

**Министерство образования и науки
Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

Новомосковский институт (филиал)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Конспект лекций для бакалавров

**Новомосковск
2015**

УДК 536
ББК 22.3
М 75

Рецензент:

кандидат технических наук, доцент Макрушин В.В.
(НИ (филиал) ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Составители: Подольский В.А., Логачева В.М., Резвов Ю.Г., Сивкова О.Д.
М 75 Молекулярная физика. Конспект лекций для бакалавров/ ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, 2015.- 52с.

Конспект лекций написан в соответствии с лекционным курсом дисциплины «Физика» НИ РХТУ и содержит краткое изложение следующих разделов молекулярной физики: молекулярно-кинетическая теория, статистическая физика, термодинамика, явления переноса. Данное издание предназначено для самостоятельной работы студентов технических специальностей.

Ил. 25. Библиогр.: 6 назв.

УