энергия

включала бы в себя слагаемое, представляющее собой потенциальную энергию взаимодействия. Это слагаемое зависело бы от среднего расстояния между молекулами, т.е. от объёма.

Теплоёмкостью (C) какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты (dQ), которое нужно сообщить телу для повышения его температуры на один Кельвин:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (2.28)$$

$[C] = \text{Дж/К}$.

Различают теплоёмкости – удельную, молярную, объёмную, атомную. Различие между этими теплоёмкостями заключается в том, какому количеству вещества сообщается тепло: единичной массе, единичному объёму или молю и т.д. Отсюда и разные единицы измерения указанных теплоёмкостей.

Удельная теплоёмкость (c) – теплоёмкость единицы массы вещества. Она характеризует не тело, а вещество, из которого тело состоит. Единица измерения удельной теплоёмкости – Дж/кг · К. Молярная теплоёмкость (C) – это теплоёмкость моля (теплоёмкость киломоля). Единицей измерения молярной теплоёмкости является Дж/кмоль · К.

В курсе Общей физики при рассмотрении процессов, протекающих в идеальных газах, обычно используются удельная и молярная теплоёмкости. Понятие объёмной теплоёмкости применимо главным образом к твёрдым телам и жидкостям, поскольку их плотность слабо меняется в зависимости от внешних условий. Для газа же плотность очень сильно меняется в зависимости от температуры и давления. Даже каждый конкретный газ не имеет определённого значения объёмной теплоёмкости – лишь при строго определённых значениях температуры и давления для каждого газа можно определить определённое значение объёмной теплоёмкости.

Вместе с тем, при изучении атмосферы, которая соприкасается с подстилающей поверхностью (водой, почвой) и получает от неё

различные свойства, объёмная теплоёмкость подстилающей поверхности используется наряду с удельной теплоёмкостью.

Удельная (c) и молярная (C) теплоёмкости связаны соотношением:

$$c = \frac{C}{\mu}, \quad (2.29)$$

где μ – молярная масса.

Теплоёмкость зависит от характера процесса и свойств газа. Иными словами, значение теплоёмкости зависит от условий, при которых происходит нагревание вещества. Наибольший интерес представляет собой теплоёмкость при постоянном объёме (c_v) и при постоянном давлении (c_p).

1. Пусть происходит нагревание идеального газа при постоянном объёме ($V = \text{const}$):

$$A = PdV = 0. \quad (2.30)$$

Согласно первому началу термодинамики:

$$\delta Q = dU, \quad (2.31)$$

$$c = \frac{dQ}{dT}. \quad (2.32)$$

Для идеального газа:

$$c = \frac{dU}{dT}, \quad (2.33)$$

следовательно:

$$dU = c_v dT. \quad (2.34)$$

Запишем выражение (2.37) для одного киломоля:

$$U_{\text{км}} = B_{\text{км}} T. \quad (2.35)$$

$$B_{\text{км}} = \frac{dU_{\text{км}}}{dT} = C_v, \quad (2.36)$$

т.е.:

$$B_{\text{км}} = C_v, \quad (2.37)$$

а внутренняя энергия одного киломоля определится выражением:

$$U_{\text{км}} = C_v T. \quad (2.38)$$

Внутренняя энергия произвольной массы газа составит:

$$U = \frac{m}{\mu} C_v T, \quad (2.39)$$

где C_v – молярная теплоёмкость при постоянном объёме, или:

$$U = m c_v T, \quad (2.40)$$

где c_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме, поскольку

$$c_v = \frac{C_v}{\mu}.$$

2. Пусть теперь нагревание происходит при постоянном давлении ($P = \text{const}$).

Запишем первое начало термодинамики для одного киломоля:

$$\delta Q_{\text{км}} = dU_{\text{км}} + P dV_{\text{км}}. \quad (2.41)$$

При $P = \text{const}$ нагревание приведёт к расширению и совершению положительной работы над внешними телами. Таким образом, для повышения температуры газа на один градус в рассматриваемом случае понадобится больше тепла, чем при нагревании газа при постоянном объёме, – дополнительная часть тепла будет затрачиваться на совершение газом работы. По этой причине теплоёмкость при постоянном давлении должна иметь большее значение, чем теплоёмкость при постоянном объёме.

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_{\text{км}}}{dT} + P \left(\frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p. \quad (2.42)$$

Поскольку $\frac{dU_{\text{км}}}{dT} = C_v$, то

$$C_p = C_v + P \left(\frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p. \quad (2.43)$$

Согласно уравнению идеального газа,

$$PV = RT, \quad (2.44)$$

$$V = \frac{RT}{P}, \quad (2.45)$$

следовательно:

$$\left(\frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}. \quad (2.46)$$

Подставляя последнее выражение в (2.43), получим:

$$C_p = C_v + P \frac{R}{P} = C_v + R. \quad (2.47)$$

$$C_p = C_v + R. \quad (2.48)$$

или:

$$C_p - C_v = R. \quad (2.49)$$

Выражение (2.48) и (2.49) называются уравнениями Майера. Важно отметить, что уравнения, полученные немецким учёным Робертом Майером, справедливы только для идеального газа. Заметим также, что для земной атмосферы, представляющей собой смесь газов, близких по свойствам к идеальному газу, уравнения Майера используются достаточно широко.

Величина $P \left(\frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p$ представляет собой работу, которую совершает киломоль идеального газа при повышении его температуры на один Кельвин при постоянном давлении. Из (2.43) и (2.47) следует, что эта работа равна значению универсальной газовой постоянной.

Величина $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ является характерной для каждого газа величиной. Её значение зависит от числа атомов в молекуле газа. Так

для одноатомных газов $\gamma \approx \frac{5}{3}$, для двухатомных газов $\gamma \approx \frac{7}{5}$, для трёхатомных газов $\gamma \approx \frac{4}{3}$.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}, \quad (2.50)$$

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_v}, \quad (2.51)$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (2.52)$$

Поскольку, как было показано выше, уравнение состояния идеального газа может иметь вид:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (2.53)$$

внутренняя энергия составит:

$$U = \frac{m}{\mu} \cdot C_v T = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{\gamma - 1} = \frac{1}{\gamma - 1} PV. \quad (2.54)$$

2.5. Адиабатический процесс

Адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена системы с окружающей средой:

$$\delta Q = 0. \quad (2.55)$$

Для проведения адиабатического процесса необходима хорошая тепловая изоляция газа от окружающей среды. Близки к адиабатическим быстро протекающие процессы, в которых газ не успевает обмениваться теплом с окружающей его средой. При этом, хотя в

пределах большого объёма состояние газа отнюдь не является равновесным (P и T в разных точках различны), поведение газа в пределах каждого, достаточно малого объёма, вполне удовлетворительно описывается уравнением адиабаты, которое получим ниже. Так, примером может являться сжатие и расширение в каждой точке газа при распространении в этом газе звуковой волны.

Выведем уравнение адиабаты Пуассона.

Поскольку в адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, первое начало термодинамики для идеального газа имеет вид:

$$dU + \delta A = 0, \quad (2.56)$$

$$C_v dT + PdV = 0. \quad (2.57)$$

Продифференцируем уравнение состояния идеального газа в виде (1.38), т.е. $PV = RT$:

$$PdV + VdP = RdT, \quad (2.58)$$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R}, \quad (2.59)$$

Тогда (2.57) примет вид:

$$C_v \frac{PdV + VdP}{R} + PdV = 0, \quad (2.60)$$

$$C_v PdV + C_v VdP + RPdV = 0 \quad (2.61)$$

или:

$$(C_v + R)PdV + C_v VdP = 0. \quad (2.62)$$

Согласно уравнению Майера (2.49), последнее уравнение примет вид:

$$C_p PdV + C_v VdP = 0 \quad (2.63)$$

или:

$$\frac{C_p}{C_v} PdV + VdP = 0. \quad (2.64)$$

Как следует из (2.50), $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$, поэтому:

$$\gamma PdV + VdP = 0, \quad (2.65)$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.66)$$

Интегрируем (2.66):

$$\int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0, \quad (2.67)$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const}, \quad (2.68)$$

потенцируем:

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (2.69)$$

(2.69) – уравнение адиабаты Пуассона.

Поскольку $\gamma > 1$, при адиабатическом процессе будет наблюдаться более резкое падение давления, чем при изотермическом процессе (рис. 2.5).

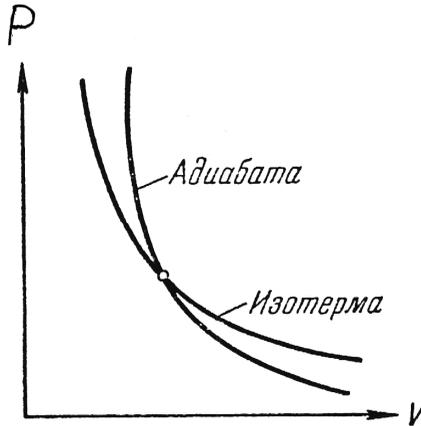


Рис. 2.5. Изменение давления при адиабатическом и изотермическом процессах

Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении давление газа уменьшается не только за счёт увеличения объёма, но и вследствие происходящего при этом понижения температуры газа.

Запишем уравнение адиабаты в другом виде:

$$a) PV^\gamma = \text{const}; \quad (2.70)$$

$$b) P = \frac{RT}{V}; \quad \frac{RT}{V} V^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad (2.71)$$

$$c) V = \frac{RT}{P}; \quad P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma = \text{const}; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}; \quad \text{извлечём } \sqrt[\gamma]{\quad} : \\ TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}. \quad (2.72)$$

Работа при адиабатическом изменении объёма газа

При адиабатическом процессе:

$$\delta Q = 0, \quad (2.73)$$

$$\delta A = -dU, \quad (2.74)$$

$$\delta A = -\frac{m}{\mu} C_v dT, \quad (2.75)$$

$$A = -\frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \frac{m}{\mu} C_v (T_1 - T_2). \quad (2.76)$$

Поскольку, согласно уравнениям Майера:

$$C_p = C_v + R; \quad \frac{C_p}{C_v} = \gamma; \quad C_p = C_v \gamma; \quad \gamma C_v = C_v + R,$$

то

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad (2.77)$$

тогда работу A можно выразить в координатах P, V следующим образом:

$$A = \frac{m}{\mu} C_v (T_1 - T_2) = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2.78)$$

Согласно (2.71), (2.78) будет иметь вид:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{PV_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (2.79)$$

Из уравнений (2.78) и (2.79) следует важный вывод: при адиабатическом процессе совершается меньшая работа, чем при процессе изотермическом, что наглядно демонстрирует рис. 2.6: адиабата имеет большую кривизну по сравнению с изотермой. Очевидно поэтому, что при одинаковых начальных условиях в любой стадии процесса расширения газа в адиабатическом процессе давление меньше, чем в изотермическом процессе. Работа же, совершаемая над газом при изменении его объёма, как указано выше, например, в (2.5) и в (2.6), зависит от давления.

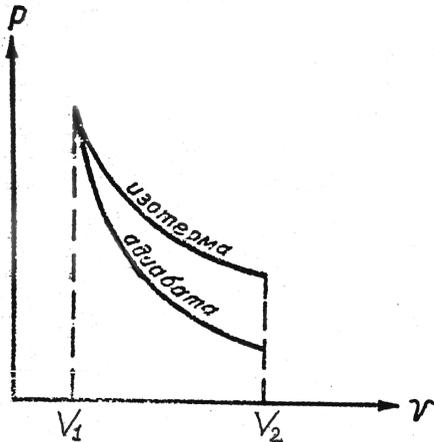


Рис. 2.6. При адиабатическом процессе совершается меньшая работа, чем при изотермическом процессе

2.6. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы

Процесс называется обратимым, если возможно осуществить обратный переход системы через те же промежуточные состояния таким образом, чтобы не произошло никаких изменений в окружающих телах.

Обратимым может быть только равновесный (квазистатический) процесс.

Заметим, что в природе обратимых процессов нет, поэтому обратимые процессы – это абстракция, идеализация.

Обратимыми могли бы быть чисто механические процессы, в которых отсутствовали бы полностью силы трения и другие диссипативные силы. Примерами указанных процессов могли бы стать:

- 1) колебания маятника в отсутствии сил трения;
- 2) падение на твёрдую поверхность вполне упругого шара с последующим его подъёмом на первоначальную высоту и т. д., когда неоднократно происходит переход потенциальной энергии в кинетическую и обратно.

Необратимый процесс оставляет неизгладимый след в природе. Следы его уничтожить невозможно. При необратимом процессе составляющие его прямой и обратный процессы друг друга не компенсируют. Приведём примеры необратимых процессов.

1. Любой процесс, сопровождаемый трением, является необратимым. Трущиеся поверхности нагреваются, и теплота распространяется в окружающих телах. Эта теплота рассеивается. Ни при каких процессах она не может самопроизвольно собраться к трущимся поверхностям и вновь полностью превратиться в работу. Итак, в окружающих телах остаётся след процесса – нагревание. Понятно, что такой процесс необратим.

2. Необратимым является процесс теплопроводности. В ходе этого процесса самопроизвольно идёт теплопередача от нагретого тела к телу более холодному, в результате чего их температуры

постепенно выравниваются. Обратимый же переход тепла от холодного тела к нагретому телу самопроизвольно не идёт. Он может быть осуществлён только путём затраты внешней работы, например, в холодильной машине. Конечно же, рассмотренный процесс необратим.

3. Необратим процесс расширения газа в пустоту. Пусть сосуд разделён перегородкой. В одной части сосуда находится газ, в другой – вакуум. Если убрать перегородку, то газ самопроизвольно распространится по всему сосуду. При этом он не совершит никакой работы, поскольку газ не преодолевает никакого сопротивления, так как во второй части сосуда – вакуум. Чтобы снова собрать вместе в первой части сосуда газовые молекулы, т.е. привести газ в первоначальное состояние, нужно затратить работу, что приведёт к изменению в других телах. Такой процесс необратим.

4. По указанным выше причинам необратимым является и процесс диффузии.

Таким образом, все реальные процессы являются необратимыми. Речь может идти лишь о степени необратимости реальных процессов, которая может различаться в значительной мере.

2.6.1. Необратимость и вероятность

Процессы, связанные с тепловыми движениями молекул, отличаются от механических движений тем, что они обычно бывают необратимыми. Между тем сами по себе движения молекул подчиняются законам механики. Возникает вопрос, каким образом совокупность частиц, каждая из которых подчиняется законам механики и движение которых, следовательно, обратимо, способна только к необратимым изменениям.

Покажем, что причиной этого является наличие огромного числа частиц и полная хаотичность их движения. Иными словами, в рассматриваемых процессах проявляет себя известный диалектический закон перехода количества в качество.

Рассмотрим пример. Пусть сосуд объёмом V заполнен воздухом. Мысленно разделим его на пять частей (объёмом V' каждая) и введём в одну из них, например в нижнюю, молекулу массой m другого газа (рис. 2.7). Через некоторое время в результате хаотичности теплового движения указанная молекула покинет нижнюю часть сосуда и может оказаться в любой другой части этого сосуда. Заметим, что переход этой молекулы из заштрихованного объёма V' (рис. 2.7) в незаштрихованный объём является обратимым процессом.

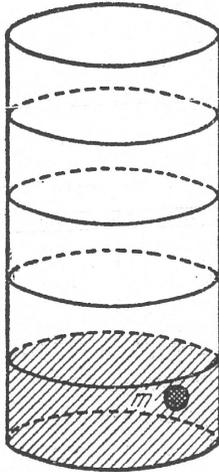


Рис. 2.7. В нижнюю часть сосуда, заполненного воздухом, вводится молекула другого газа

Вероятность снова найти наблюдаемую молекулу в том объёме, где она находилась первоначально (V'), равна $\frac{1}{5}$. Итак, значение вероятности достаточно велико, чтобы считать рассматриваемый процесс обратимым, т.е. способным идти в обоих направлениях.

Если теперь в нашем примере вводится не одна молекула в объём V , а две, то в этом случае в конечном результате вероятность одновременного нахождения их в том же объёме, согласно теореме

об умножении вероятностей, окажется равной значению $\left(\frac{1}{5}\right)^2$, т.е.

уже значительно меньше, чем в первом случае. Такой результат свидетельствует о том, что переход двух молекул в объём V' из других частей общего объёма V с меньшим правом может считаться обратимым – он менее вероятен.

Если далее вводить в рассматриваемый объём 3, 4, 5 и т.д. молекул другого газа в объём с воздухом, то вероятность попадания их вторично в ту часть объёма, куда они были изначально введены,

составит $\left(\frac{1}{5}\right)^3$, $\left(\frac{1}{5}\right)^4$, $\left(\frac{1}{5}\right)^5$ и т.д. Полученные результаты при-

водят к выводу о том, что с увеличением числа частиц вероятность обнаружения их в объёме V' заметно уменьшается.

В природе десятки, сотни и тысячи миллиардов частиц участвуют в различных процессах, например, в процессах диффузии. Понятно поэтому, что рассматриваемый процесс диффузии вполне необратим, хотя принципиально самопроизвольный обратимый процесс возможен. Будь число частиц невелико, системы не знали бы необратимых процессов. Необратимость природных процессов объясняется исключительно наличием огромного числа частиц.

Таким образом, законы механики, которым подчиняются молекулы, разрешают оба направления процесса, однако из-за большого числа частиц вероятность одного из них настолько мала, что наблюдать его практически невозможно.

2.6.2. Круговые процессы. Циклы тепловых машин

Способность газа сильно расширяться при уменьшении давления и совершать внешнюю работу широко используется для рабо-

ты тепловых машин. Тепловая машина – периодически действующее устройство, превращающее теплоту в работу. При этом:

1) поскольку машина должна действовать периодически, рабочее вещество в ней должно многократно совершать замкнутый цикл, т.е. процесс, в котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние;

2) машина должна давать положительную работу (работа расширения газа должна быть больше, чем работа, затраченная на его последующее сжатие) – расширение должно происходить по верхней кривой (MCN), а сжатие – по нижней кривой (NDM) на рис. 2.8; работа машины будет изображаться заштрихованной площадью цикла, который должен осуществляться в направлении часовой стрелки;

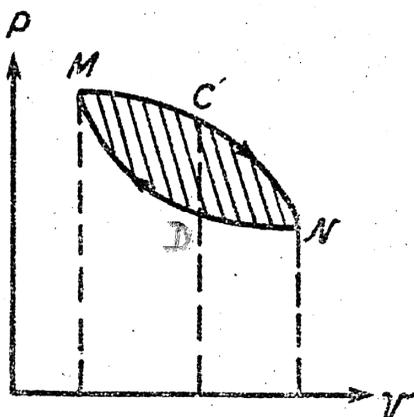


Рис. 2.8. Положительная работа машины – работа расширения (MCN) больше работы, затраченной на сжатие (NDM)

3) в каждой точке кривых MCN и NDM , лежащих на одной прямой, например, на прямой CD , при одинаковых объемах газа ($V = \text{const}$) наблюдаются разные значения давления; при этом давление на верхней кривой (рис. 2.8) больше, чем давление на ниж-

ней кривой (например, $P_C > P_D$), следовательно, температура в точке C выше, чем в точке D , согласно уравнению состояния газа ($PV = RT$).

Итак, расширение газа (по кривой MCN) совершается при более высоких температурах, чем его сжатие (по кривой NDM). Понятно поэтому, что в данном процессе расширять нужно более горячий газ, а сжимать – более холодный ($T_1 > T_2$). Иными словами, при расширении следует подводить тепло (Q_1), а при сжатии – его отводить (Q_2).

В результате цикла газ возвращается в своё первоначальное состояние, т.е.:

1) его внутренняя энергия (U), изменявшаяся во время проведения цикла, тоже вернулась к первоначальному значению, так как U – функция состояния, поэтому за цикл $\Delta U = 0$;

2) от какого-то резервуара тепла (от нагревателя) к газу (рабочему телу) было подведено некоторое количество тепла Q_1 , поэтому газ совершил работу A , равную разности работ расширения и сжатия, а некоторое количество тепла Q_2 было отдано другому, более низкотемпературному резервуару тепла (холодильнику).

Согласно первому началу термодинамики, при $\Delta U = 0$ за цикл:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (2.80)$$

Из (2.80) следует: в то время, как механическая работа может быть вся превращена в тепло, при круговом процессе тепло может лишь частично превращаться в работу – часть тепла отдаётся холодильнику. Это необходимо, чтобы работа была положительной. На полезную работу, таким образом, идёт $Q_1 - Q_2$ тепла. Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины (η) определяется как отношение работы к количеству теплоты, взятой от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}, \quad (2.81)$$

другими словами, КПД тепловой машины – это отношение той части тепла, которая пошла на совершение полезной работы, к количеству тепла, полученного от нагревателя:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.82)$$

Коэффициент полезного действия любой тепловой машины всегда меньше единицы. Это следует из самого принципа действия тепловой машины – чтобы уменьшить работу сжатия, нужно сжимать холодный газ, поэтому отвод тепла (Q_2) неизбежен.

Итак, построение периодически действующей машины, которая бы полностью превращала полученную теплоту в работу, невозможно. Подобная машина была названа перпетуум мобиле (вечный двигатель) второго рода в отличие от перпетуум мобиле первого рода, существование которого невозможно, исходя из закона сохранения энергии. Наличие же перпетуум мобиле второго рода не противоречит закону сохранения энергии. Одна из формулировок второго начала термодинамики: невозможно построить вечный двигатель второго рода.

Напомним, что вечный двигатель (Perpetuum Mobile) первого рода – воображаемый двигатель, способный бесконечно совершать работу без затрат энергетических ресурсов. Существование такого двигателя противоречит первому закону термодинамики.

Вечный двигатель второго рода – воображаемая машина, превращающая в работу всё тепло, извлекаемое из окружающих тел.

Важно отметить, что именно при циклическом процессе невозможно полностью превратить теплоту в работу. Если же рассматривать не круговой процесс, то процесс, при котором подведённая теплота полностью превращается в работу, возможен. Таким процессом является изотермический процесс:

$$\Delta U = 0, \quad (2.83)$$

$$Q_1 = A. \quad (2.84)$$

Необратимое протекание всех природных процессов представляет собой самое общее положение второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики – необходимое дополнение к первому закону термодинамики. Действительно, первый закон термодина-

мики не делает различий между преобразованием работы в тепло и тепла в работу. Однако между этими преобразованиями имеется, как было показано выше, существенное различие. Дело в том, что превращение работы в тепло идёт естественным путём, а превращение тепла в работу осуществляется при определённых условиях. Эти условия и определяет второй закон термодинамики.

К различным формулировкам второго закона термодинамики причастны многие учёные – Томсон, Карно, Клаузиус, Больцман, Планк и другие. В результате все формулировки свелись к двум эквивалентным формулировкам:

1) невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара;

2) невозможны такие процессы, единственным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

В первой формулировке говорится о невозможности всё тепло перевести в работу, о необратимости процесса трения. Эта формулировка считается формулировкой Томсона (лорда Кельвина), хотя изначальную его формулировку несколько перефразировали другие учёные, не меняя, конечно, её суть.

Во второй формулировке речь идёт о необратимости процесса теплопроводности. Данная формулировка принадлежит Клаузиусу.

Обе формулировки показывают, что все необратимые процессы в природе тесно связаны между собой – обратимость одного из них повлекла бы за собой и обратимость всех других. Так в цикле тепловой машины, если бы тепло от холодильника могло бы самопроизвольно перейти к нагревателю, то его снова можно было бы превратить в работу. В этом случае не было бы тепловых потерь – теплота полностью перешла бы в работу. Тогда, например, и процесс трения стал бы обратимым.

Второй закон термодинамики исключает возможность создания вечного двигателя второго рода.

Таким образом, содержание второго закона термодинамики заключается в том, что в природе протекают необратимые процессы, следы которых уничтожить невозможно.

2.6.3. Цикл Карно

Рассмотрим единственно теоретически возможный обратимый цикл тепловой машины – цикл Карно.

Для работы любого теплового двигателя необходимо наличие двух тепловых резервуаров – нагревателя и холодильника, а также наличие рабочего вещества (тела). Это связано с тем, что простое соприкосновение нагретого и холодного тел без механического перемещения не создаёт работы.

Именно рабочее тело принимает теплоту от нагревателя, «перемещается» и передаёт тепло холодильнику, по «дороге» совершая работу.

Температура рабочего тела должна отличаться от температуры нагревателя и холодильника на бесконечно малую величину (для осуществления теплопроводности и для сокращения потерь тепла).

Нагреватель и холодильник должны иметь настолько большую теплоёмкость, чтобы их температуры не изменялись от того, что от первого отнимается, а ко второму прибавляется некоторое количество теплоты.

Рассмотрим, как может быть осуществлён обратимый цикл Карно. Этот цикл может состоять:

- а) из процессов, в ходе которых тело обменивается теплом с резервуаром тепла;
- б) из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т.е. адиабатических процессов.

Единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром при неизменной температуре, является изотермический процесс – он протекает при температуре резервуара.

Итак, обратимый цикл Карно может состоять только из двух изотерм и двух адиабат (рис. 2.9).

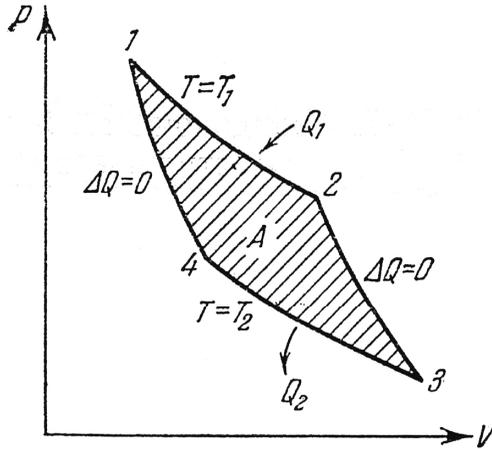


Рис. 2.9. Диаграмма параметров обратимого цикла Карно

Рассмотрим, как можно осуществить обратимый цикл Карно практически и получить его параметры на диаграмме (рис. 2.9).

В первой половине цикла тело совершает полезную работу за счёт тепла, полученного от нагревателя.

В цикл Карно не входят необратимые процессы теплопроводности, при которых отсутствует совершение работы: тепло от рабочего тела не передаётся холодильнику непосредственно – сначала рабочее тело охлаждается до температуры холодильника путём адиабатического расширения, аналогичная ситуация складывается и с нагревателем.

Таким образом, на всех стадиях цикла Карно:

- 1) нигде не допускается соприкосновение двух тел с различными температурами;
- 2) нигде нет передачи тепла без совершения работы.

Подведём итоги. Цикл Карно происходит с идеальным газом. График цикла Карно состоит из двух адиабат и двух изотерм. Процесс идёт в следующей последовательности: изотермическое расширение, адиабатическое расширение, изотермическое сжатие, адиабатическое сжатие. В цикле Карно обеспечены наилучшие условия для использования тепловой энергии, поэтому более высокий коэффициент полезного действия (КПД), чем в этом цикле, получить принципиально нельзя.

Рассчитаем КПД цикла Карно.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (2.85)$$

где Q_1 и Q_2 – теплота, полученная или отданная рабочим телом при изотермическом процессе. При изотермическом процессе $\Delta U = 0$, следовательно

$$Q = A = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.86)$$

Запишем выражения для Q_1 и Q_2 :

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.87)$$

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.88)$$

Состояния 1 и 4 лежат на одной и той же адиабате (условие замкнутости цикла), поэтому:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad (2.89)$$

аналогичное выражение запишем для состояний 2 и 3:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (2.90)$$

Если теперь поделить левую и правую части (2.90) на левую и правую части (2.89), то можно получить условие замкнутости цикла:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.91)$$

Подставим теперь (2.91) в (2.85) для η :

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (2.92)$$

или:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.93)$$

Из (2.93) следует, что КПД цикла Карно не зависит от рода рабочего тела, а зависит только от температуры нагревателя и холодильника. Этот вывод представляет собой вторую теорему Карно. Формула (2.93), кроме того, показывает, что КПД может составить 100% только в случае, если температура холодильника равна абсолютному нулю. Эта температура недостижима.

Первая теорема Карно: максимальный КПД любой тепловой машины не может превосходить КПД машины, работающей по обратимому циклу Карно при тех же температурах нагревателя и холодильника. Если выполнять цикл Карно в обратном направлении, то результатом будет не внешняя полезная работа, а перенос тепла от холодильника к нагревателю, т.е. холодильная машина.

Итак, для любой тепловой машины КПД определяется выражением (2.85), а для цикла Карно – выражением (2.93). Тогда для цикла Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.94)$$

или:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.95)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.96)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (2.97)$$

В (2.97) отношение Q/T называется приведённой теплотой. В общем случае можно записать:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.98)$$

В (2.98) равенство справедливо для обратимой тепловой машины, неравенство – для необратимой тепловой машины. Преобразуем (2.98):

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.99)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.100)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}. \quad (2.101)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.102)$$

Если считать количество теплоты, взятое телом от нагревателя, положительным, а отданное телом тепло холодильнику отрицательным, т.е.

$$Q_1 > 0, Q_2 < 0,$$

то

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2.103)$$

или в более общем виде:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0. \quad (2.104)$$

При непрерывном изменении состояния тела можно считать, что оно вступает в теплообмен с непрерывным рядом нагревателей и холодильников, непрерывно меняющих температуру. Каждый из этих нагревателей и холодильников отдаёт рабочему телу или получает от него бесконечно малые количества тепла δQ . Тогда сумма (2.104) превращается в интеграл:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.105)$$

Неравенство (2.105) называется неравенством Клаузиуса (выведено им в 1854 году). В (2.105) равенство справедливо для обратимых процессов, неравенство – для необратимых процессов.

2.6.4. Энтропия

Рассмотрим обратимый цикл $1 - a - 2 - b - 1$ (рис. 2.10).

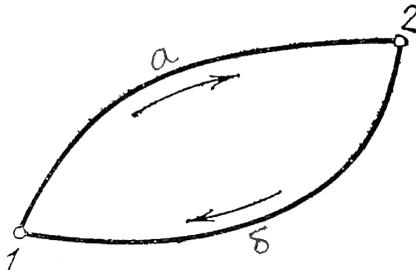


Рис. 2.10. Обратимый цикл (1 – a – 2 – б – 1)

Для обратимых процессов, согласно (2.105), справедливо равенство Клаузиуса:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (2.106)$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (2.107)$$

т.е. данная величина по замкнутому контуру равна нулю или:

$$\int_a^2 \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b}^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.108)$$

следовательно, эта величина не зависит от пути перехода.

Независимость интеграла от пути обратимого перехода и равенство его нулю по замкнутому контуру означает, что этот интеграл выражает изменение некоторой функции состояния тела. Данная функция была названа Клаузиусом энтропией тела (S).

Слово энтропия происходит от греческого «энтропос», что означает поворот, возвращение.

Согласно определению, изменение энтропии при обратимом процессе составляет:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.109)$$

а отношение $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.110)$$

Размерность энтропии $[S] = \text{Дж/К}$.

Каждое состояние системы характеризуется определённым значением энтропии, как и внутренней энергии.

Пусть часть рассматриваемого цикла, например, 1 – а – 2 (рис. 2.11) необратима. Она осуществляется неравновесным про-

цессом, а часть цикла – 2 – б – 1 – обратима, она осуществляется равновесным процессом. В таком случае весь цикл является необратимым.

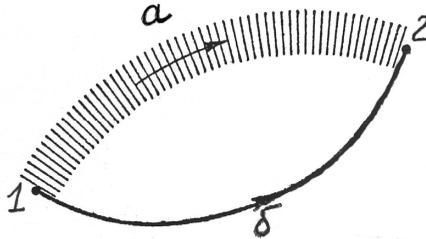


Рис. 2.11. Часть цикла обратима (1 – а – 2)

Для необратимого цикла справедливо неравенство Клаузиуса:

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2б}^1 \frac{\delta Q}{T} < 0, \quad (2.111)$$

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1б}^2 \frac{\delta Q}{T} < 0, \quad (2.112)$$

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} < \int_{1б}^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.113)$$

Заметим, что в (2.111) и в (2.112) первые слагаемые в левых частях неравенств относятся к необратимому процессу, а вторые – к обратимому процессу. Из (2.113) следует, что интеграл от $\frac{\delta Q}{T}$ по необратимому пути всегда меньше интеграла по обратимому пути между теми же состояниями.

Вместе с тем, интеграл в правой части неравенства (2.113) равен изменению энтропии тела в состояниях 2 и 1, поэтому

$$\int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} < S_2 - S_1. \quad (2.114)$$

В левой части неравенства (2.114) стоит интеграл, характеризующий необратимый процесс.

Обобщая изменение энтропии для обратимых и необратимых процессов, можно записать:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.115)$$

Для бесконечно малых изменений энтропии (2.115) будет иметь вид:

$$dS_1 \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.116)$$

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

$$S_2 - S_1 \geq 0, \quad (2.117)$$

$$S_2 \geq S_1. \quad (2.118)$$

Таким образом, как следует из (2.118), энтропия замкнутой адиабатически изолированной системы не может убывать. Она или возрастает (для необратимых процессов), или остаётся постоянной (для обратимых процессов). (2.118) – закон возрастания энтропии является одной из формулировок второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов. Все процессы в природе идут с возрастанием энтропии.

Для обратимого процесса:

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \quad (2.119)$$

$$TdS = dU + PdV. \quad (2.120)$$

(2.120) – основное уравнение термодинамики.

Вычислим изменение энтропии при некоторых процессах.

1. Адиабатический процесс.

При таком процессе $\delta Q = 0$, $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, т.е.

$$S_2 - S_1 \geq 0. \quad (2.121)$$

а) для обратимого адиабатического процесса изменение энтропии равно нулю; такой процесс называется изоэнтропным, т.е. термодинамическим процессом с постоянной энтропией;

б) для необратимого процесса энтропия тела возрастает, т.е. $S_2 > S_1$.

2. Процесс с теплообменом.

Количество теплоты при данном процессе δQ переходит от тела с более высокой температурой T_1 к телу с более низкой температурой T_2 . В этом случае

$$S_2 - S_1 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0, \quad (2.122)$$

поскольку $T_1 > T_2$. Итак, энтропия при теплообмене возрастает.

3. Процесс при расширении газа в пустоту.

При расчёте энтропии необратимых процессов пользуются таким приёмом: вместо реального необратимого процесса рассматривают воображаемый обратимый процесс между теми же состояниями тела. Приведём обоснование такого подхода.

Для того, чтобы иметь возможность воспользоваться для расчёта энтропии уравнениями термодинамики, которые справедливы только для обратимых процессов, мы должны «подобрать» схему обратимого процесса, переводящего рассматриваемую систему из исходного состояния 1 в конечное состояние 2. Поскольку эти состояния характеризуются одним и тем же значением внутренней энергии газа, то в качестве такого процесса, может быть использован любой обратимый процесс, в котором внутренняя энергия системы U остаётся постоянной. Однако обратимое расширение газа обязательно сопровождается совершением работы, поэтому обратимый процесс адиабатическим быть не может – ведь для того,

чтобы сохранить внутреннюю энергию постоянной, необходимо подводить к газу теплоту, равную работе расширения газа.

Реальный процесс расширения газа в пустоту от объёма V_1 до объёма V_2 заменим идеальным изотермическим бесконечно медленным равновесным процессом расширения от того же объёма V_1 до объёма V_2 :

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T} \quad (2.123)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta A = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{m}{\mu} \frac{R}{T} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.124)$$

где Q – количество теплоты, полученное газом от некоторого теплодатчика при температуре T .

$$Q = A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.125)$$

так как $dU = 0$ при изотермическом процессе (рассматриваемый аналог – изотермический процесс).

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (2.126)$$

так как $V_2 > V_1$, то $S_2 > S_1$, т.е. энтропия возросла.

Изменение энтропии, вычисленное для воображаемого идеального процесса, равно (или даже больше) изменению энтропии при рассматриваемом реальном процессе расширения газа.

2.6.5. Термодинамическая вероятность

Если система замкнута, т.е. не подвергается внешним воздействиям, то в конце концов через достаточно длительный промежуток времени она переходит в равновесное состояние, из которого система сама собой (самопроизвольно – без внешнего воздействия) выйти не может.

В невозможности для системы самопроизвольно выйти из равновесного состояния и заключается второй закон термодинамики. В этом суть необратимости процессов.

Мы должны поставить вопрос, чем же выделяется равновесное состояние среди всех прочих состояний системы?

Ответ на данный вопрос поможет глубже понять природу необратимых процессов и второй закон термодинамики.

Рассмотрим задачу о распределении молекул по определённом объёму газа. При этом введём понятие о микро- и макросостояниях молекул.

Макросостоянием называется состояние макроскопического тела (т.е. тела, состоящего из многих молекул), охарактеризованное с помощью термодинамических параметров (объёма, давления, температуры), характеризующих всё тело в целом.

Микросостоянием называется состояние макроскопического тела, охарактеризованное настолько подробно, что оказываются заданными состояния всех образующих тело молекул.

Всякое макросостояние системы может быть осуществлено различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние. Одному и тому же макросостоянию может соответствовать несколько микросостояний.

Под термодинамической вероятностью (W_T) понимают число микросостояний, которыми может быть осуществлено данное макросостояние.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Пусть в сосуде находится всего одна молекула (рис. 2.12).

На рис. 2.12, *a* и 2.12, *б* представлены разные микросостояния и одновременно – макросостояния (каждое макросостояние в данном примере осуществляется одним способом, поэтому термодинамическая вероятность равна единице):

$$W_a = W_b = \frac{1}{2}, \quad (2.127)$$

$$W_T = 1. \quad (2.128)$$

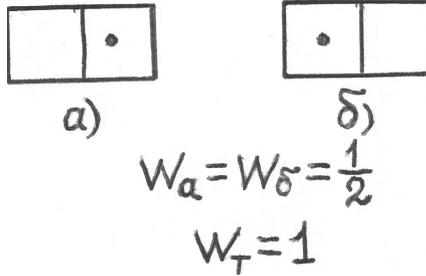


Рис. 2.12. К рассмотрению термодинамической вероятности.
В сосуде одна молекула

2. Пусть в сосуде имеются две молекулы. Тогда вероятности каждого микросостояния (рис. 2.13, а–г) одинаковы.

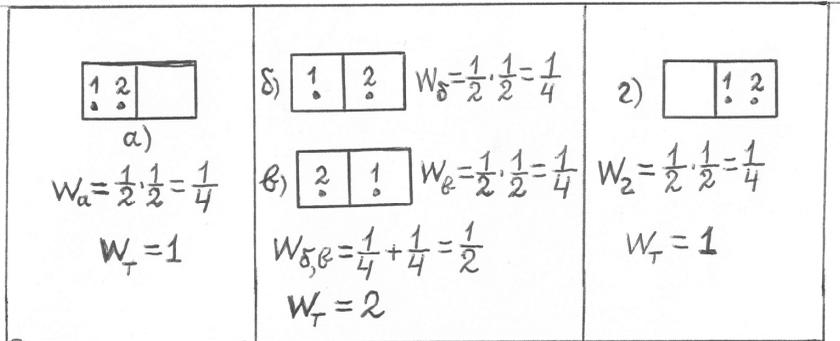


Рис. 2.13. К рассмотрению термодинамической вероятности.
В сосуде две молекулы

Напомним, что для определения вероятности микросостояния нужно пользоваться теоремой об умножении вероятностей (все молекулы движутся независимо друг от друга, причём вероятность того, что каждая из молекул находится в какой-то половине сосуда, равна $\frac{1}{2}$).

Вероятность макросостояния должна определяться по теореме сложения вероятностей, так как в каждый данный момент времени реализуется, например, либо состояние b (рис. 2.13, b), либо состояние v (рис. 2.13, v), т.е. любое из микросостояний, из которых реализуется данное макросостояние:

$$W_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}, \quad (2.129)$$

$$W_b = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}, \quad (2.130)$$

$$W_v = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}, \quad (2.131)$$

$$W_z = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}, \quad (2.132)$$

$$W_{b,v} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}. \quad (2.133)$$

В варианте a макросостояние характеризуется одним способом (2.13, a), следовательно, термодинамическая вероятность в данном случае составляет единицу; в варианте b и в макросостояние характеризуется двумя способами, поэтому термодинамическая вероятность равна двум; в варианте z макросостояние характеризуется одним способом, т.е. его термодинамическая вероятность равна единице. Итак, чем большим числом микросостояний (способов) характеризуется данное макросостояние, тем выше его термодинамическая вероятность.

3. Пусть теперь в сосуде находятся четыре молекулы (рис. 2.14, $a-d$).

В варианте, изображённом на рис. 2.14, a , вероятность микросостояния составляет $1/16$, а макросостояние осуществляется одним способом, т.е. термодинамическая вероятность равна единице. На рис. 2.14, b макросостояние осуществляется четырьмя спосо-

бами (термодинамическая вероятность равна четырём), на рис. 2.14, *в* – шестью способами (термодинамическая вероятность равна шести), на рис. 2.14, *з* – четырьмя способами (термодинамическая вероятность равна четырём), на рис. 2.14, *д* – одним способом (термодинамическая вероятность равна единице).

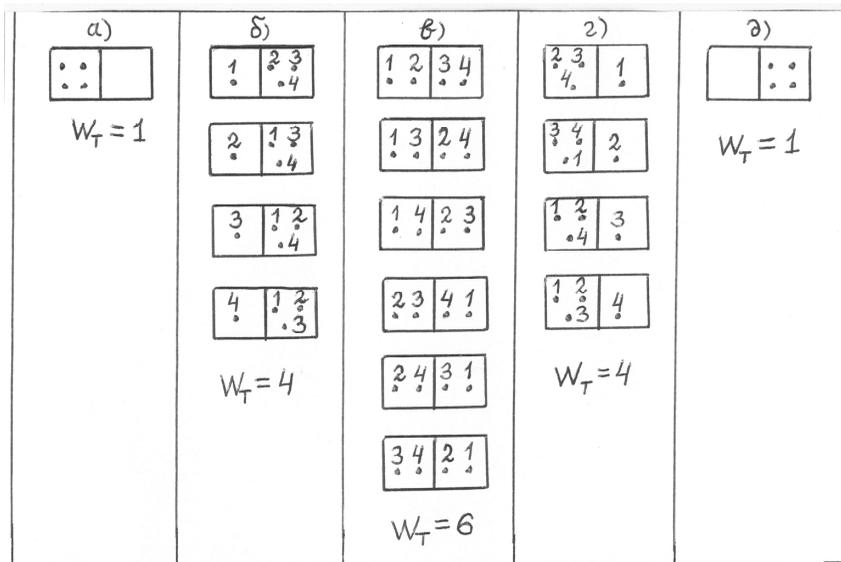


Рис. 2.14. К рассмотрению термодинамической вероятности.
В сосуде четыре молекулы

Равновесное состояние представлено на рис. 2.14, *в*. Равновесное состояние имеет наибольшую вероятность и осуществляется самым большим числом способов, т.е. имеет наибольшую термодинамическую вероятность.

Равновесное состояние обычно и реализуется, как состояние, имеющее самую большую вероятность.

Принимая во внимание всё сказанное, можно дать ещё одну формулировку второго начала термодинамики: при всех процессах,

происходящих в природе, система всегда переходит из менее вероятного состояния (неравновесного) в более вероятное (равновесное) состояние. При обратимых процессах вероятность состояния изолированной системы не изменяется, а при необратимых – возрастает.

Вполне очевидно, что второе начало термодинамики имеет статистический характер. Оно описывает то, что осуществляется в подавляющем числе случаев.

Если число молекул в системе очень мало по сравнению с макрообъектами, то возможны нарушения второго начала термодинамики в отдельные моменты времени.

Для отдельных молекул второе начало термодинамики теряет всякий смысл.

Следует отметить, что и первое начало термодинамики для отдельных молекул теряет смысл, т.е. и первое начало термодинамики носит статистический характер, так как оно раздельно рассматривает теплоту и работу, которые для отдельных молекул неразличимы. Для отдельной молекулы нельзя записать: $\delta Q = dU + \delta A$ – это не имеет физического смысла, хотя закон сохранения энергии, безусловно, применим и в этом случае.

Таким образом, мы нашли количественный признак необратимости процесса – термодинамическую вероятность макросостояния, возрастание которой и является признаком необратимости процесса.

К сожалению, не всегда удаётся вычислить термодинамическую вероятность начального и конечного состояний, чтобы определить направление изменения этой важной характеристики и, следовательно, данный признак необратимости процесса, хотя является физически хорошо обоснованным и понятным, не всегда может быть использован.

Вместе с тем, имеется и другая величина, изменение которой тоже является количественной характеристикой необратимости процесса и которая легко выражается через макроскопические параметры состояния. Это – энтропия.

2.6.6. Связь между термодинамической вероятностью и энтропией

Естественно, не может быть двух различных признаков необратимости. Понятно, что энтропия и термодинамическая вероятность состояния должны быть функционально связаны и, по существу, выражать одно и то же.

Исторически сложилось так, что второе начало термодинамики было открыто раньше, чем был понят его статистический смысл. Энтропийная функция казалась отвлечённой и непонятной. Больцман в своих работах внёс ясность в понятие энтропии и более глубоко раскрыл смысл второго начала термодинамики – его статистический смысл. Именно он связал энтропию с термодинамической вероятностью. Понятно, что энтропия должна быть функцией термодинамической вероятности:

$$S = f(W_T). \quad (2.134)$$

Вид этой функции можно установить, исходя из свойств энтропии и вероятности.

Пусть система состоит из двух тел. В данном состоянии эти тела обладают значениями энтропии S_1 и S_2 , а термодинамические вероятности их состояний составляют W_1 и W_2 . Для всей системы:

$$S = S_1 + S_2, \quad (2.135)$$

$$W = W_1 \cdot W_2, \quad (2.136)$$

$$S = f(W), \quad (2.137)$$

$$S_1 = f(W_1), \quad (2.138)$$

$$S_2 = f(W_2), \quad (2.139)$$

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2). \quad (2.140)$$

Однако, если функция от произведения величин равна сумме функций от множителей этого произведения, то данная функция есть логарифм:

$$S = f(W_T) = k \ln W_T. \quad (2.141)$$

Из (2.136) устанавливается физический смысл энтропии: энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности состояния.

В (2.136) k – постоянная Больцмана.

2.6.7. Идея о тепловой смерти Вселенной и её критика

Смысл второго начала термодинамики заключается в том, что всякая неравновесная система с течением времени переходит в равновесное состояние, а обратно без внешнего воздействия выйти не может.

При переходе замкнутой системы к равновесию все градиенты (градиент температуры, давления, скоростей и т.д.) стремятся уменьшиться, поскольку выравниваются поля этих величин.

Вместе с тем, при отсутствии градиентов (например, разности температур) в системе не может совершаться работа, следовательно, прекращаются любые переходы энергии из одного вида в другой.

Когда система достигнет равновесия, в ней прекратятся всякие процессы. В 1852 г. Уильям Томсон (лорд Кельвин) выдвинул гипотезу превращения всех видов энергии в тепловую и равномерном распределении её в пространстве, после чего и прекратятся все макропроцессы. Томсон экстраполировал принцип возрастания энтропии на протекающие в природе крупномасштабные процессы. Немецкий учёный Рудольф Клаузиус пошёл значительно дальше – перенёс принцип возрастания энтропии на всю Вселенную. В 1865 г. он сделал доклад и назвал такое состояние системы «тепловой смертью».

Однако, обратимые процессы в такой системе всё-таки возможны. Вместе с тем, в Земных условиях таких идеальных механических процессов без диссипативных сил нет. Иными словами, в результате необратимых процессов прекратятся и все механические процессы.

В такой системе будут большие запасы энергии, являющиеся «мёртвым капиталом», поскольку не смогут быть использованными. Только внешние воздействия смогут вывести систему из состояния «тепловой смерти». Для нашей Земли – это воздействие Солнца.

Итак, Клаузиус пытался распространить идею «тепловой смерти» на всю Вселенную. Он считал, что Вселенная неуклонно приближается к такому состоянию.

Многие учёные в своё время задавались вопросом, насколько реальна и закономерна идея «тепловой смерти» Вселенной?

В 1872 г. Л. Больцман высказал свою идею о том, что Вселенная пребывает в равновесном изотермическом состоянии, лишь случайно отклоняясь от него. Больцман пытался преодолеть несогласованность законов Ньютона и гипотезы Клаузиуса, но встретив непонимание всех его усилий, кончил жизнь самоубийством в 1906 г.

Достаточно большой период времени был затрачен физиками разных стран на дискуссии по этому поводу – имели место и ошибочные теории, и ошибочная ранняя критика их.

Была высказана и идея о том, что у бесконечной системы, какой является Вселенная, бесконечна и энтропия, поэтому её возрастание физического смысла не несёт. К тому же мы ещё мало знаем Вселенную. Обнаружение в ней чёрных дыр вообще поменяло наше представление о системе Вселенной. Следует учесть, и то, что Вселенная не статична и постоянно эволюционирует. Во Вселенной действует поле тяготения, которое не принималось во внимание сторонниками теории «тепловой смерти» Вселенной, а именно это поле ответственно за появление звёзд и галактик. Вселенная не стационарна.

Сегодня считается, что основная ошибка концепций Клаузиуса и Больцмана заключается в необоснованном распространении законов, установленных для очень ограниченной части Вселенной, на всю бесконечную Вселенную.

Между тем, второе начало термодинамики установлено для конечной замкнутой системы.

Всякая экстраполяция за пределы действия закона незаконна. Тем более незаконно распространять закон, выведенный для конечной системы, на всю бесконечную Вселенную.

Возможно, где-то во Вселенной протекают процессы, связанные с нарушением второго начала термодинамики.

По данным астрофизики звёзды, число которых просто колоссально, находятся на самых различных стадиях развития:

1) остывшие звёзды – они не светятся и проявляют себя по тени, которую иногда отбрасывают на другие звёзды;

2) звёзды, которые обнаруживаются только по излучению радиоволн;

3) звёзды, дающие тепловое излучение, бывают разных цветов, что зависит от температуры звезды, например:

а) красные карлики (потухшие звёзды), маленькие, холодные, медленно сжигающие запасы водорода;

б) жёлтые звёзды, к которым относится и наше Солнце;

в) белые звёзды – с очень высокой температурой;

г) красные гиганты – звёзды с низкой температурой, но с очень большим объёмом; обычно звёзды выделяют энергию в ядерном процессе перехода водорода в гелий, а когда израсходуют содержащийся в центре водород, то водород начинает «перегорать» в оболочке звезды, в результате чего она увеличивается;

д) голубые гиганты – это молодые горячие массивные звёзды; голубые звёзды имеют самые высокие температуры.

Встречаются и звёзды других цветов. Более всех раскалены звёзды, которые мы видим как голубые, менее горячие – белые, слегка остывшие – жёлтые; чем больше звезда остывает, тем ближе её цвет к тому, который мы воспринимаем как оранжевый и даже красный.

Каждая звезда проходит определённый цикл развития: рождается, живёт и погибает, но от погибших звёзд материя рассеивается. Рассеянная материя собирается в туманности и вновь конденсируется.

Вселенная является постоянно возобновляющейся системой. Когда в центре звезды весь водород превратится в гелий, термоядерные реакции в центре прекратятся, звезда может из гиганта превратиться в белого карлика или в красного гиганта, как было указано выше, а потом вспыхнуть Сверхновой или превратиться в чёрную дыру. Белые карлики – подавляющее большинство звёзд, заканчивают эволюцию, сжимаясь. Чёрная дыра – область, гравитационное притяжение которой очень велико – покинуть её не могут даже те объекты, скорость которых равна скорости света (в том числе и кванты самого света).

Таким образом, Вселенная неоднородна и сложна. Современное естествознание опровергает концепцию «тепловой смерти» применительно к Вселенной в целом.

2.7. Термодинамика атмосферы

В курсе Общей физики, не преследуя цель достаточно подробно рассмотреть физические процессы, протекающие в атмосфере, отметим лишь важные моменты, связывающие две дисциплины – Общую физику и Физическую метеорологию.

Прежде всего, заметим, что термодинамика атмосферы является одним из главных разделов Физической метеорологии. Без знаний термодинамики невозможно понять процессы образования туманов, облаков, осадков, а также других атмосферных явлений и процессов формирования погоды в целом.

Атмосфера, как и любая система, стремится к равновесию, используя свои, атмосферные, механизмы, включая характер и направление движений, а также их скорость.

Все изменения в состоянии атмосферы обязательно находят своё отражение в погодных условиях.

Для атмосферы характерны адиабатические процессы – все процессы, связанные с вертикальными движениями, носят адиабатический характер.

тический или близкий к нему характер. Это объясняется тем, что в массах воздуха, перемещающихся по вертикали, атмосферное давление и связанная с ним температура воздуха убывают достаточно быстро. Дело в том, что массы воздуха двигаются в сторону всё более низкого давления, поэтому расширяются, затрачивая внутреннюю энергию на работу расширения, вследствие чего охлаждаются. Притоком тепла, в том числе от Солнца, в данном случае можно пренебречь.

Атмосферный воздух вообще является пропускающей и рассеивающей средой для потоков солнечной радиации, а тепло он получает в основном от подстилающей поверхности – почвы, водоёмов, растительности и т.д. Это связано с газовым составом земной атмосферы. Кроме того, плотность воздуха и, следовательно, число поглощающих частиц с высотой заметно падает.

Важно отметить, что при изучении термодинамики атмосферы, в частности, адиабатических процессов, следует различать процессы во влажном ненасыщенном и влажном насыщенном водяным паром воздухе.

Дело в том, что процессы во влажном ненасыщенном воздухе не связаны с фазовыми переходами, поэтому такие процессы близки к процессам в идеальных газах, рассматриваемым в курсе Общая физика. Обоснование этого положения даётся в курсе Физической метеорологии, например, в [6].

Процессы во влажном насыщенном воздухе связаны с фазовыми переходами, а при фазовых переходах поглощается или выделяется весьма большое количество тепла.

Адиабатические процессы, протекающие во влажном насыщенном воздухе (т.е. в воздухе, содержащем насыщенный водяной пар), сильно отличаются от процессов, протекающих в идеальных газах и во влажном ненасыщенном воздухе. Это опять-таки обусловлено процессами фазовых переходов.

При подъёме частиц воздуха и связанной с ним работой расширения этих частиц в случаях влажного ненасыщенного воздуха вся

упомянутая работа выполняется за счёт внутренней энергии частиц, поэтому их охлаждение значительно.

Иное дело, когда протекают адиабатические процессы во влажном насыщенном воздухе. Охлаждение частиц воздуха приводит к уменьшению упругости насыщения (давление насыщенного пара является функцией температуры), поэтому в частице воздуха оказывается лишним некоторое количество водяного пара при этой, более низкой температуре. Атмосфера реагирует на такое состояние немедленно – переводит излишек водяного пара в другую фазу – жидкую или твёрдую. Как известно, в процессе такого фазового перехода, как конденсация или сублимация, выделяется скрытая теплота фазового перехода. За счёт этого выделившегося тепла совершается часть работы расширения массы или объёма воздуха при движении вверх, поэтому их внутренняя энергия затрачивается на данный процесс меньше, чем в случаях влажного ненасыщенного воздуха.

Таким образом, при вертикальном подъёме частицы влажного ненасыщенного воздуха охлаждаются значительно больше, чем частицы воздуха влажного насыщенного.

При перемещении частиц воздуха вниз происходит их нагревание и, следовательно, удаление от состояния насыщения. В этом случае частицы ненасыщенного воздуха нагреваются больше, чем частицы воздуха насыщенного.

Восходящие движения, связанные с адиабатическим характером протекающих процессов, могут привести к формированию облаков, а нисходящие – к размыванию облаков.

Температура слоёв воздуха в большой мере определяет микрофизическое состояние облаков, которое в свою очередь влияет на возможность укрупнения облачных частиц, выпадения осадков и достижения ими подстилающей поверхности, поэтому правильный расчёт по адиабатической модели совершенно необходим. Необходимо и понимание того, когда и в какой мере процесс может отклониться от адиабатической модели.

Интересно, что в атмосфере, кроме сухоадиабатических процессов, к которым практически относится адиабатический процесс во влажном ненасыщенном воздухе, и влажноадиабатических процессов, протекают ещё и псевдоадиабатические процессы, часть которых близка к влажноадиабатическим процессам (при подъёме частиц воздуха), а часть – к процессам сухоадиабатическим (при опускании частиц воздуха).

Такая ситуация складывается в случаях выпадения осадков из облаков, сформировавшихся при подъёме влажного насыщенного воздуха. Если после этого воздух будет опускаться, то в воздухе будет наблюдаться сухоадиабатический процесс, в ходе которого воздух в значительной мере прогревается. Именно в таких условиях наблюдаются местные ветры фёны, когда в условиях сложного рельефа вдоль склонов опускается тёплый сухой воздух. Тёплым воздух становится вследствие увеличения внутренней энергии при движении вниз, т.е. в сторону более высокого давления, и связанного с таким движением адиабатического сжатия. Сухим воздух становится из-за удаления от состояния насыщения воздуха, увеличивающего свою температуру в ходе сухоадиабатического процесса.

Заметим, что в данном пособии не рассматриваются подробно характеристики влажности, как это нередко делается в учебной литературе по курсу Общей физики. Сведения о них имеются в [6].

Глава 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Напомним, что под идеальным газом понимается газ, в котором:

- 1) пренебрегают взаимодействием между молекулами;
- 2) пренебрегают размерами самих молекул, т.е. молекулы считаются материальными точками, движущимися свободно;
- 3) при столкновениях между собой молекулы меняют свою скорость (столкновения происходят по закону упругих шаров), что невозможно без действия силы; следовательно, межмолекулярные силы в идеальном газе существуют, однако заметными они становятся только при столкновениях, когда расстояния между молекулами очень малы.

Идеальный газ подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона (1.37):

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

или для одного моля справедливо уравнение (1.38):

$$PV = RT.$$

Поведение реальных газов хорошо описывается уравнением (1.38) когда газ разрежен, т.е. в следующих случаях:

- а) если давление газа мало;
- б) если температура газа достаточно высока.

Действительно, плотность газа составляет:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu P}{RT}. \quad (3.1)$$

Плотность газа может быть малой, как следует из (3.1), при следующих условиях:

- 1) низкое давление;

2) достаточно высокая температура.

С повышением давления или с уменьшением температуры наблюдаются значительные отклонения от уравнения (1.38), так как при увеличении плотности газа всё большую роль начинают играть:

- а) объём молекул;
- б) взаимодействие между молекулами.

3.1. Силы взаимодействия между молекулами

Молекулы реального газа между собой взаимодействуют. Силы этого взаимодействия отчасти являются силами Кулона, а отчасти они носят иной характер, получающий объяснение в квантовой механике.

Между молекулами одновременно существуют и силы притяжения, и силы отталкивания. Покажем, что это так.

Пусть r – расстояние между молекулами A и B , f_1 – сила притяжения (будем считать её отрицательной), f_2 – сила отталкивания (её будем считать положительной), тогда:

$$f_1 = -C_1/r^{\kappa_1}, \quad (3.2)$$

$$f_2 = C_2/r^{\kappa_2}, \quad (3.3)$$

где $C_1 = \text{const}$ и $C_2 = \text{const}$.

Если $\kappa_2 > \kappa_1$, то сила отталкивания f_2 убывает с расстоянием быстрее, чем сила притяжения f_1 . В каждый данный момент времени на любую молекулу действуют и силы притяжения, и силы отталкивания со стороны других молекул (алгебраическая сумма сил притяжения и сил отталкивания):

$$f = f_1 + f_2, \quad (3.4)$$

при рассмотрении взаимодействия каких-либо двух молекул f в (3.4) на больших расстояниях является силой притяжения, а на малых расстояниях – силой отталкивания.

Силам f_1 и f_2 соответствуют потенциальные энергии:

$$E_{p_1} = -c' / r^{k_1}, \quad (3.5)$$

$$E_{p_2} = c'' / r^{k_2}, \quad (3.6)$$

где $k_1 = \kappa_1 - 1$; $k_2 = \kappa_2 - 1$.

$$E_p = E_{p_1} + E_{p_2} = -\frac{c'}{r^{k_1}} + \frac{c''}{r^{k_2}}. \quad (3.7)$$

На рис. 3.1 представлена зависимость потенциальных энергий E_{p_1} и E_{p_2} от расстояния r : если $k_2 > k_1$, то при малых r кривая E_{p_2} поднимается более круто, а кривая E_{p_1} – опускается менее круто, чем поднимается кривая E_{p_2} .

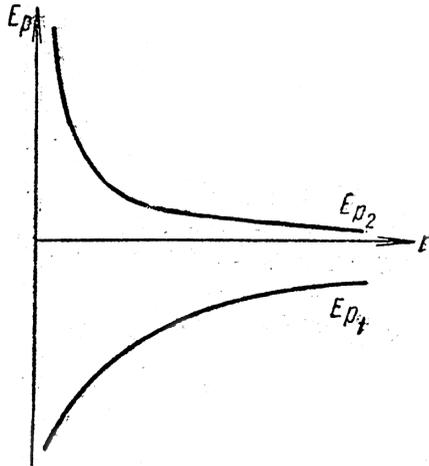


Рис. 3.1. Зависимость потенциальных энергий E_{p_1} и E_{p_2} , соответствующих силам притяжения (f_1) и отталкивания (f_2) от расстояния (r) между молекулами

На рис. 3.2 участок кривой $E_p(r)$ CD соответствует тому, что суммарная сила взаимодействия молекул на больших расстояниях r является силой притяжения; на участке DA при малых r суммарная сила является силой отталкивания; при r_0 силы отталкивания равны силам притяжения. Эта точка называется точкой равновесия, а положение молекул при данном условии называется положением устойчивого равновесия.

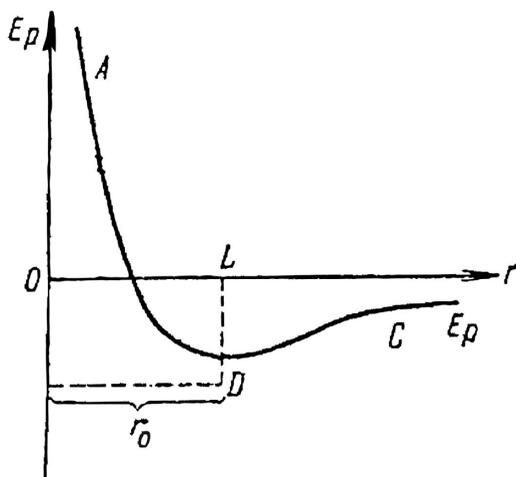


Рис. 3.2. Суммарная сила взаимодействия молекул на участке кривой $E_p(r)$: CD (при больших r) является силой притяжения, а на участке DA (при малых r) — силой отталкивания

Расстояния между молекулами зависят от плотности газа. При малой плотности молекулы газа находятся на больших расстояниях друг от друга, силы взаимодействия между ними ослаблены, следовательно, газ приближается к идеальному газу.

3.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений. Из них самым простым и дающим достаточно хорошие результаты является

уравнение нидерландского физика Ван-дер-Ваальса (лауреат Нобелевской премии, 1910 г.) для реального газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (3.8)$$

Это уравнение получено путём введения поправок, учитывающих влияние объёма молекул и взаимодействия между молекулами, в уравнение состояния идеального газа (1.38).

Рассмотрим физический смысл поправок a и b .

1) Поправка b – это поправка на собственный объём молекул газа (молекулярный объём). Вследствие того, что молекулы обладают конечным объёмом, пространство, доступное для движения молекул, оказывается меньше, чем объём сосуда V . Поправка b и характеризует ту часть объёма, которая недоступна для движения молекул. По сути дела, это – тот предельный объём, который занял бы газ при бесконечно большом давлении. Действительно, при

$V = b$ выражение $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$, согласно (3.8), равно $\left(\frac{RT}{V - b}\right)$ и, следовательно, стремится к бесконечности.

Иными словами, b – это объём, занимаемый всеми молекулами, входящими в состав одного моля при их «плотной упаковке».

Введением в уравнение состояния этой постоянной (b) Ван-дер-Ваальс учёл то обстоятельство, что молекулы газа не могут сблизиться друг с другом до расстояния, равного нулю (даже при бесконечно большом давлении).

Фактически при таком подходе принимается во внимание существование сил отталкивания между молекулами. Эти силы и мешают молекулам приближаться друг к другу на расстояние, меньшее некоторого минимального значения. Такое минимальное расстояние называется размером молекулы.

Таким образом, учёт размеров молекул фактически означает учёт сил отталкивания между молекулами газа, а постоянная b может рассматриваться как характеристика этих сил.

2) Поправка $\frac{a}{V^2}$ учитывает взаимное притяжение молекул газа в объёме. Действительно, кроме сил отталкивания, между молекулами существуют и силы притяжения. Под влиянием этих сил межмолекулярного притяжения газ как бы сжимается большим давлением, чем давление P , оказываемое на газ стенками сосуда, в котором он заключён.

Дело в том, что любая молекула, находящаяся вблизи стенки сосуда, где она с одной стороны имеет больше «соседей», чем с другой, испытывает результирующую силу со стороны остальных молекул. Эта сила направлена внутрь газа. В результате давление на стенку сосуда оказывается меньше, т.е. внешнее давление на газ как бы увеличивается.

Поправка характеризует ту добавку к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул друг к другу.

Вид поправки $\frac{a}{V^2}$ обусловлен тем, что сила притяжения каких-то двух объёмчиков в общем объёме пропорциональна их плотностям. В свою очередь плотность обратно пропорциональна объёму.

Давление же равно значению $\frac{F}{\Delta S}$, т.е. в данном случае равно

$\frac{a}{V^2}$, где a – коэффициент пропорциональности.

Заметим, что уравнение (3.8) записано для одного моля газа.

Для $\nu = \frac{m}{\mu}$ молей газа это уравнение будет иметь вид:

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \cdot \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (3.9)$$

В (3.9) a и b – константы, имеющие для разных газов определённые значения, полученные опытным путём.

Размерность a и b :

1) b измеряется в единицах объёма;

2) размерность a определяется тем, что значение $\frac{a}{V^2}$ должно иметь размерность давления, т.е.:

$$\text{– в системе СИ } \left[\frac{a}{V^2} \right] = \text{Па} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2};$$

$$[a] = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot [V^2] = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{м}^6 = \text{Нм}^4;$$

$$\text{– в системе СГС } \left[\frac{a}{V^2} \right] = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2};$$

$$[a] = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \cdot [V^2] = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \cdot \text{см}^6 = \text{дин} \cdot \text{см}^4.$$

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближённо. Воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, называется ван-дер-ваальсовским газом.

3.3. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Если правую и левую части уравнения Ван-дер-Ваальса (3.8) умножить на V^2 и совершить затем несложные преобразования, то уравнение примет вид:

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 + aV - ab = 0. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) является уравнением третьей степени относительно объёма и поэтому имеет три корня, т.е. каждому значению давления P соответствует три значения объёма V .

В отличие от изотермы идеального газа, представляющей собой гиперболу, изотерма Ван-дер-Ваальса имеет более сложный вид (рис. 3.3).

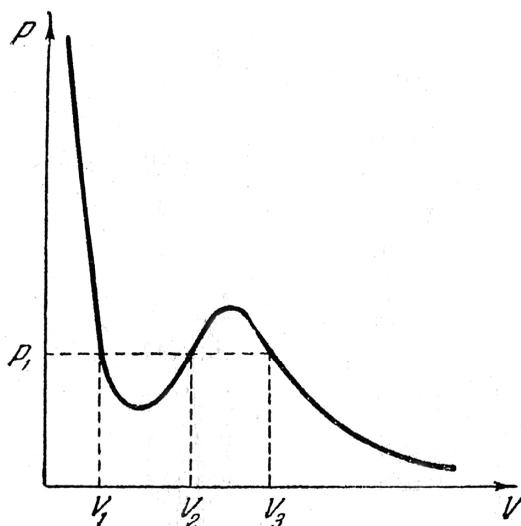


Рис. 3.3. Изотерма Ван-дер-Ваальса

На этом рисунке кривая является графическим изображением уравнения третьей степени, она имеет максимум и минимум, так что данному давлению, например P_1 , соответствует три значения молярного объёма – V_1 , V_2 , V_3 :

V_1 соответствует жидкому состоянию вещества,

V_3 соответствует газообразному состоянию;

смысл V_2 выясним позднее.

Между изотермой Ван-дер-Ваальса и опытной изотермой имеется существенное различие. На рис. 3.4 сплошной кривой изображена опытная изотерма, а пунктиром – изотерма Ван-дер-Ваальса.

На рисунке вместо прямолинейного горизонтального участка abc изотерма Ван-дер-Ваальса в этой области делает «завиток» с максимумом и минимумом. Участок ag соответствует жидкости, а участок ch – газу. Они совпадают для обеих изотерм.

Итак, из уравнения Ван-дер-Ваальса непосредственно следует существование двух фаз вещества.

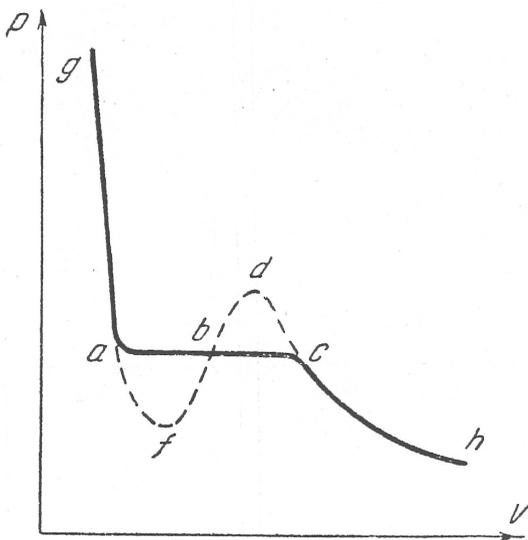


Рис. 3.4. Изотерма Ван-дер-Ваальса и опытная изотерма

Рассмотрим участок кривой $afbdc$. Участок $fbdc$ соответствует состояниям, которые вообще не могут существовать, являясь крайне неустойчивыми – на этом участке при увеличении давления P растёт и объём V , что совершенно противоестественно. Состояния на участках af и dc , хотя и более устойчивые, чем на участке $fbdc$, но, строго говоря, устойчивыми тоже не являются. Они называются метастабильными состояниями и могут осуществляться только при особых условиях.

На реальной изотерме участок соответствует двухфазному состоянию. На этом участке кривой идёт процесс сжижения газа, или конденсации, и часть вещества находится здесь в жидком, а часть – в газообразном состоянии.

Давление, при котором происходит сжижение газа, называется упругостью насыщенных паров при данной температуре. В этой области вещество находится в двух агрегатных состояниях – в жидком и газообразном (или в двух фазах) одновременно.

На изотерме Ван-дер-Ваальса на участке cd вещество, очевидно, тоже находится в газообразном состоянии, так как участок cd является продолжением ветви изотермы hc . Вместе с тем, давление газа (пара) в любом из этих состояний выше значения упругости насыщенного пара при той же температуре, что протiwоестественно. Пар в таком состоянии называется пересыщенным.

Если пар совершенно не содержит никаких примесей, то конденсация его начаться не может. Для образования капельки необходимо, чтобы большое количество молекул одновременно сблизилось примерно на межмолекулярное расстояние, свойственное жидкостям, а это совершенно невероятно.

Для начала процесса конденсации необходимо наличие центров конденсации, которые «улавливают» подлетающие к ним молекулы газа и переводят их в конденсированную фазу. Центрами конденсации могут быть пылинки, капельки жидкости, заряженные частицы (ионы). В реальной атмосфере центрами конденсации являются многие аэрозоли – любые взвешенные в воздухе твёрдые и жидкие частицы – частицы почвы, продукты выветривания горных пород, вулканическая пыль, морская соль, частицы промышленного происхождения, радиоактивные частицы и т.д. Более полная информация об аэрозолях имеется, например, в [6].

Если пар тщательно очистить от посторонних включений и ионов, то он может сохранять своё фазовое состояние при давлении, превышающем давление насыщенных паров при данной температуре. Это состояние является метастабильным: достаточно появиться хотя бы одному центру конденсации, как состояние пересыщенного пара будет нарушено – вещество перейдёт в двухфазное состояние.

Практически пересыщенный пар можно получить, подвергнув пересыщенный пар резкому расширению. Быстрое расширение происходит без теплообмена с внешней средой (адиабатически) и сопровождается охлаждением пара. Точка, изображающая состояние пара, перемещается при этом по адиабате, которая идёт круче

изотермы (рис. 3.5), вследствие чего пар из стабильного состояния 1 (при температуре T_1), соответствующего изотерме T_1 , может перейти в метастабильное состояние 2, соответствующее более низкой температуре T_2 (на изотерме T_2).

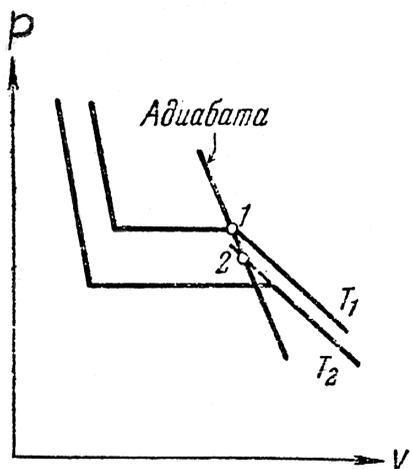


Рис. 3.5. Получение пересыщенного пара: пересыщенный пар подвергается резкому расширению

Такой процесс используется в камере Вильсона – приборе, предназначенном для наблюдения следов заряженных частиц (например, α -частиц). Содержащийся в камере Вильсона воздух, насыщенный парами воды или спирта, подвергается резкому расширению. В результате воздух охлаждается, и пары оказываются в состоянии пересыщения. Влетевшая в камеру частица вызывает ионизацию молекул на своём пути. Пересыщенный пар конденсируется на возникших ионах в мелкие капельки, образуя хорошо видимый след.

Участок *af* (рис. 3.4) реализовать практически ещё труднее из-за малой устойчивости этих состояний. Точки на этом участке соответствуют жидкому состоянию, так как участок *af* является про-

должением ветви *ag*. Часто эти состояния называют перегретой жидкостью.

Интересно, что описанный выше процесс часто наблюдается в природе. Воздух, не насыщенный водяным паром (с непересыщенным паром), поднимается вверх, когда плотность его меньше плотности окружающего воздуха за счёт неодинакового нагрева, заметно расширяется (атмосферное давление с высотой падает) и достигает состояния насыщения. Это приводит к образованию облаков в атмосфере. Если, к тому же, воздух, насыщенный водяным паром, поднимается достаточно высоко, то облака имеют большую мощность, при которой могут сформироваться атмосферные осадки.

Рассмотрим теперь условия получения перегретой жидкости. Если жидкость тщательно очистить от твёрдых включений и растворенных в ней газов, то путём нагревания её можно перевести в состояние с давлением, меньшим давления насыщенного пара при данной температуре, без кипения жидкости. Это и будет состояние перегретой жидкости. Заметим, что процесс кипения, как и процесс конденсации, обычно происходит на инородных включениях.

Состояние перегретой жидкости метастабильное. Достаточно бросить в перегретую жидкость песчинку, и жидкость вскипит.

3.4. Критическое состояние

На рис. 3.6 приведены изотермы для нескольких значений температуры: с повышением температуры горизонтальный участок изотерм сокращается, стягиваясь в одну точку при $T_{кр}$, которая называется критической температурой.

Соответственно этому изменению уменьшается различие в удельных объёмах и, следовательно, в плотностях жидкости и насыщенного пара. В точке, соответствующей значению критической температуры различия в значениях указанных выше величин исчезает полностью. Одновременно исчезает и всякое различие между жидкостью и паром.

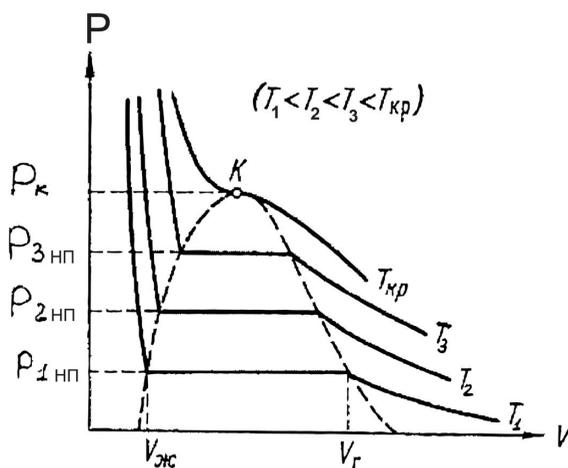


Рис. 3.6. Изотермы для нескольких значений температуры. Критическая точка K

В критической точке непрерывно происходит переход из газообразного состояния в жидкое и обратно. При этом скрытая теплота парообразования в критической точке равна нулю. Кроме того, в критической точке равен нулю и коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Вблизи критической точки во всём объёме газа образуются и вновь распадаются местные центры сгущения. Благодаря этому вблизи критической точки вещество даёт помутнение, называемое опалесценцией.

На рис. 3.7 показан температурный ход плотности жидкости и насыщенного пара. Точка K называется критической точкой. Состояние, изображаемое точкой K , называется критическим состоянием.

$V_{кр}$, $P_{кр}$, $T_{кр}$ – это значения объёма, давления и температуры в критической точке, которые называются критическими величинами.

Для критической изотермы K – точка перегиба. Касательная к изотерме в точке K расположена параллельно оси V .

На рис. 3.6 показано, что давление насыщенного пара растёт с температурой, достигая при критической температуре значения $P_{кр}$.

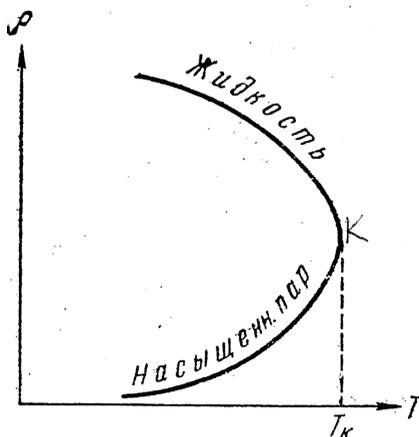


Рис. 3.7. Температурный ход плотности жидкости и насыщенного пара. Критическое состояние (в критической точке K)

При $T > T_{кр}$ понятие насыщенного пара теряет смысл, поэтому кривая зависимости давления насыщенного пара от T заканчивается в критической точке.

Колоколообразная пунктирная кривая на рис. 3.6 ограничивает область двухфазных состояний. При $T > T_{кр}$ вещество при любом давлении оказывается однородным. При таких температурах никаким сжатием не может быть достигнуто сжижение вещества, т.е. невозможно перевести вещество в жидкое состояние ни при каком давлении – возможно лишь газообразное состояние вещества.

Понятие критической температуры ($T_{кр}$) впервые было введено в 1860 г. Д.И.Менделеевым. Он назвал её температурой абсолютного кипения жидкости, при которой исчезают силы сцепления между молекулами жидкости, в результате чего жидкость превращается в пар, независимо от давления и занимаемого объёма.

Колоколообразная кривая и участок критической изотермы, лежащей слева от критической точки K , делят диаграмму (P, V) на три области (рис. 3.8):

ж – область однофазных жидких состояний вещества;

ж-п – область двухфазных состояний;
г – область однородных газообразных состояний вещества;
п – область пара; вещество, находящееся в этой области, при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения.

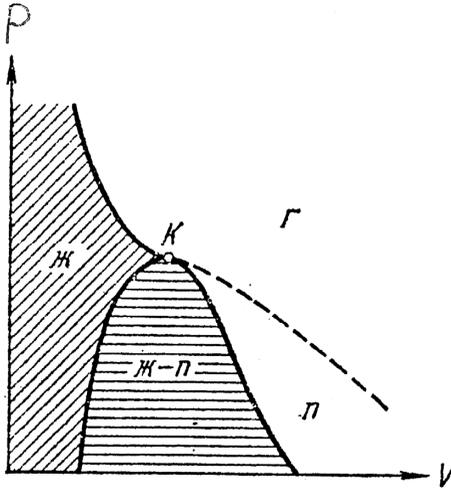


Рис. 3.8. На диаграмме (P, V) : область однофазных жидких состояний (ж), область двухфазных состояний (ж-г) и области однородных газообразных состояний вещества (г, п)

Выбрав процесс перехода так, чтобы он не пересекал двухфазную область, можно осуществлять переход из жидкого состояния в газообразное (или обратно) без расслаивания вещества на две фазы. В этом случае в процессе перехода вещество будет всё время оставаться однородным.

Глава 4. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и твёрдым состояниями, имея общие физические свойства как с тем, так и с другим.

Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только газообразное состояние, но и некоторые свойства жидкого состояния. При этом уравнение Ван-дер-Ваальса указывает на возможность непрерывного перехода из жидкого в газообразное состояние через критическую точку. Вблизи критической точки, как уже указывалось выше, различия между газами и жидкостями незначительны, поэтому жидкости в этом случае можно рассматривать как плотный газ.

Всё это как бы указывает на то, что между жидкостями и газами существует лишь количественное различие в плотности, хотя, строго говоря, это верно лишь в известной мере.

Упомянутое уравнение Ван-дер-Ваальса показывает, что при температурах, значительно ниже критических, различие между жидкостями и газами делается весьма заметным; поведение и свойства жидкостей и газов оказываются и качественно различными.

Главными особенностями жидкостей являются:

1) способность жидкостей сохранять объём; наличие у жидкости определённого объёма сближает её с твёрдым телом (газ обычно занимает весь предоставленный ему объём), однако жидкость, подобно газу, принимает форму того сосуда, в котором она находится;

2) наличие у жидкости свободной поверхности.

С молекулярно-кинетической точки зрения газовое состояние вещества характеризуется большими средними расстояниями между молекулами, а тепловое движение газовых молекул сводится к свободному движению на расстоянии длины свободного пробега, в несколько раз превышающем размеры самих молекул. Кроме того, в газе с заметной скоростью происходит диффузия.

В жидкостях молекулы располагаются значительно ближе друг к другу, чем в газах. Силы взаимодействия между молекулами в жидкостях во много раз больше, чем в газах.

Однако строение жидкостей значительно отличается от строения твёрдых тел, в которых диффузия почти отсутствует.

В твёрдом теле каждая частица колеблется около своего положения равновесия, причём в идеальной кристаллической решётке твёрдого кристалла все возможные «места» для частиц заняты. В кристалле имеет место «дальний» порядок: упорядоченное расположение частиц по отношению к любой частице наблюдается в пределах значительного объёма.

Жидкость обладает более «рыхлой» структурой, чем твёрдое тело, – в ней имеются свободные места (такие условные «дырки»), благодаря чему молекулы могут перемещаться, покидая своё место и занимая одну из соседних свободных «дырок». В расположении частиц жидкости наблюдается так называемый «ближний» порядок: по отношению к любой частице расположение ближайших к ней «соседей» является упорядоченным. Вместе с тем, по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится всё менее упорядоченным, и довольно быстро порядок в расположении частиц исчезает полностью.

Наличие в жидкости «ближнего» порядка является причиной того, что жидкость называют квазикристаллической.

В теории, развитой Я.И. Френкелем, описан характер теплового движения в жидкости. Каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определённого положения равновесия. Время от времени молекула меняет место равновесия, скачком перемещаясь в новое положение, отстоящее от предыдущего на расстояние порядка размеров самих молекул.

Таким образом, молекулы лишь медленно перемещаются внутри жидкости, пребывая часть времени около определённых мест.

Характерным свойством жидкостей по сравнению с газами является весьма малая сжимаемость. Указанное свойство иллюстри-

рует рис. 4.1: на кривой Ван-дер-Ваальса жидкому состоянию соответствует участок AB , имеющий очень большую крутизну. Это свидетельствует о том, что даже для незначительного изменения объема требуется очень большое изменение давления.

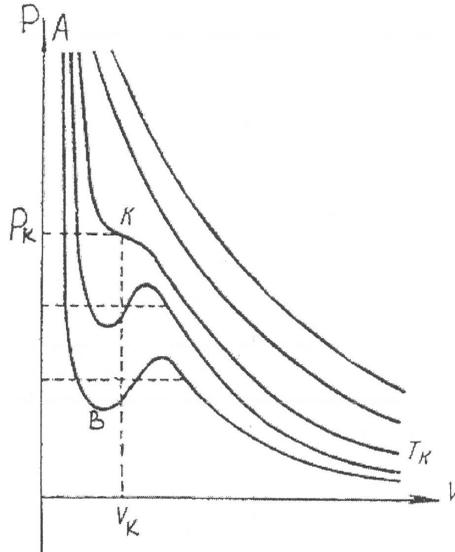


Рис. 4.1. На кривых Ван-дер-Ваальса участки, имеющие очень большую крутизну, соответствуют жидкому состоянию

4.1. Поверхностное натяжение

Поверхность жидкости находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости.

Каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех соседних с ней молекул, находящихся в пределах молекулярного действия. Так для молекулы, находящейся внутри жидкости, равнодействующая всех этих сил равна нулю.

Молекулы же, находящиеся в поверхностном слое на расстоянии, меньшем радиуса молекулярного действия от поверхности жидкости, окружены молекулами жидкости не со всех сторон. По этой причине силы, действующие на каждую молекулу в данном слое, оказываются неуравновешенными – существует равнодействующая сила, направленная внутрь жидкости (в случае наличия границы жидкости со своим паром или с каким-либо газом).

Таким образом, переход молекулы из глубины жидкости её в поверхностный слой связан с необходимостью совершения работы против действующих в этом поверхностном слое сил. Эта работа совершается молекулой за счёт запаса её кинетической энергии и затрачивается на увеличение потенциальной энергии молекулы. Иными словами, в поверхностном слое молекулы обладают дополнительной потенциальной энергией по сравнению с другими молекулами этой же жидкости.

Сказанное выше позволяет сделать важный вывод: поверхностный слой в целом обладает дополнительной энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости.

Известно, что положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии. Для того, чтобы уменьшить потенциальную энергию своей поверхности, жидкость, предоставленная самой себе, будет стремиться сократить свою поверхность, т.е. принимать форму с минимальной поверхностью – форму шара.

Обычно мы наблюдаем не жидкости, «предоставленные самим себе», а жидкости, находящиеся в поле силы тяжести. По этой причине жидкости принимают форму, соответствующую минимуму суммарной энергии – энергии в поле сил тяжести и поверхностной энергии, о природе которой речь шла выше.

Так, если довольно крупную каплю жидкости поместить на твёрдую поверхность, то она под действием силы тяжести сплющится.

У малых же капель в таком случае наибольшую роль играет поверхностная энергия, поскольку сила тяжести её мала. Такие более мелкие капли имеют поэтому форму, близкую к сферической.

Сказанное наглядно иллюстрируется опытом Плато. В сосуд, содержащий раствор спирта в воде, наливают немного прованского (растительного) масла, которое не растворяется в спиртовом растворе. Подбирают концентрацию раствора так, чтобы его плотность примерно была равна плотности масла. Тогда вес масла уравнивается силой Архимеда, и поверхностные силы оказываются единственными определяющими геометрическую форму масла. В этом случае масло соберётся в шар, плавающий в растворе.

Подведём итоги. Из-за наличия поверхностной энергии жидкость обнаруживает стремление к сокращению своей поверхности, т.е. жидкость ведёт себя так, как если бы она была заключена в упругую растянутую плёнку, стремящуюся сжаться. На самом деле никакой плёнки нет, а молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной энергией по сравнению с молекулами внутри жидкости.

Если при постоянной температуре обратимым путём изменить поверхность жидкости на бесконечно малую величину dS , то необходимо для этого совершить работу

$$dA = -\sigma dS. \quad (4.1)$$

Знак минус указывает на то, что увеличение поверхности ($dS > 0$) сопровождается отрицательной работой. Это связано с тем, что при увеличении поверхности некоторое количество молекул переходит из внутренних слоёв жидкости в её поверхностный слой. На это затрачивается внешняя работа, чтобы температура (T) осталась постоянной, т.е. процесс сопровождается отрицательной работой.

В (4.1) σ – коэффициент поверхностного натяжения. Коэффициент поверхностного натяжения является основной величиной, характеризующей свойства поверхности жидкости ($\sigma > 0$).

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости измеряется работой, необходимой для увеличения поверхности жидкости при постоянной температуре на единицу площади.

Единицей измерения коэффициента поверхностного натяжения в системе Си является:

$$- [\sigma] = \left[\frac{A}{S} \right] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2};$$

$$- \text{в СГС: } [\sigma] = \left[\frac{A}{S} \right] = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}.$$

Тот факт, что жидкость в равновесии должна иметь минимально возможную поверхность означает, что существуют силы, препятствующие увеличению поверхности жидкости, стремящиеся сократить эту поверхность. Очевидно, что эти силы должны быть направлены вдоль самой поверхности (по касательной к ней и перпендикулярно к участку контура, на который данная сила действует). Действительно, жидкость всегда ведёт себя так, как будто по касательной к её поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) данную поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения.

Первопричиной возникновения сил поверхностного натяжения являются силы, испытываемые молекулами поверхностного слоя, направленные внутрь жидкости.

Определим теперь численное значение коэффициента поверхностного натяжения жидкости. Опустим проволочную рамку, одна из сторон которой подвижна (AB), в мыльный раствор (рис. 4.2).

Тогда вся рамка затянется плёнкой жидкости (получатся две поверхности жидкости с обеих сторон рамки). Силы поверхностного натяжения принуждают плёнку сокращаться, и подвижная сторона рамки (перекладина AB) вслед за сокращающейся плёнкой перемещается вверх. Чтобы сохранить её в равновесии, к перекладине нужно приложить силу P в виде груза (сюда входит и вес самой перекладины).

Поверхностная сила f (с учётом того, что жидкость имеет две поверхности с обеих сторон) равна при равновесии весу груза P :

$$2f = P, \quad (4.2)$$

$$f = \frac{P}{2}. \quad (4.3)$$

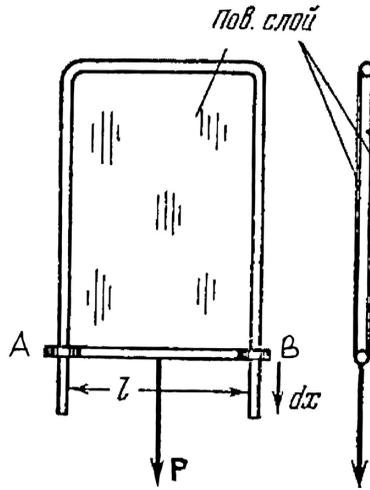


Рис. 4.2. Проволочная рамка в мыльном растворе – к определению значения коэффициента поверхностного натяжения жидкости

Если под действием этой силы перекладина переместилась на расстояние dh из положения AB , то работа, совершённая силой, составит:

$$dA = fdh = \sigma dS, \quad (4.4)$$

где $dS = l dh$, а l – длина рамки, следовательно:

$$dA = \sigma l dh = fdh = \frac{P}{2} dh, \quad (4.5)$$

т.е. работа, как известно, есть произведение силы на перемещение. Из (4.5) определим коэффициент поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{P}{2l} = \frac{f}{l}, \quad (4.6)$$

Т.е. коэффициент поверхностного натяжения равен силе, действующей по касательной к поверхности жидкости, приходящейся на единицу длины раздела.

В свою очередь сила поверхностного натяжения может быть представлена как:

$$f = l\sigma. \quad (4.7)$$

Используя формулу (4.7), можно определить единицы измерения коэффициента поверхностного натяжения. В системе Си $[\sigma] = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, в системе СГС $[\sigma] = \frac{\text{дин}}{\text{см}}$.

4.2. Давление под изогнутой поверхностью жидкости

Рассмотрим некоторую неплоскую поверхность жидкости, опирающуюся на плоский контур. Стремление этой поверхности к сокращению приведёт к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности это давление будет положительным, в случае вогнутой поверхности – отрицательным (оно растягивает жидкость). На рис. 4.3 изображены различные формы поверхности жидкости и указано давление, которое эти поверхности испытывают.

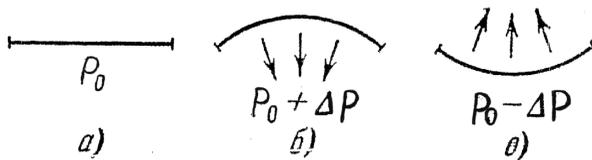


Рис. 4.3. Давление, испытываемое поверхностями жидкости различных форм

Вычислим добавочное давление для сферической поверхности жидкости.

С этой целью мысленно рассечём сферическую каплю жидкости диаметральной плоскостью на два полушария (рис. 4.4).

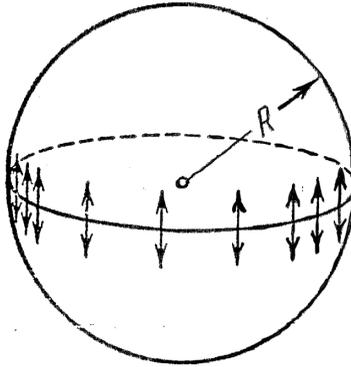


Рис. 4.4. К вычислению добавочного давления для сферической поверхности жидкости

Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются друг к другу с силой

$$f = l\sigma = 2\pi R\sigma. \quad (4.8)$$

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

$$\Delta P = \frac{f}{S} = \frac{2\pi R\sigma}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (4.9)$$

Это давление называется капиллярным, так как оно обуславливает изменение уровня жидкости в капиллярах.

Для сферических поверхностей кривизна всюду одинакова и определяется радиусом R сферы.

Кривизну произвольной сферы принято характеризовать средней кривизной, которая определяется:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (4.10)$$

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны для любой пары взаимно перпендикулярных нормальных сечений.

Нормальным сечением поверхности в некоторой точке называется линия пересечения этой поверхности с плоскостью, проходящей через нормаль к поверхности в рассматриваемой точке (т.е. в данной точке может быть бесконечное множество нормальных сечений). В общем случае различные нормальные сечения, проведённые через одну и ту же точку, имеют различную кривизну.

В геометрии доказано, что (4.10) имеет одно и то же значение для любой пары взаимно перпендикулярных нормальных сечений.

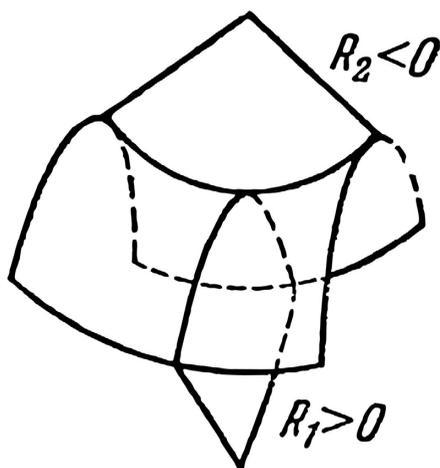


Рис. 4.5. Нормальные сечения искривлённой поверхности

На рис. 4.5 нормальные сечения изображены непрерывными линиями, $R_2 < 0$ (центр кривизны находится над поверхностью), $R_1 > 0$ (центр кривизны находится под поверхностью), R_1 и R_2 , таким образом, – алгебраические величины.

В (4.10) $H = \frac{1}{R}$ – кривизна сферы, поэтому (4.9) запишется для сферы следующим образом:

$$\Delta P = 2H\sigma. \quad (4.11)$$

Лаплас доказал, что формула (4.11) справедлива для поверхности любой формы, если H определяется по формуле (4.10):

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (4.12)$$

(4.12) – формула Лапласа. В этой формуле в левой части – добавочное давление, которое, как уже упоминалось, называется капиллярным.

4.3. Явления на границе жидкости и твёрдого тела

В данном разделе речь пойдёт о смачивании и несмачивании поверхности твёрдого тела жидкой средой на границе их взаимодействия.

Твёрдые тела, как и жидкие, обладают поверхностным натяжением. Если между собой граничат какие-либо вещества, то поверхностная энергия одного вещества зависит не только от свойств этого вещества, но и от свойств другого вещества – того, с которым оно граничит. Иными словами, следует рассматривать суммарную поверхностную энергию двух граничащих друг с другом веществ.

Пусть друг с другом граничат сразу три вещества – твёрдое, жидкое и газообразное, например, капля на поверхности стола. При этом вся система примет конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной энергии (поверхностной энергии, энергии в поле сил тяжести и т.д.). В частности, контур, по которому граничат все три вещества, располагается на поверхности твёрдого тела так, чтобы сумма проекций всех приложенных к каждому элементу контура сил поверхностного натяжения на направление, в котором элемент контура может перемещаться (т.е. на направление касательной к поверхности твёрдого тела), была равна нулю.

На рис. 4.6 и 4.7 показано, что условие равновесия элемента контура длиной Δl запишется в виде:

$$\Delta l \cdot \sigma_{т,г} = \Delta l \cdot \sigma_{т,ж} + \Delta l \cdot \sigma_{ж,г} \cos \theta, \quad (4.13)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения на границах раздела разных сред; θ – краевой угол (угол между касательными к поверхности твёрдого тела и к поверхности жидкости).

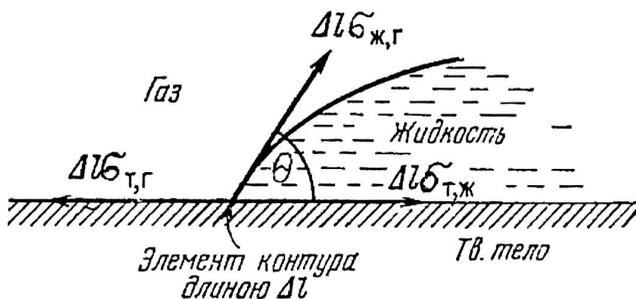


Рис. 4.6. Элемент контура, по которому граничат три среды вещества – твёрдое, жидкое и газообразное

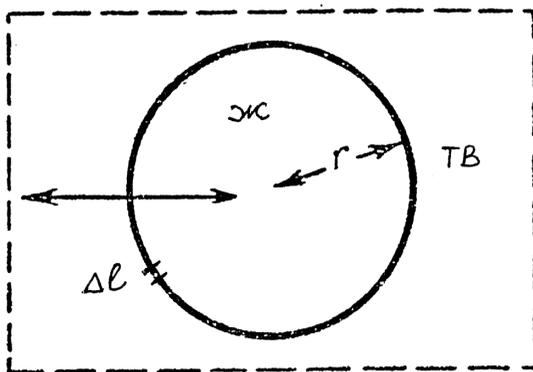


Рис. 4.7. Три вещества граничат друг с другом – вид сверху

Из (4.13) следует:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{т,г} - \sigma_{т,ж}}{\sigma_{ж,г}}, \quad (4.14)$$

однако (4.14) выполняется только при условии:

$$\frac{|\sigma_{т,г} - \sigma_{т,ж}|}{\sigma_{ж,г}} \leq 1. \quad (4.15)$$

Если же условие (4.15) не выполняется, то ни при каком значении θ не может установиться равновесие (т.е., если $|\sigma_{т,г} - \sigma_{т,ж}| > \sigma_{ж,г}$, то равновесия нет). Отсутствие равновесия наблюдается в двух случаях:

1) $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,ж} + \sigma_{ж,г}$, следовательно, сила $\sigma_{т,г}$ перевешивает две другие силы, как бы ни был мал угол θ . В этом случае жидкость неограниченно растекается по поверхности твёрдого тела, т.е. имеет место полное смачивание (рис. 4.8):

$$\theta = 0; \quad (4.16)$$

2) $\sigma_{т,ж} > \sigma_{т,г} + \sigma_{ж,г}$, значит сила $\sigma_{т,ж}$ перевешивает две другие силы, как бы ни был угол θ близок к π . В этом случае поверхность, по которой жидкость граничит с твёрдым телом, стягивается в точку – жидкость отделяется от твёрдой поверхности. В результате имеет место полное несмачивание (рис. 4.9):

$$\theta = \pi. \quad (4.17)$$

В зависимости от соотношения между разными σ в первом и втором случаях, приведённых выше, могут получаться острые углы θ , что соответствует частичному смачиванию (рис. 4.10) или тупые углы, что соответствует частичному несмачиванию (рис. 4.11).



Рис. 4.8. Случай полного смачивания – жидкость растекается по поверхности твёрдого тела

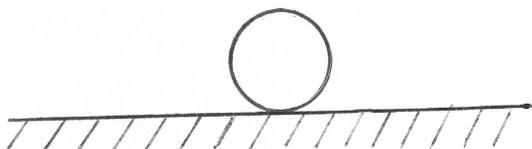


Рис. 4.9. Случай полного несмачивания – жидкость отделяется от твёрдой поверхности

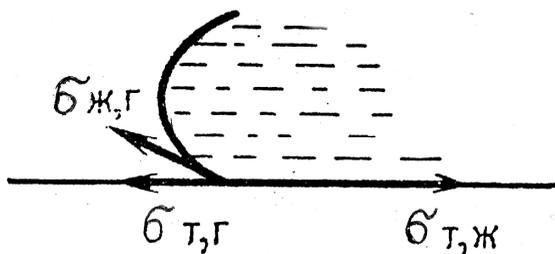


Рис. 4.10. Частичное смачивание

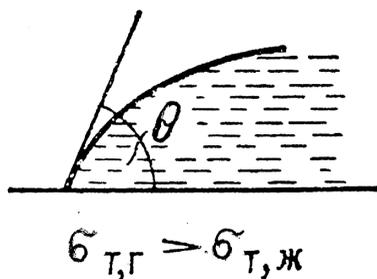


Рис. 4.11. Частичное несмачивание

Несмачивание может привести к некоторым любопытным явлениям. Так, например, создаётся возможность «носить воду в решете». Если вода не смачивает решето (скажем, нити решета покрыты парафином), и слой воды не очень большой, то некоторое перемещение уровня воды вниз (рис. 4.12) будет сопровождаться увеличением поверхностной энергии, превосходящим по величине уменьшение энергии в поле сил тяжести.

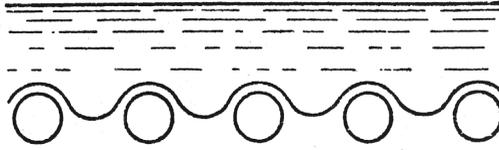


Рис. 4.12. Вода не смачивает решетку

В результате вода удерживается в решетке, не проливаясь из него.

4.4. Капиллярные явления

Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости.

В узкой трубке (капилляре) искривлённой оказывается вся поверхность. Если жидкость смачивает стенки, то поверхность её имеет

вогнутую форму (рис. 4.13), что соответствует условию $\theta < \frac{\pi}{2}$.

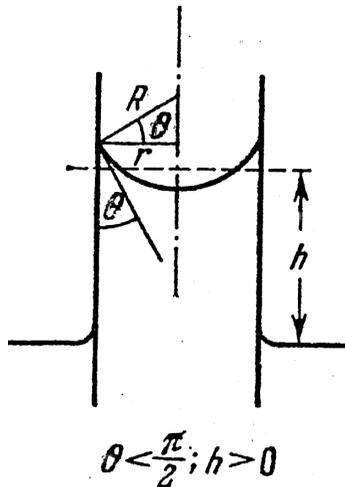


Рис. 4.13. Жидкость смачивает стенки капилляра

Если же жидкость не смачивает стенки сосуда, то её поверхность имеет выпуклую форму (рис. 4.14). В этом случае $\theta > \frac{\pi}{2}$.

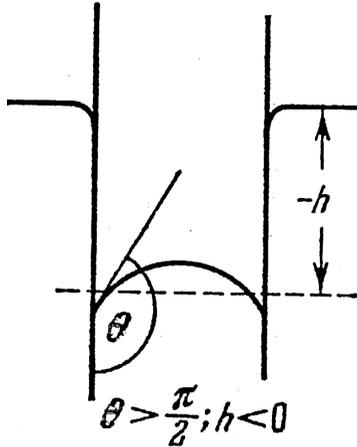


Рис. 4.14. Жидкость не смачивает стенки капилляра

В любом случае изогнутые поверхности такого рода (и вогнутые, и выпуклые) называются менисками.

Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то под искривлённой поверхностью жидкости в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью жидкости в широком сосуде на значение ΔP , определяемым по (4.11) и формуле Лапласа (4.12):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}. \quad (4.18)$$

Подведём итоги:

1) при смачивании капилляра уровень жидкости в нём будет выше, чем в широком сосуде (при отрицательной кривизне мениска давление Лапласа будет тоже величиной отрицательной, поэто-

му жидкость поднимется в капилляр, где давление ниже, чем в сосуде);

2) при несмачивании капилляра уровень жидкости в нём будет ниже, чем в широком сосуде (кривизна мениска будет положительной, давление Лапласа тоже будет положительным, следовательно, под действием дополнительного давления уровень жидкости в капилляре понижается – жидкость уходит в широкий сосуд, где давление меньше).

Изменение высоты в узких трубках или зазорах называется капиллярностью.

Между жидкостью в капилляре и жидкостью в широком сосуде устанавливается такая разность уровней h , чтобы гидростатическое давление ρgh уравновешивало капиллярное давление ΔP :

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \quad (4.19)$$

где R – радиус кривизны мениска.

В (4.19):

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \quad (4.20)$$

где r – радиус капилляра.

В результате:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}. \quad (4.21)$$

В (4.21): $h > 0$ при $\theta < \frac{\pi}{2}$ или $\cos \theta > 0$ (т.е. имеет место смачивание); $h < 0$ при $\theta > \frac{\pi}{2}$ или $\cos \theta < 0$ (т.е. смачивание отсутствует).

4.5. Свойства воды

В окружающей нас природе вода является сущностью гидросферы и играет огромную роль в процессах атмосферы. Студентам, обучающимся по направлению «гидрометеорология», при изучении курса «Общая физика» целесообразно поэтому обратить особое внимание на свойства воды.

Вода – вещество сколь привычное, столь и удивительное. Последнее связано с необычным способом объединения двух атомов водорода и атома кислорода в молекулу. Их расположение напоминает равнобедренный треугольник с более крупным атомом кислорода на вершине и двумя более мелкими атомами водорода у основания. Электроны атомов водорода взаимодействуют с атомом кислорода. Это делает молекулу воды биполярной – той части молекулы воды, на которой находятся атомы водорода, как бы придаётся положительный заряд, а части, на которой находится атом кислорода, – отрицательный заряд.

Биполярность молекул воды, связанная с противоположными зарядами разных сторон его молекул, приводит к объединению этих молекул в целые крупные группы. Между соседними молекулами возникает достаточно сильная связь, которая называется водородной связью. Чтобы разорвать эту связь, требуется большая энергия.

Рассмотрим некоторые удивительные физические свойства воды. Вода имеет большую теплоёмкость. У большинства веществ после плавления кристалла теплоёмкость жидкости увеличивается незначительно (не более, чем на 10%), а у воды после плавления льда теплоёмкость воды увеличивается в два раза. Большая теплоёмкость воды не даёт возможности нашей планете ни перегреться, ни переохладиться, сглаживая многие температурные контрасты во времени и пространстве.

Из-за биполярности молекул вода имеет очень высокую температуру кипения. По этой же причине вода имеет очень высокую

критическую температуру (374°C). В реальной атмосфере в слоях, где в каком-либо состоянии вода содержится, температуры, конечно же, ниже. В результате вода в этих слоях может менять своё фазовое состояние, тогда как другие составляющие атмосферы никогда не меняют своё фазовое состояние, имея низкие критические температуры. Сказанное подтверждают облака, которые демонстрируют в своих системах две, а то и все три фазы в микрофизическом строении. Таким образом, вода – единственное вещество на нашей планете, которое при обычных значениях температуры и давления может находиться в трёх агрегатных состояниях.

У воды очень высокая скрытая теплота парообразования и, следовательно, скрытая теплота конденсации. Таким образом, фазовые переходы воды сопровождаются затратой или выделением большого количества тепла, что существенно сказывается на атмосферных процессах.

У воды прослеживается аномалия плотности, причём, аномалия двоякая.

Одна аномалия связана с тем, что после таяния льда плотность воды увеличивается, достигая максимального значения при температуре 4°C, и только после этого плотность воды уменьшается с ростом температуры. В других жидкостях плотность всегда уменьшается с ростом температуры. Это понятно, поскольку с ростом температуры увеличивается скорость движения молекул, они удаляются друг от друга, что и приводит к большей «рыхлости» вещества, т.е. к меньшей его плотности.

Вторая аномалия состоит в том, что плотность воды больше плотности льда. В других же веществах плотность жидкости меньше, чем у кристаллов. Это опять-таки понятно, поскольку в кристаллах молекулы обычно упакованы достаточно плотно. После плавления «упаковка» становится более рыхлой, поэтому плавление обычно приводит к уменьшению плотности вещества. Это уменьшение плотности невелико, например, при плавлении металлов плотность их уменьшается всего на 2–4%. В случае воды

плотность её превышает плотность льда, к тому же превышение это значительно – на 10%. Таким образом, скачок плотности при плавлении льда аномален не только по знаку, но и по величине. Менее плотный лёд плавает по поверхности воды.

Если бы вода не обладала этим удивительным свойством, водоёмы начинали бы замерзать от дна. В результате зимой водоёмы переходили бы в твёрдое состояние, а все живые организмы погибли бы.

В реальной действительности многие живые организмы зимуют в водоёмах под поверхностью льда.

С аномалиями плотности воды связана и аномалия её сжимаемости. Обычно сжимаемость жидкости с ростом температуры увеличивается. Это объясняется тем, что при более высоких температурах жидкости имеют меньшую плотность, поэтому их легче сжать. У воды это свойство проявляется только до температуры 4°C.

Известно также, что с понижением температуры расстояния между молекулами жидкости уменьшаются, а при замерзании вещества эти расстояния становятся ещё меньше. У воды уменьшение объёма прослеживается только при понижении температуры до 4°C, а при дальнейшем понижении температуры расстояния между молекулами начинают увеличиваться, что приводит к расширению воды.

Вода имеет очень высокое поверхностное натяжение (0,073 при температуре 20°C). Более высокое поверхностное натяжение имеет ртуть, но, как известно, ртуть жидкостью не является.

Данное свойство проявляется в том, что вода всегда стремится значительно сократить свою поверхность, поскольку высокое поверхностное натяжение позволяет воде принимать шарообразную форму, которая и имеет минимальную для каждого объёма жидкости поверхность. В облаках вода содержится в виде капель и в виде капель выпадает из них.

В водоёмах молекулы воды в поверхностном слое, взаимодействуя друг с другом, создают упругую внешнюю плёнку. Из-за

этой плёнки некоторые предметы, даже более тяжёлые, чем вода, не погружаются в неё. Некоторые насекомые используют данное свойство воды. Они передвигаются по поверхности воды, взлетают с неё и садятся на неё, как на твёрдую опору.

Переохлаждённая вода в окружающем нас мире – ещё одно удивительное свойство воды. Интересно, что вода может оставаться в жидком состоянии при температурах ниже точки замерзания (0°C).

Хорошо известны явления переохлаждённой воды в капиллярах и узких зазорах почвы. В атмосфере метастабильное состояние переохлаждённой воды является обычным и наблюдается весьма часто. В переохлаждённой воде с уменьшением температуры плотность уменьшается, причём уменьшается очень сильно, приближаясь к плотности льда.

Глава 5. СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Как уже указывалось выше, в твёрдых телах расстояния между молекулами меньше, чем в жидкостях (тем более, в газах), молекулы удерживаются относительно друг друга и колеблются около постоянных центров равновесия.

Если расположение молекул, атомов, ионов упорядочено и периодически повторяется в пространстве, то твёрдое тело является кристаллическим, следовательно, имеет кристаллическую решётку. В этом случае структура вещества повторяется во всём объёме кристаллического тела. В подобной структуре реализуется так называемый «дальний» порядок – определённое расположение частиц относительно других частиц наблюдается в пределах больших объёмов.

Бывают и другие твёрдые тела, не имеющие кристаллической решётки, когда молекулы колеблются около временных положений равновесия, но значительно дольше, чем в жидкостях. Колебание молекул около этих временных положений говорит о близости свойств данных твёрдых тел, называемых аморфными, со свойствами жидкостей.

5.1. Типы твёрдых тел

Итак, все твёрдые тела разделяются на два типа, которые отличаются друг от друга, причём весьма существенно:

- 1) кристаллические тела;
- 2) аморфные тела.

Кристаллические тела имеют следующие важные признаки:

- а) правильная геометрическая форма;
- б) анизотропность.

Первый признак является наиболее характерным из признаков внешних. Подтверждением правильной геометрической формы являются ледяные узоры на оконных стёклах, представляющих собой правильные сочетания кристаллов льда, а также правильные формы отдельных кристаллов (снежинок, пластинок и т.д.), выпадающих или уже выпавших из облаков. Впрочем, и кристаллы других веществ обладают этим свойством.

Общие внешние признаки кристаллов можно свести к нескольким особенностям:

- 1) они ограничены плоскими гранями;
- 2) грани кристаллов сходятся в рёбрах и вершинах;
- 3) грани кристаллов располагаются практически симметрично относительно друг друга;
- 4) углы между гранями кристаллов одного и того же кристаллического вещества являются постоянными.

Второй признак кристаллического тела заключается в том, что оно обладает неодинаковыми свойствами в разных направлениях. Это касается и механических, и электрических, и оптических, и любых других свойств кристаллов.

В отличие от кристаллических тел аморфные твёрдые тела изотропны – проявляют одинаковые свойства во всех направлениях.

По-разному и раскалываются указанные два типа твёрдых тел. Кристаллы раскалываются по ориентированным плоскостям, а аморфные тела имеют неправильные поверхности излома случайных форм.

Различаются в своём поведении два типа твёрдых тел и при плавлении. Так, каждое кристаллическое тело имеет свою точку плавления, после достижения которой вся подводимая теплота идёт уже не на нагревание тела, а на переход из твёрдого состояния в жидкое.

На рис. 5.1 изображены кривые изменения температуры во времени при плавлении кристаллического (*A*) и аморфного (*B*) твёрдых тел.

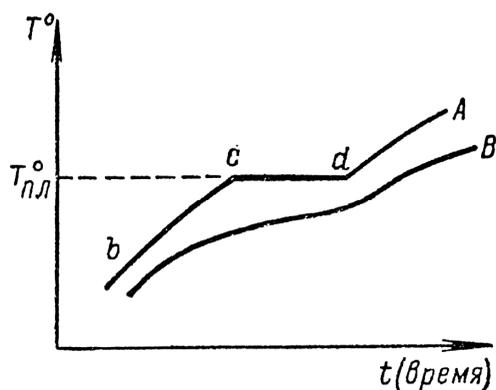


Рис. 5.1. Кривые хода температуры со временем при плавлении кристаллического твёрдого тела (A) и аморфного твёрдого тела (B)

Кривая $bcdA$ на этом рисунке имеет три участка: участок bc связан с нагреванием кристалла в твёрдом состоянии; участок cd связан с достижением температуры плавления, когда дальнейшее нагревание тела прекращается; после полного перехода тела в жидкое состояние, на участке dA , жидкость нагревается.

У кривой B прослеживается только перегиб, обусловленный этапом размягчения – тело непрерывно переходит из твёрдого состояния в жидкое.

Примерами аморфных твёрдых тел являются стекло и стеклообразные вещества, смолы, различные полимеры, например, пластмассы, а примерами кристаллических тел – кварц, соль и другие природные кристаллы. Кроме того, поликристаллической структурой обладают все металлы. В них ориентация отдельных кристаллов является беспорядочной, поэтому весь кусок металла не обнаруживает анизотропии, однако, другие отдельные кристаллы, образующие тот же кусок металла, свойством анизотропии обладают.

Частицы в кристаллах могут располагаться по-разному. Е.С. Фёдоров обнаружил существование 230 различных способов расположения частиц в кристаллах.

Частицы, например атомы, расположены в кристаллах симметрично относительно друг друга, что и приводит к образованию пространственной кристаллической решётки.

Прочность кристалла связана с его внутренней симметрией. При расположении атомов по углам пространственной решётки силы, действующие на каждый из атомов, компенсируют друг друга, следовательно, такой атом находится в равновесии. Описанному расположению атомов соответствует минимум их взаимной потенциальной энергии, что обуславливает прочность кристалла.

Силы взаимодействия между атомами в кристаллах носят различный характер. Так, в кристаллах солей, например NaCl, атомы несут электрические заряды, т.е. являются ионами. Положительные и отрицательные ионы чередуются так, что кристалл в целом является нейтральным. Кристаллическая решётка такого кристалла называется ионной или гетерополярной, а силы взаимодействия между частицами являются в основном электростатическими.

На рис. 5.2 показана кубическая решётка каменной соли (NaCl). Атомы натрия, являющиеся положительными ионами, изображены чёрными кружочками, а атомы хлора, несущие отрицательные заряды, – белыми кружочками.

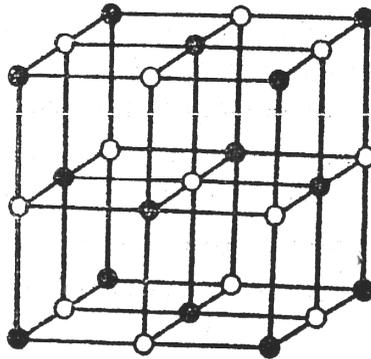


Рис. 5.2. Кубическая решётка каменной соли (NaCl)

Расположение атомов в кристаллической решётке алмаза представлено на рис. 5.3.

Изображённая решётка называется атомной или гомеоплярной. Атомы, образующие такую пространственную решётку, нейтральны.

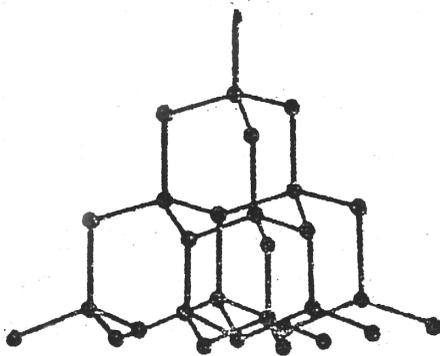


Рис. 5.3. Пространственная решётка алмаза

Существуют и другие пространственные решётки – молекулярные, характерные для кристаллов многоатомных химических соединений, и решётки металлов. Кристаллы металлов можно представить в виде электронного облака, в котором на определённых расстояниях друг от друга расположены положительные ионы.

Между частицами кристалла существуют и силы отталкивания, которые проявляют себя при сжатии, и силы притяжения, которые проявляют себя при растягивании. В результате кристаллическая решётка имеет устойчивое равновесие.

В положении равновесия эти силы равны друг другу, при уменьшении расстояния r между соседними частицами преобладает сила отталкивания, а при увеличении r – сила притяжения.

Иными словами, между частицами кристаллической решётки одновременно существуют и силы притяжения, и силы отталкивания, но они по-разному зависят от расстояния r между частицами.

Потенциальная энергия кристаллической решётки E_p , как и в (3.7), может быть представлена в виде:

$$E_p = -\frac{c'}{r^{k_1}} + \frac{c''}{r^{k_2}}, \quad (5.1)$$

где первое слагаемое в правой части $\left(-\frac{c'}{r^{k_1}}\right)$ соответствует силам притяжения, второй $\left(\frac{c''}{r^{k_2}}\right)$ – силам отталкивания. На рис. 5.4 изображён ход этих двух слагаемых в отдельности и ход кривой суммарной зависимости E_p от r .

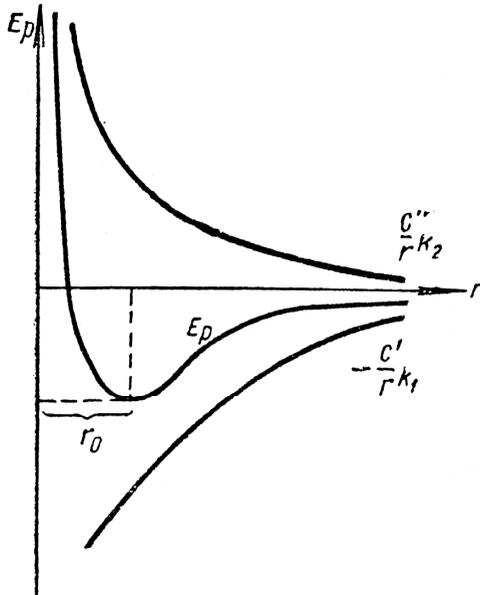


Рис. 5.4. Зависимость потенциальной энергии (E_p) кристаллической ионной решётки от расстояния (r) между ионами

При $k_2 > k_1$ силы отталкивания возрастают при убывании r быстрее, чем силы притяжения. Это говорит о том, что кристалл сопротивляется сжатию.

На рис. 5.4 значению $r = r_0$ соответствует наиболее глубокое место «потенциальной» ямы. Величина r_0 – это расстояние между частицами в кристалле, которое не подвержено действию внешних сил.

Вблизи положение равновесия каждая частица может совершать небольшие колебания в пределах потенциальной ямы. Тепловое движение в кристаллах представляет собой именно такие колебания частиц около положения равновесия.

5.2. Деформация твёрдых тел

Внешние силы, действующие на твёрдое тело, деформируют его, т.е. приводят к изменению формы этого тела.

Встречаются разные виды деформации твёрдых тел. Если после прекращения действия внешних сил деформация твёрдого тела исчезает, то она называется упругой деформацией.

Примером такой деформации является упруго растянутая пружина. Она увеличит свою длину под действием растягивающей силы. После прекращения её действия начинает действовать сжимающая сила, т.е. меняется и знак действующей силы, и знак деформации – пружина укорачивается. В итоге деформация полностью пропадает, т.е. тело принимает прежнюю форму.

По закону Гука величина деформации Δx пропорциональна действующей силе f :

$$\Delta x = kf, \quad (5.2)$$

где k – постоянная величина для данной деформации данного тела.

Однако при больших усилиях, превышающих некоторый предел упругости, наблюдается иной тип деформации – пластическая деформация. Такая деформация после прекращения действия внешних сил

полностью не исчезает. Если в ранее описанном опыте по растяжению пружины после прекращения действия растягивающей силы пружина не вернулась в прежнее состояние, так как сжимающая сила меньше, чем растягивающая, то имеет место пластическая деформация.

Пусть происходит растяжение пружины, а затем в течение некоторого времени – её сжатие. Деформация убывает за это время, но полностью не исчезает. Иными словами, тело сохраняет остаточную деформацию растяжения.

Вместе с тем, усилия по растяжению пружины могут превысить предел упругости, что и приводит к пластической деформации. Если усилия по растяжению пружины всё увеличивать, то можно достичь и разрушения этой пружины (или иного тела, подвергающегося деформации). Это предельное усилие, при котором твёрдое тело разрушается, называется пределом прочности. Если предел прочности близок к пределу упругости, то такое тело даёт только незначительные остаточные деформации.

Зависимость деформации реальных твёрдых тел от времени достаточно сложна. Законом Гука эта зависимость не учитывается.

После начала действия внешней силы на твёрдое тело деформация устанавливается в полной мере не сразу, а после прекращения действия этой силы деформация исчезает не сразу и не целиком. Часть деформации остаётся и медленно уменьшается во времени – тело медленно восстанавливает свою прежнюю форму. Конечно, как уже указывалось выше, многие твёрдые тела полностью восстановить свою форму не могут – часть деформации носит необратимый (пластический) характер.

Если твёрдое тело представляет собой ионную решётку, то при сжатии кристалла расстояние r_0 между соседними ионами уменьшается. Это приводит к тому, что силы отталкивания становятся больше сил притяжения. Суммарная сила отталкивания противостоит внешней силе сжатия кристалла.

Чем больше выведены ионы из положения равновесия в результате большой деформации, тем значительнее сила отталкивания.

Когда внешняя сила прекращает своё действие, ионы возвращаются в положения своего равновесия – решётка принимает прежний вид. Следовательно, деформация кристалла исчезла.

При растяжении кристалла расстояние r_0 между соседними ионами увеличивается, следовательно, силы притяжения постепенно становятся больше сил отталкивания – кристалл сопротивляется внешним силам растяжения (растягивающему усилию).

При деформации сдвига происходит «скашивание» решётки. В этом случае каждая ячейка решётки, например, из куба превращается в косоугольный параллелепипед (рис. 5.5) – диагональ ac укорачивается, а диагональ bd удлиняется.

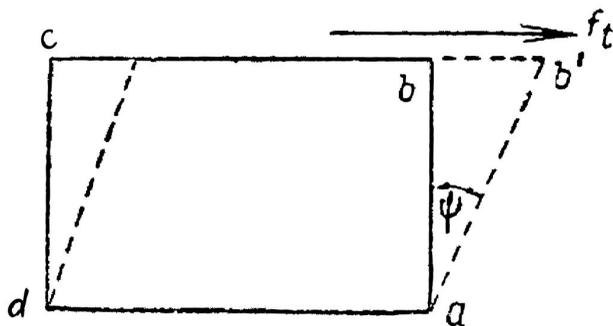


Рис. 5.5. Деформация сдвига

В результате такого изменения между ионами a и c возникают силы отталкивания, а между ионами b и d – силы притяжения, т.е. решётка стремится восстановить свою прежнюю форму, что ведёт к возникновению упругой деформации сдвига. Однако может возникнуть и остаточная деформация. Это связано с тем, что в пространственной решётке кристалла из-за геометрически правильного расположения ионов (или атомов) имеются плоскости, вдоль которых может произойти «соскальзывание» одних частей решётки относительно других. Если этот процесс достаточно выражен, то положительные ионы снова окажутся над отрицательными

ионами, т.е. взаимное расположение положительных и отрицательных ионов будет таким же, как и в первоначальном состоянии этой решётки. В данном случае сил, которые стремятся вернуть ионы (атомы) обратно, не будет. Тогда мы будем наблюдать остаточную деформацию.

5.3. Расширение твёрдых тел

Внутренняя энергия твёрдого тела – это энергия тепловых движений, т.е. колебаний частиц пространственной решётки (ионов или атомов) около положения равновесия.

Тепловое движение частиц в твёрдом теле существенно отличается от теплового движения в жидкостях и тем более в газах.

В газах молекулы (атомы) перемещаются свободно, порождая быструю диффузию. В жидкостях молекулы колеблются около одного места, перемещаясь лишь изредка. Диффузия в жидкостях имеет место, но скорость её меньше, чем в газах. В твёрдых телах кристаллического строения частицы весьма редко изменяют своё местоположение. В результате диффузия в твёрдых телах может произойти, но с очень малой скоростью.

Пусть тесно соприкасаются два металла разного цвета. В этом случае требуется большой период времени, чтобы при очень редких переходах частиц металлов с одного места на другое можно было заметить диффузию – проникновение металлов друг в друга.

При повышении температуры твёрдых тел число случаев отклонения частиц от их положений равновесия возрастает. Это, с одной стороны, усиливает диффузию в твёрдых телах, а с другой, – обуславливает тепловое расширение твёрдого тела.

Пусть длина твёрдого тела при температуре 0°C составляет L_0 . При нагревании этого тела до температуры t произойдёт его удлинение на ΔL . Это удлинение составит:

$$\Delta L = \alpha L_0 t, \quad (5.3)$$

где α – коэффициент линейного теплового расширения твёрдого тела.

Длина тела L_t при температуре t будет равна:

$$L_t = L_0 + \Delta L = L_0 (1 + \alpha t). \quad (5.4)$$

Из (5.4) следует, что длина твёрдого тела возрастает с температурой линейно. В преобладающем числе случаев коэффициент α в (5.3) и в (5.4) можно считать постоянным (строго говоря, он несколько зависит от температуры). В целом для твёрдых тел коэффициенты расширения малы и имеют значения порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ 1/град.

Линейное расширение приводит к увеличению объёма твёрдого тела:

$$V = V_0 (1 + bt), \quad (5.5)$$

где b – коэффициент объёмного теплового расширения твёрдого тела. Коэффициент b примерно в три раза превосходит коэффициент линейного расширения. Для изотропного тела:

$$b = 3\alpha. \quad (5.6)$$

Для кристаллов, которые обладают свойством анизотропии, коэффициент линейного расширения (α) различен для разных направлений. Такое свойство приводит к тому, что при нагревании кристалл неодинаково расширяется в разных направлениях и, следовательно, меняет свою форму.

В общем случае кристаллы обладают тремя осями и тремя различными главными коэффициентами линейного теплового расширения (a_1, a_2, a_3). Коэффициент объёмного расширения приближённо равен сумме его главных коэффициентов расширения. Для анизотропного тела:

$$b = a_1 + a_2 + a_3. \quad (5.7)$$

5.4. Теплоёмкость твёрдых тел

Внутренняя энергия твёрдого тела складывается из энергии колебания частиц, из которых состоит тело, и их взаимной потенциальной энергии.

Колебания частиц твёрдого тела (ионов, атомов), если они образуют кристаллическую решётку, независимыми не являются – между ними существуют силы взаимодействия, причём значительные. Лишь при достаточно высоких температурах энергия колебания частиц становится настолько большой, что эти частицы можно рассматривать как независимые.

Средняя энергия колебаний частицы состоит из запаса и кинетической, и потенциальной энергии. Каждый из этих видов энергии в среднем равен другому виду энергии. Если считать среднюю кинетическую энергию частицы равной E , то полная средняя энергия частицы составляет:

$$E = 2E_k. \quad (5.8)$$

Каждая частица в пространственной кристаллической решётке обладает тремя степенями свободы i , поскольку частица колеблется около положения своего равновесия в любом направлении:

$$E_k = \frac{i}{2kT} = \frac{3}{2}kT. \quad (5.9)$$

Если $i = 3$, то полная средняя энергия одной частицы составляет:

$$E = 2E_k = 3kT. \quad (5.10)$$

Полная же внутренняя энергия одного моля твёрдого тела U равна произведению средней энергии одной частицы на число колеблющихся частиц, содержащихся в одном моле. В случае химически простых твёрдых кристаллических тел число независимо колеблющихся частиц в одном моле совпадает с числом Авогадро N_0 , поэтому:

$$U = EN_0 = 3kT \cdot N_0 = 3RT, \quad (5.11)$$

где R – газовая постоянная, равная kN_0 .

Теплоёмкость при постоянном объёме, как известно, составляет:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (5.12)$$

При повышении температуры T происходит приращение внутренней энергии. Это приращение внутренней энергии соответствует повышению температуры на один градус и равно теплоёмкости при постоянном объёме:

$$c_v = 3R. \quad (5.13)$$

Объём твёрдых тел при нагревании меняется мало, поэтому теплоёмкость при постоянном давлении и теплоёмкость при постоянном объёме различаются незначительно ($c_p \approx c_v$). Можно говорить, следовательно, о теплоёмкости твёрдого тела, не уточняя, какая она – c_p или c_v .

По закону Дюлонга и Пти, установленному опытным путём, теплоёмкость киломоля химически простых твёрдых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна $3R$. Данный закон выполняется с достаточно хорошим приближением для многих веществ при комнатной температуре, но всё-таки не для всех веществ.

Теплоёмкость твёрдых тел зависит от температуры. Эта зависимость представлена на рис. 5.6: лишь при достаточно высокой, но характерной для каждого вещества температуре, равенство (5.13) начинает выполняться, а при очень низких температурах это равенство не выполняется. Впрочем, та температура, при которой (5.13) выполняется, существенно различается для разных твёрдых тел. Например, для алмаза (5.13) выполняется только при температуре около $1\,000^\circ\text{C}$.

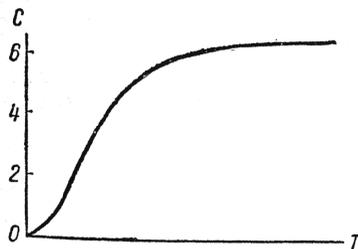


Рис. 5.6. Зависимость теплоёмкости твёрдых тел от температуры

Твёрдые тела встречаются и в гидросфере, и в атмосфере. В гидросфере мы имеем дело с твёрдой средой в холодный период, когда поверхность водоёмов покрывается плёнкой, а затем – и слоем льда. Этот слой существует до своего таяния в весенний период.

В атмосфере вода в твёрдом виде наблюдается в любое время года в облаках верхнего яруса (перистых, перисто-кучевых и перисто-слоистых), а также в некоторых облаках среднего яруса и в верхних частях облаков кучево-дождевых и слоисто-дождевых, имеющих большую вертикальную мощност и низкие температуры на верхней границе.

5.5. Кристаллы льда

Структура твёрдой воды удивительна и заключается в строении её молекулы. Эту структуру можно упрощённо представить себе в виде тетраэдра.

Тетраэдр – это пирамида с треугольным основанием. У тетраэдра четыре грани (треугольники), четыре вершины и шесть рёбер.

У атома кислорода больше электронов, чем у атома водорода. Электроны двух атомов водорода сдвигаются в сторону «более отрицательного» атома кислорода. Это приводит к тому, что два положительных заряда атомов водорода компенсируются равным по величине двум атомам водорода отрицательным зарядом кислорода. В результате около ядер водорода образуется недостаток «электронной плотности», а около ядра кислорода – её избыток.

Иными словами, молекула воды является маленьким диполем, содержащим положительные и отрицательные заряды в противоположных направлениях – на «полюсах» системы (молекулы).

Если соединить прямыми линиями центры положительных и отрицательных зарядов, то как раз и получится объёмная геометрическая фигура – правильный тетраэдр, о котором речь шла выше.

Тетраэдры могут объединяться между собой вершинами, рёбрами или гранями, создавая исключительное многообразие пространственных структур.

Из всего этого многообразия в природе основной (базовой) является гексагональная (шестигранная) структура, когда шесть молекул воды (тетраэдров) объединяются в кольцо.

Именно такой тип структуры характерен для льда, снега и даже талой воды.

В кристаллической структуре льда каждая молекула воды участвует в четырёх водородных связях, направленных к вершинам тетраэдра под строго определёнными углами. В центре такого тетраэдра находится атом кислорода, в двух вершинах – по атому водорода, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины занимают электроны кислорода, которые не участвуют в образовании внутримолекулярных связей. В результате кристалл льда получается шестиугольным.

В зависимости от температуры и влажности создаются разные формы кристаллов. В одних условиях ледяные шестигранники сильно растут вдоль своей оси. В этом случае образуются так называемые столбики или иглы. В других условиях шестигранники растут в направлениях, перпендикулярных к своей оси. Тогда образуются шестиугольные пластинки или шестиугольные звёздочки.

Простейшая форма ледяного кристалла – шестиугольная пластинка. Ею является снежинка без лучей. Такие пластинки образуются в менее влажных облаках.

Столбики образуются при очень низких температурах.

Любая снежинка имеет шесть граней или шесть лучей, так как молекулы воды в твёрдом состоянии формируют шестиугольную решётку. При этом поверхность, где образуются углы, находится в более неравновесных условиях, чем та, которая образует плоскость, поскольку на углах больше вероятность образовать связь молекул друг с другом.

Когда снежные кристаллы очень маленькие, они наблюдаются в основном в форме простых шестиугольных призм. В дальнейшем они растут, пуская эти ростки от углов призм. В результате создаются более сложные формы.

Если возникшие ветвления являются неустойчивыми, то данная неустойчивость приводит к образованию ещё более сложных форм снежных кристаллов.

Заметим, что рост снежных кристаллов определяется равновесием между его гранями и ветвлениями. Грани стремятся создавать простые плоские поверхности, а ветвления – более сложные структуры. В этом сложном процессе наблюдается большое многообразие снежинок. Все попытки описать их формы никогда не становились завершёнными.

Глава 6. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ

Под фазой в термодинамике понимают совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы.

Приведём пример. Пусть в закрытом сосуде находится вода, в которой плавают кусочки льда, а над водой находится смесь воздуха и паров воды. Данная система состоит из трёх фаз:

- 1) вода;
- 2) кусочки льда;
- 3) смесь воздуха и паров воды.

Разные фазы представляют собой и различные кристаллические модификации какого-то одного и того же вещества. Так алмаз и графит – различные твёрдые фазы углерода.

Две фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, при определённых условиях. Это равновесие возможно лишь в некотором интервале температур, причём каждому значению температуры T соответствует вполне определённое давление P , при котором возможно равновесие.

Таким образом, состояние равновесия двух фаз изображается на диаграмме (P, T) линией:

$$P = f(T). \quad (6.1)$$

Три фазы одного и того же вещества (твёрдая, жидкая и газообразная) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме (P, T) соответствует точка, называемая тройной точкой. Эта точка находится на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.

В термодинамике доказано, что равновесие более, чем трёх фаз одного и того же вещества, невозможно. В этом положении заклю-

чается так называемое правило фаз. Если в каком-то веществе возможно более трёх различных фаз, то и тройных точек будет больше, чем одна, но в каждой из них сходятся только три кривых равновесия.

Переход из одной фазы в другую, сопровождающийся поглощением или выделением некоторого количества тепла, называемого скрытой теплотой фазового перехода, считаются фазовым переходом первого рода.

Существуют, однако, переходы из одной кристаллической модификации в другую, не связанные с поглощением или выделением тепла. Эти переходы называются фазовыми переходами второго рода.

Мы в настоящем курсе ограничимся рассмотрением только переходов первого рода.

6.1. Виды фазовых переходов

При рассмотрении уравнения Ван-дер-Ваальса мы видели, что жидкость может находиться в равновесии со своим паром. Это равновесие с паром, который в таком случае называется насыщенным паром, устанавливается само собой, если жидкость находится в закрытом сосуде.

Процесс установления указанного равновесия происходит следующим образом. В жидкостях при любой температуре имеется некоторое количество молекул, обладающих достаточной кинетической энергией для того, чтобы преодолеть притяжение других молекул, покинув поверхность жидкости, и перейти в газообразную фазу. Переход жидкости в газовое состояние называется испарением. При испарении любое тело, в том числе жидкость, охлаждается, поскольку наиболее быстрые молекулы, имеющие самую большую энергию, это тело (в данном случае, жидкость) покидают. Средняя же энергия оставшихся в жидкости молекул уменьшается, и жидкость охлаждается.

Если, однако, внешним источником тепла поддерживать температуру жидкости постоянной, то число молекул, покидающих жидкость, будет непрерывно расти. Одновременно с переходом молекул из объёма жидкости в газовую фазу происходит и обратный процесс: в силу хаотичности движения молекул пара, часть молекул, покинувших жидкость, снова в неё возвращается. Этот процесс перехода из пара в жидкость называется конденсацией.

Если сосуд закрыт, то наступит момент, когда число частиц, покидающих в единицу времени жидкость, станет равным числу частиц, возвращающихся за это же время в жидкость. Именно таким образом наступает равновесие, т.е. количества жидкости и пара станут постоянными. Как уже указывалось выше, пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным. Давление, при котором наблюдается равновесие, называется давлением (или упругостью) насыщенного пара или упругостью насыщения. Эта величина связана с вполне определённой температурой, являясь её функцией.

Как следует из анализа изотерм Ван-дер-Ваальса, давление насыщенного пара растёт с повышением температуры.

Из простых физических соображений это понятно: чем выше температура, тем большее число молекул жидкости обладает энергией, достаточной для того, чтобы эту жидкость покинуть, т.е. для испарения. Вместе с тем, должна быть большей и плотность пара, следовательно, и его давление, чтобы скорость конденсации могла сравниться с испарением для установления равновесия.

При температуре $T_{кр}$ понятие насыщенного пара теряет смысл, поэтому кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры (рис. 6.1) заканчивается в критической точке.

В какой-то степени аналогично испарению происходит возгонка – переход из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Обратный процесс – сублимация, т.е. переход из газового состояния в состояние твёрдое, минуя жидкую фазу.

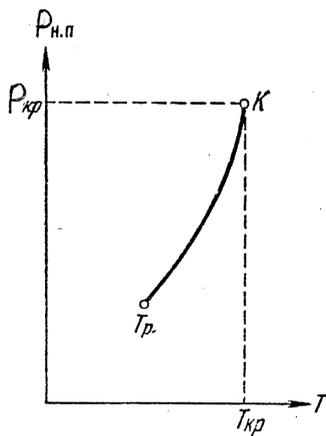


Рис. 6.1. Кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры заканчивается в критической точке $K_{кр}$

Все твёрдые тела в той или иной мере сублимируют (рис. 6.2), но у разных веществ этот процесс протекает с различной скоростью. Например, у углекислоты этот процесс протекает с весьма заметной скоростью, а у многих веществ этот процесс при обычных температурах столь незначителен, что практически не обнаруживается. При изучении процессов сублимации следует учитывать скрытую теплоту сублимации. На рис. 6.2 показано, что кривая сублимации заканчивается в тройной точке.

Переход кристаллического тела в жидкое состояние происходит при определённой для каждого вещества температуре и требует затрат некоторого количества тепла, называемого теплотой плавления.

На рис. 6.3 изображены две кривые — кривая нагревания кристаллического тела (изменения температуры во времени) — сплошная линия и кривая нагревания аморфного тела — пунктирная линия.

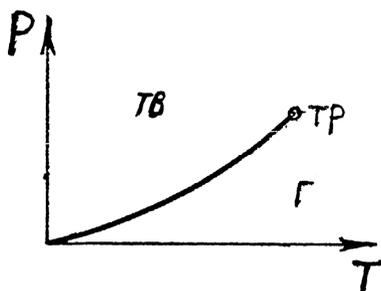


Рис. 6.2. Кривая сублимации заканчивается в тройной точке

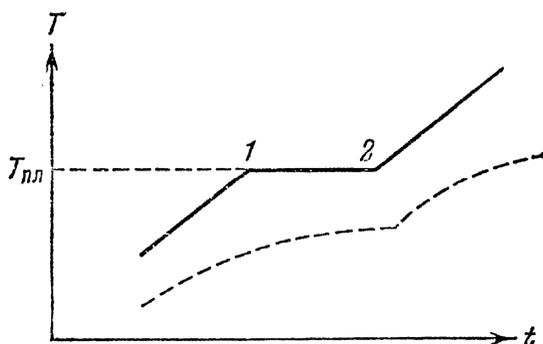


Рис. 6.3. Кривые нагревания кристаллического тела (сплошная линия) и аморфного тела (пунктирная линия)

Изменение температуры этих тел при указанном фазовом переходе происходит по-разному. Для аморфных тел нет определённого значения температуры перехода в жидкое состояние. Данный переход совершается непрерывно, а не скачком, можно лишь указать интервал температур, в пределах которого происходит размягчение тела. Это объясняется тем, что жидкости и аморфные тела отличаются лишь степенью подвижности молекул. Аморфные тела представляют собой сильно переохлаждённые жидкости.

Температура плавления кристаллического тела зависит и от давления.

Итак, переход из кристаллического состояния в жидкое состояние происходит при вполне определённых условиях, характеризующихся значениями температуры и давления. Совокупности этих значений на диаграмме (P , T) соответствует кривая, которая называется кривой плавления. Она идёт очень круто (рис. 6.4).

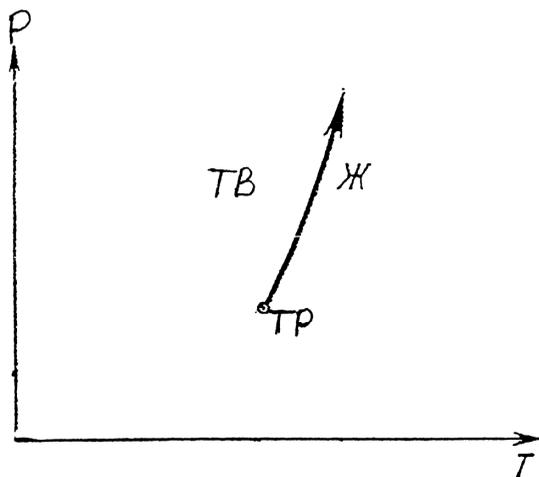


Рис. 6.4. Кривая плавления

Так, например, чтобы изменить температуру таяния льда на 1 К, необходимо изменить давление на 132 атмосферы. Точки кривой плавления определяют условия, при которых кристаллическая и жидкая фазы могут находиться в равновесии друг с другом.

Процесс кристаллизации физически обратен процессу плавления, т.е. связан с переходом жидкости в кристаллическое состояние, и происходит следующим образом. При охлаждении жидкости до температуры, при которой твёрдая и жидкая фазы могут находиться в равновесии при данном давлении (т.е. до температуры плавления), начинается одновременный рост кристалликов вокруг центров кристаллизации или зародышей. Разрастаясь всё бо-

лее и более, отдельные кристаллики, в конце концов, смыкаются друг с другом, образуя поликристаллическое твёрдое тело.

Центрами кристаллизации могут служить взвешенные в жидкости твёрдые частицы. Если жидкость тщательно очистить от таких частичек, то её можно охладить ниже температуры кристаллизации без того, чтобы началось образование кристалликов. Состояние такой переохлаждённой жидкости является метастабильным. Достаточно пылинке попасть в эту жидкость, чтобы эта жидкость распалась на жидкость и кристаллы, находящиеся при равновесной температуре.

Следует отметить, что состояние переохлаждённой жидкости весьма характерно для реальной атмосферы – при достаточно низких температурах наблюдаются облака капельного строения, ведь основная часть взвешенных в воздухе частиц находится в самых нижних слоях атмосферы [6].

В некоторых случаях при больших переохлаждениях подвижность молекул жидкости оказывается столь незначительной, что метастабильное состояние может сохраняться очень долго. Жидкость в таких случаях обладает весьма малой текучестью и представляет собой аморфное твёрдое тело (стекло, битум, смолы).

Процесс кристаллизации сопровождается выделением такого же количества тепла, которое поглощается кристаллическим телом при его плавлении.

6.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Мы выяснили, что любые две фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определённом давлении, величина которого зависит от температуры. Получим общий вид этой зависимости, воспользовавшись понятием энтропии.

Рассмотрим цикл Карно для двухфазной системы, т.е. системы, в которой находятся в равновесии две фазы данного вещества.

Предположим, что температура нагревателя и холодильника отличаются на очень малую величину ΔT . На рис. 6.5 точки 1 и 2 – крайние точки горизонтального участка изотермы Ван-дер-Ваальса с температурой T .

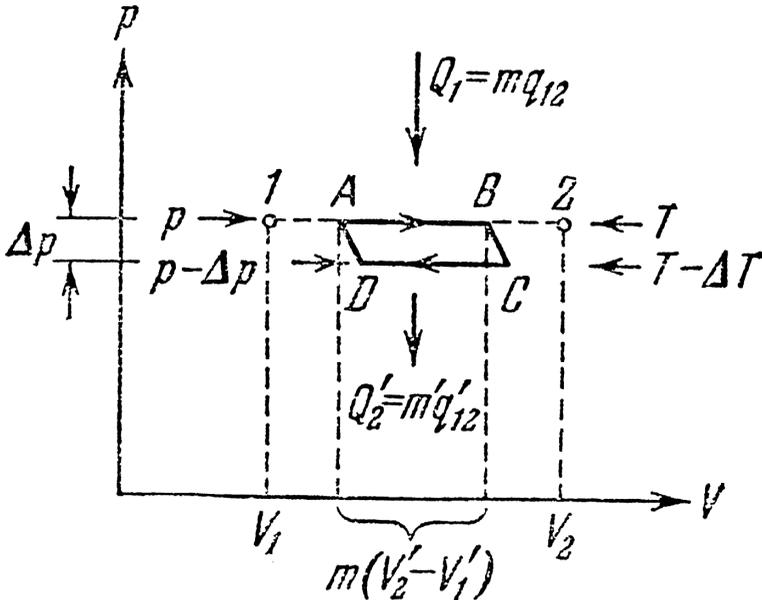


Рис. 6.5. Цикл Карно для двухфазной системы на диаграмме (P, V)

Точки 1 и 2 – точки однофазного состояния, а между ними все состояния являются двухфазными, отличающимися между собой распределением массы вещества от 1 до 2 фазами. В направлении изотермы от A до B происходит фазовое превращение какой-то массы m .

Приращение объема вещества в этом случае составляет:

$$\Delta V = m (V_2' - V_1'). \quad (6.2)$$

В (6.2) V_1' и V_2' – удельные объемы вещества первой и второй фаз; Q_1 ($Q_1 = mq_{1,2}$) – количество тепла, переданное от нагревателя;

$q_{1,2}$ – удельная теплота фазового перехода, поглощаемая (выделяемая) при фазовом переходе из состояния 1 в состояние 2 при температуре T .

Последняя величина может быть удельной теплотой испарения или удельной теплотой конденсации, или удельной теплотой какого-либо иного фазового перехода.

В направлении от C до D наблюдается изотермический процесс, в ходе которого претерпевает фазовое превращение масса вещества m' . Эта масса несколько отличается от m , так как некоторая другая масса вещества претерпевает фазовое превращение в ходе адиабатических процессов.

Q_2' – количество тепла, отданного холодильнику ($Q_2' = mq'_{1,2}$); $q_{1,2}'$ – теплота перехода из первой во вторую фазу при значении температуре ($T - \Delta T$).

Рассмотрим изменение энтропии на различных участках цикла (рис. 6.5):

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_1 = \frac{Q_1}{T}; \quad (6.3)$$

$$\Delta S_{CD} = \Delta S_2 = -\frac{Q_2'}{T - \Delta T}, \quad (6.4)$$

знак минус показывает, что тепло отдаётся;

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{AD} = 0, \quad (6.5)$$

так как $\Delta Q = 0$ для адиабатических процессов.

Полное приращение энтропии за весь цикл равно нулю ($\Delta S = 0$), так как энтропия – функция состояния:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q_2'}{T - \Delta T} = 0, \quad (6.6)$$

поэтому

$$(Q_1 - Q_2')T = Q_1\Delta T. \quad (6.7)$$

В (6.7) выражение $(Q_1 - Q_2')$ – работа, совершённая за цикл, равная площади цикла:

$$Q_1 - Q_2' \approx m(V_2' - V_1')\Delta P. \quad (6.8)$$

Правая часть (6.8) записана как площадь параллелограмма, которая, равна произведению основания на высоту. Основание параллелограмма (рис. 6.5) соответствует значению, равному, согласно (6.2), $m(V_2' - V_1')$, а высота параллелограмма – ΔP . Если ΔP и ΔT стремятся к нулю, то соотношение (6.8) превращается в строгое равенство. В таком случае (6.7) будет иметь вид:

$$m(V_2' - V_1')T\Delta P \approx mq_{1,2}\Delta T \quad (6.9)$$

или

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta T} \approx \frac{q_{1,2}}{T(V_2' - V_1')}. \quad (6.10)$$

Совершив предельный переход при ΔT , стремящейся к нулю, придём к строгому равенству:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{1,2}}{T(V_2' - V_1')}. \quad (6.11)$$

(6.11) – уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Оно связывает производную от равновесного давления по температуре с теплотой перехода, температурой и разностью удельных объёмов фаз, находящихся в равновесии. Знак производной $\frac{dP}{dT}$ зависит от того, каким изменением объёма (возрастанием или убыванием) сопровождается переход, происходящий при поглощении тепла.

При испарении жидкости или твёрдого тела объём всегда возрастает, поэтому $\frac{dP}{dT} > 0$, при плавлении обычно $\frac{dP}{dT} > 0$, но у

некоторых веществ, например, у воды $\frac{dP}{dT} < 0$, поскольку объём жидкой фазы воды меньше объёма её твёрдой фазы ($V_2' < V_1'$), т.е. увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Так, например, подвергнув лёд сильному сжатию, можно, не повышая температуры выше 0°C , вызвать его плавление (рис. 6.6).

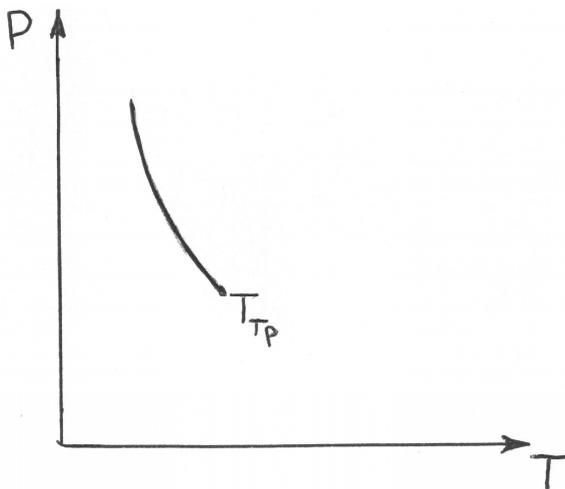


Рис. 6.6. Плавление льда при сильном сжатии без повышения температуры выше 0°C

6.3. Тройная точка. Диаграмма состояния

Если построить кривые равновесия двух фаз одного и того же вещества (кривые испарения, плавления и сублимации) на одной и той же диаграмме состояний (P, T), то все они пересекутся в одной точке, называемой тройной точкой. Тройная точка определяет условия, при которых одновременно все три фазы вещества могут находиться в равновесии.

В зависимости от соотношения между удельными объёмами твёрдой и жидкой фаз кривая плавления идёт так, как показано на рис. 6.7 ($\frac{dP}{dT} > 0$), либо так, как показано на рис. 6.8 ($\frac{dP}{dT} < 0$).

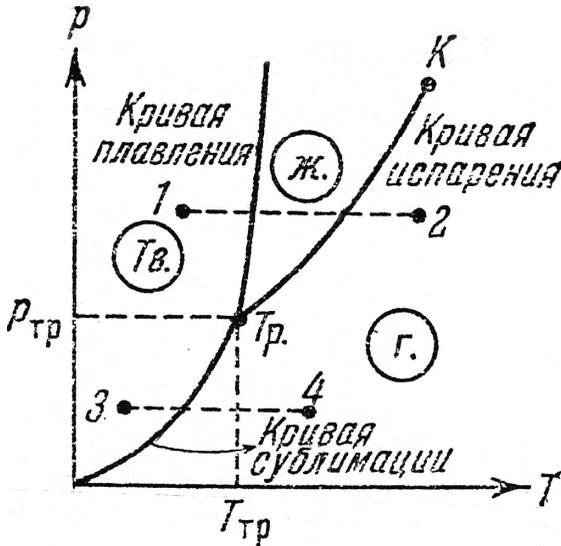


Рис. 6.7. Кривая плавления при $\frac{dP}{dT} > 0$ на диаграмме состояния

Кривые испарения, плавления и сублимации разбивают координатную плоскость на три области состояния вещества: твёрдую, жидкую и газообразную (рис. 6.7 и 6.8).

Любая точка в одной из этих областей изображает соответственное однофазное состояние вещества. Любая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, изображает состояние равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка, как указывалось выше, изображает состояние равновесия всех трёх фаз.

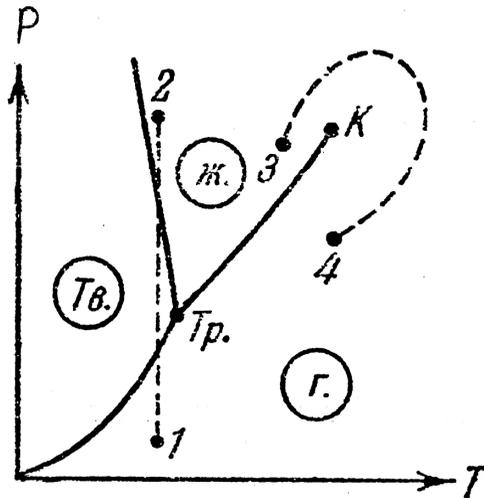


Рис. 6.8. Кривая плавления при $\frac{dP}{dT} < 0$ на диаграмме состояния

Таким образом, каждая точка на диаграмме изображает определённое равновесное состояние вещества, поэтому её называют диаграммой состояний.

Диаграмма состояний для каждого конкретного вещества строится на основе экспериментальных данных.

Зная диаграмму состояний, можно предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях (при разных значениях P и T), а также, какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах. Приведём примеры.

1) на рис. 6.7 переход из состояния 1 в состояние 2 изображён как изобарический процесс, в котором вещество последовательно пройдёт следующие состояния: кристаллы – жидкость – газ;

2) на том же рис. 6.7 переход из состояния 3 в состояние 4 изображён как изобарическое нагревание, но с другой последовательностью состояний вещества: кристаллы – газ, т.е. кристаллы

непосредственно превращаются в газ, минуя жидкую фазу. Заметим, что именно такой фазовый переход имеет место при образовании инея и в некоторых других случаях в ходе процессов в атмосфере.

Из анализа диаграммы состояний следует, что жидкая фаза может существовать в равновесном состоянии только при давлениях, не меньших, чем давление в тройной точке. При давлениях, меньших этого значения ($P_{\text{тр}}$), наблюдаются только переохлаждённые жидкости. Сказанное подтверждает наличие переохлаждённых облаков или значительной части переохлаждённых жидкокапельных облаков в атмосфере при достаточно низких температурах, что связано с быстрым падением атмосферного давления с высотой.

У большинства веществ тройная точка лежит значительно ниже атмосферного давления, вследствие чего переход этих веществ из твёрдого состояния в газообразное осуществляется через промежуточную жидкую фазу. Приведём пример:

для тройной точки воды $P_{\text{тр}} = 4,58$ мм рт. ст., $t_{\text{тр}} = 0,0075^\circ\text{C}$,

для тройной точки углекислоты $P_{\text{тр}} = 5,11$ атм., $t_{\text{тр}} = -56,6^\circ\text{C}$.

Понятно, что при значениях атмосферного давления углекислота, в отличие от воды, может существовать только в твёрдом и газообразном состояниях. Иными словами, твёрдая углекислота (сухой лёд) непосредственно превращается в газ. Температура сублимации углекислоты при атмосферном давлении равна значению -78°C .

Если удельный объём кристаллов больше удельного объёма жидкой фазы, то поведение вещества при некоторых процессах

может оказаться весьма своеобразным, при этом $\frac{dP}{dT} < 0$. Пример:

1) в ходе процесса изотермического сжатия при температурах ниже тройной точки (на рис. 6.8 – переход из состояния 1 в состояние 2) вещество проходит следующую последовательность состояний: газ – кристаллы – жидкость;

2) на рис. 6.8 кривая испарения заканчивается в критической точке K , поэтому возможен переход из области жидкого состояния в область газового состояния, совершаемый в «обход» критической точки, т.е. без пересечения кривой испарения (процесс перехода из состояния 3 в состояние 4); в этом случае переход из жидкого состояния в газообразное совершается непрерывно через последовательность однофазных состояний.

Непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное состояние в приведённом примере возможен потому, что различие между ними носит скорее количественный, чем качественный характер.

Важно отметить, что непрерывный переход из кристаллического состояния в состояние жидкое или газообразное невозможен, так как характерной чертой кристаллического состояния является анизотропия. Переход из состояния, обладающего анизотропией, в состояние, анизотропией не обладающего, не может происходить непрерывно. Это связано с тем, что анизотропия либо есть, либо её нет. Именно по этой причине кривые сублимации и плавления не могут заканчиваться в критической точке. Кривая сублимации идёт в точку $P = 0$ и $T = 0$, а кривая плавления уходит в бесконечность.

6.4. Роль фазовых превращений в процессах атмосферы

В атмосфере фазовые превращения играют исключительно важную роль. В атмосфере постоянно происходят фазовые переходы воды, формирующие круговорот воды в природе. В атмосферу испаряется вода с поверхности водоёмов, увлажнённых почв и растений. В атмосфере при достижении состояния насыщения водяных паров могут произойти фазовые переходы, что при благоприятных условиях приведёт к формированию облаков или туманов.

Не все облака связаны с выпадением осадков. Это во многом зависит от микрофизического строения облаков. Осадки в большинстве случаев связаны с облаками смешанного строения, т.е. с теми, которые имеют в своей системе и капли, и кристаллы.

Кроме того, что такие облака являются наиболее мощными (протяжёнными по вертикали), они по сравнению с другими облаками имеют ещё и дополнительный механизм укрупнения облачных частиц, который называют процессом «перегонки воды с капель на кристаллы». Указанный процесс позволяет кристаллам за счёт капель вырасти до того размера, при котором облачная частица преодолеет силы сопротивления воздуха, выпадет из воздуха и, не очень заметно меняя свои размеры, достигнет подстилающей поверхности.

Процесс перегонки воды с капли на кристалл обусловлен различием в значениях упругости насыщения (давления водяного пара в состоянии насыщения) над водой и льдом. Действительно, испарение с поверхности льда происходит с меньшей скоростью, чем с поверхности воды, поэтому и количество молекул водяного пара над водой меньше, чем над поверхностью льда. В результате при прочих равных условиях, в том числе при одних и тех же температурах, давление водяного пара над кристаллом облака может оказаться уже равным значению насыщения, а над каплей – давления насыщения ещё не достигнет. В одном и том же облаке кристаллы могут оказаться в пересыщенном воздухе, а капли – в ненасыщенном, хотя капли с кристаллами находятся в непосредственной близости. Что будет делать капля в ненасыщенном воздухе? Испарять со своей поверхности. Что будет делать кристалл в пересыщенном водяными парами воздухе? Сублимировать на свою поверхность лишний для его температуры и фазового состояния водяной пар. В конечном итоге капли будут уменьшаться, кристаллы – увеличиваться в размерах. Наконец, кристаллы увеличатся настолько, что выпадут из облака, представляя собой атмосферные осадки. Если осадки достигли подстилающей поверхности,

питая водоёмы, увлажняя почву и растительность, следовательно, они замкнули круговорот воды в природе.

В атмосфере переохлаждённое состояние воды – явление обычное, а фазовое состояние из всех газов, составляющих атмосферу, изменяет только водяной пар, поэтому кривая испарения на диаграммах состояния для атмосферы продолжается и при отрицательных температурах (рис. 6.9).

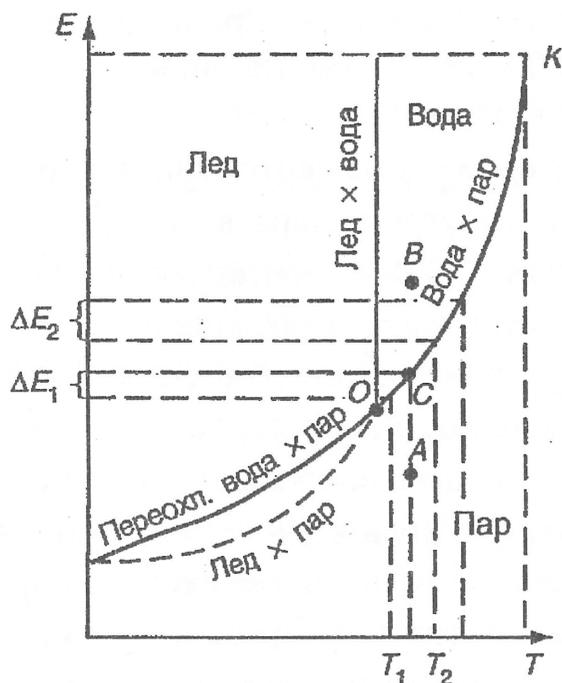


Рис. 6.9. Зависимость упругости насыщения водяного пара от температуры и фазового состояния испаряющей поверхности

Вместо давления на оси ординат – упругость насыщения (E), т.е. давление водяного пара, ведь другие газы в атмосфере своё фазовое состояние не меняют.

Обратим внимание на то, что при отрицательных температурах, т.е. более низких, чем температура тройной точки, возможно и твёрдое состояние воды, и переохлаждённое жидкое её состояние. При этом кривая сублимации идёт ниже кривой испарения, т.е. над поверхностью льда давление ниже, чем над поверхностью воды, о чём речь шла выше.

Возвращаясь к вопросу о формировании и выпадении осадков из облака, заметим, что в кристаллическом и тем более жидко-капельном облаке облачной частице вырасти труднее, чем в облаке смешанного строения. В жидко-капельном облаке для роста капли требуется больше молекул водяного пара, чтобы было достигнуто состояние насыщения над этими каплями, чем в случае кристаллического облака. Более того, при ослаблении или даже прекращении восходящих движений, поставляющих облаку водяной пар от подстилающей поверхности (тем более при смене восходящих движений на нисходящие), раньше будет разрушаться жидко-капельное облако. При тех же условиях кристаллическое облако будет разрушаться медленнее и позднее.

Если же облако имеет смешанное строение, то раньше будет разрушаться его нижняя капельная часть. Верхняя смешанная и тем более кристаллическая часть может ещё существовать. Так, например, при разрушении кучево-дождевого облака разрушается его нижняя часть, затем постепенно основная часть облака, а его наковальня, имеющая кристаллическое строение, сохраняется иногда продолжительное время. Тогда рассматриваемое облако классифицируется уже как другое облако, название которого в переводе с латинского звучит как «перистое, произошедшее от наковальни».

Вспомним теперь и то, что все фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением большого количества тепла. Таким образом, водяной пар определяет не только режим влажности атмосферы, но и её тепловой режим.

С фазовыми переходами, кроме облаков, связаны многие атмосферные явления – роса, иней, изморозь, гололёд, туман, дымка и другие.

Так, например, роса образуется в процессе фазового перехода пар – вода (конденсация), иней – при фазовом переходе пар – лёд (сублимация). Скрытое тепло конденсации, выделяющееся при обильной росе, может спасти от заморозков на почве.

Интересно, что большинство осадков формируется и выпадает в твёрдом виде, т.е. в виде кристаллов, а каплями становится в процессе фазового перехода – таяния при движении по пути к подстилающей поверхности. Бывает и иной процесс, правда, значительно реже – выпадающие капли дождя замерзают, образуя ледяной дождь. В этом случае наблюдается фазовый переход вода – лёд, т.е. кристаллизация.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Большанина М.А.* Первый и второй законы термодинамики : методическое пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1970. 139 с.
2. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Общий курс физики. Молекулярная физика. М. : Физматлитература, 1963. 500 с.
3. *Матвеев Л.Т.* Физика атмосферы. СПб. : Гидрометеоиздат, 2000. 778 с.
4. *Ноздрёв В.Ф., Сенкевич А.А.* Курс статистической физики. М. : Высшая школа, 1965. 288 с.
5. *Путилов К.А.* Курс физики. М. : Физматгиз, 1959. Т. 1. 560 с.
6. *Рыбакова Ж.В.* Физическая метеорология (отдельные разделы) : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2013. 363 с.
7. *Рыбакова Ж.В.* Облака: учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2014. 176 с. + 66 вкл.
8. *Савельев И.В.* Общий курс физики. СПб. : Лань, 2008. Т. 1. 350 с.
9. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. М. : Физматлит, 2010. Т. 1. 560 с.
10. *Телеснин Р.В.* Молекулярная физика. М. : Высшая школа, 1973. 360 с.
11. *Фриш С.Э., Тиморева А.В.* Курс общей физики. СПб. : Лань, 2009. 470 с.
12. *Хромов С.П., Мамонтова Л.И.* Метеорологический словарь. Л. : Гидрометеоиздат, 1974. 568 с.

Перечень приведённых рисунков

- Рис. 1.1. Составляющие скорости движения молекулы.
- Рис. 1.2. Молекулы, попадающие при своём движении за единицу времени на площадку ΔS , являющуюся основанием цилиндра.
- Рис. 1.3. К вычислению давления газа на площадку ΔS , перпендикулярную оси x .
- Рис. 1.4. Зависимость давления газа (P) от его объёма (V) при постоянной температуре.
- Рис. 1.5. Графическое представление закона Бойля – Мариотта.
- Рис. 1.6. Изобарический процесс.
- Рис. 1.7. График изобары – прямая, исходящая из начала координат. Графическое представление закона Гей – Люссака – Шарля.
- Рис. 1.8. Зависимость давления (P) газа от температуры (T) при постоянном объёме изображается прямой – изохорой.
- Рис. 1.9. Иллюстрация изохорического процесса.
- Рис. 1.10. К расчёту давления столба воздуха с единичным основанием и высотой dh .
- Рис. 1.11. Кривые зависимости атмосферного давления от высоты в изотермической атмосфере.
- Рис. 1.12. График непрерывной функции распределения вероятностей.
- Рис. 1.13. Пространство скоростей: скорости, составляющие которых (v_x, v_y, v_z) ограничены интервалами $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$, изображаются векторами, концы которых лежат в объёме $\Delta w = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$.
- Рис. 1.14. Скорости, численные значения которых ограничены данным интервалом, изображаются векторами, концы которых лежат внутри шарового слоя.
- Рис. 1.15. График функции $\phi(v_x)$, совпадающий с гауссовой кривой распределения случайной величины.
- Рис. 1.16. График функции $f(v)$, представленной выражением (1.101).
- Рис. 1.17. Наиболее вероятная (v_e), средняя арифметическая (\bar{v}) и средняя квадратичная ($\sqrt{\bar{v^2}}$) скорости молекул на кривой распределения скоростей Максвелла.

Рис. 1.18. Зависимость вида кривой распределения Максвелла по модулю скорости с изменением температуры.

Рис. 1.19. Молекула задевает на своём пути другие молекулы – те, центры которых лежат на расстоянии, не большем $2r$ от прямой, вдоль которой она движется.

Рис. 1.20. Взаимодействие движущейся молекулы с другими молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом $2r$ и длиной, равной средней скорости молекул.

Рис. 1.21. Перенос количества теплоты в газе.

Рис. 1.22. Вязкость газов (к вычислению коэффициента вязкости).

Рис. 1.23. Диффузия в газе (самодиффузия).

Рис. 2.1. Равновесное состояние системы на координатной плоскости.

Рис. 2.2. Перемещение поршня при нагревании и расширении газа.

Рис. 2.3. Зависимость работы от формы пути.

Рис. 2.4. Зависимость давления от объёма при изотермическом процессе.

Рис. 2.5. Изменение давления при адиабатическом и изотермическом процессах.

Рис. 2.6. При адиабатическом процессе совершается меньшая работа, чем при изотермическом процессе.

Рис. 2.7. В нижнюю часть сосуда, заполненного воздухом, вводится молекула другого газа.

Рис. 2.8. Положительная работа машины – работа расширения (MCM) больше работы, затраченной на сжатие (NDM).

Рис. 2.9. Диаграмма параметров обратимого цикла Карно.

Рис. 2.10. Обратимый цикл ($1 - a - 2 - b - 1$).

Рис. 2.11. Часть цикла обратима ($1 - a - 2$).

Рис. 2.12. К рассмотрению термодинамической вероятности. В сосуде одна молекула.

Рис. 2.13. К рассмотрению термодинамической вероятности. В сосуде две молекулы.

Рис. 2.14. К рассмотрению термодинамической вероятности. В сосуде четыре молекулы.

Рис. 3.1. Зависимость потенциальных энергий E_{p_1} и E_{p_2} , соответствующих силам притяжения (f_1) и отталкивания (f_2) от расстояния (r) между молекулами.

Рис. 3.2. Суммарная сила взаимодействия молекул на участке кривой $E_p(r)$: CD (при больших r) является силой притяжения, а на участке DA (при малых r) – силой отталкивания.

Рис. 3.3. Изотерма Ван-дер-Ваальса.

Рис. 3.4. Изотерма Ван-дер-Ваальса и опытная изотерма.

Рис. 3.5. Получение пересыщенного пара: пересыщенный пар подвергается резкому расширению.

Рис. 3.6. Изотермы для нескольких значений температуры. Критическая точка K .

Рис. 3.7. Температурный ход плотности жидкости и насыщенного пара. Критическое состояние (в критической точке K).

Рис. 3.8. На диаграмме (P, V): область однофазных жидких состояний (ж), область двухфазных состояний (ж–г) и области однородных газообразных состояний вещества (г, п).

Рис. 4.1. На кривых Ван-дер-Ваальса участки, имеющие очень большую крутизну, соответствуют жидкому состоянию.

Рис. 4.2. Проволочная рамка в мыльном растворе – к определению значения коэффициента поверхностного натяжения жидкости.

Рис. 4.3. Давление, испытываемое поверхностями жидкости различных форм.

Рис. 4.4. К вычислению добавочного давления для сферической поверхности жидкости.

Рис. 4.5. Нормальные сечения искривлённой поверхности.

Рис. 4.6. Элемент контура, по которому граничат три среды вещества – твёрдое, жидкое и газообразное.

Рис. 4.7. Три вещества граничат друг с другом – вид сверху.

Рис. 4.8. Случай полного смачивания – жидкость растекается по поверхности твёрдого тела.

Рис. 4.9. Случай полного несмачивания – жидкость отделяется от твёрдой поверхности.

Рис. 4.10. Частичное смачивание.

Рис. 4.11. Частичное несмачивание.

Рис. 4.12. Вода не смачивает решето.

Рис. 4.13. Жидкость смачивает стенки капилляра.

Рис. 4.14. Жидкость не смачивает стенки капилляра.

Рис. 5.1. Кривые хода температуры со временем при плавлении кристаллического твёрдого тела (A) и аморфного твёрдого тела (B).

Рис. 5.2. Кубическая решётка каменной соли (NaCl).

Рис. 5.3. Пространственная решётка алмаза.

Рис. 5.4. Зависимость потенциальной энергии (E_p) кристаллической ионной решётки от расстояния (r) между ионами.

Рис. 5.5. Деформация сдвига.

Рис. 5.6. Зависимость теплоёмкости твёрдых тел от температуры.

Рис. 6.1. Кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры заканчивается в критической точке $K_{кр}$.

Рис. 6.2. Кривая сублимации заканчивается в тройной точке.

Рис. 6.3. Кривые нагревания кристаллического тела (сплошная линия) и аморфного тела (пунктирная линия).

Рис. 6.4. Кривая плавления.

Рис. 6.5. Цикл Карно для двухфазной системы на диаграмме (P, V).

Рис. 6.6. Плавление льда при сильном сжатии без повышения температуры выше 0°C .

Рис. 6.7. Кривая плавления при $\frac{dP}{dT} > 0$ на диаграмме состояния.

Рис. 6.8. Кривая плавления при $\frac{dP}{dT} < 0$ на диаграмме состояния.

Рис. 6.9. Зависимость упругости насыщения водяного пара от температуры и фазового состояния испаряющей поверхности.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Молекулярная физика	3
1.1. Основы молекулярно-кинетической теории	3
1.1.1. Давление газа	7
1.1.2. Температура газа	14
1.1.3. Уравнение состояния идеального газа	17
1.1.4. Законы идеальных газов	20
1.2. Распределение газовых молекул с высотой	27
1.2.1. Барометрическая формула	27
1.2.2. Распределение Больцмана	32
1.3. Некоторые вопросы теории вероятности	33
1.3.1. Понятие случайных событий (случайных величин). Функция распределения вероятности	33
1.3.2. Распределение молекул газа по скоростям (распределение Максвелла)	37
1.4. Явления переноса	47
1.4.1. Длина свободного пробега молекул	49
1.4.2. Теплопроводность газов	52
1.4.3. Внутреннее трение (вязкость) газов	56
1.4.4. Диффузия газов	59
1.4.5. Уравнение переноса	61
1.4.6. Явления переноса в атмосфере и гидросфере	62
Глава 2. Термодинамика	66
2.1. Основные понятия	66
2.2. Первое начало термодинамики	70
2.3. Работа и количество теплоты при различных условиях	71
2.4. Внутренняя энергия и теплоёмкость идеального газа	76
2.5. Адиабатический процесс	81
2.6. Обратимые и необратимые процессы	86
2.6.1. Необратимость и вероятность	87
2.6.2. Круговые процессы. Циклы тепловых машин	89
2.6.3. Цикл Карно	94

2.6.4. Энтропия	99
2.6.5. Термодинамическая вероятность	104
2.6.6. Связь между термодинамической вероятностью и температурой	110
2.6.7. Идея о тепловой смерти Вселенной и её критика	111
2.7. Термодинамика атмосферы	114
Глава 3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	118
3.1. Силы взаимодействия между молекулами	119
3.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	121
3.3. Изотермы Ван-дер-Ваальса	124
3.4. Критическое состояние	129
Глава 4. Свойства жидкостей	133
4.1. Поверхностное натяжение	135
4.2. Давление под изогнутой поверхностью жидкости	140
4.3. Явления на границе жидкости и твёрдого тела	141
4.4. Капиллярные явления	149
4.5. Свойства воды	150
Глава 5. Свойства твёрдых тел	154
5.1. Типы твёрдых тел	154
5.2. Деформация твёрдых тел	160
5.3. Расширение твёрдых тел	163
5.4. Теплоёмкость твёрдых тел	166
5.5. Кристаллы льда	167
Глава 6. Фазовые равновесия и превращения	170
6.1. Виды фазовых переходов	171
6.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	176
6.3. Тройная точка. Диаграмма состояния	180
6.4. Роль фазовых превращений в процессах атмосферы	184
Литература	189
Приложение	190

Учебное издание

РЫБАКОВА Жанна Вениаминовна

БЛИНКОВА Вера Георгиевна

**ОБЩАЯ ФИЗИКА
И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ МЕТЕОРОЛОГИИ**

Часть 2. Молекулярная физика. Термодинамика

Учебное пособие

Издание подготовлено в авторской редакции

Оригинал-макет А.И. Лелююр

Подписано к печати 14.04.2017 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 11,3.

Тираж 50 экз. Заказ № 2251.

Отпечатано на оборудовании

Издательского Дома

Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел. 8+(382-2)–53-15-28

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-606-7



9 785946 216067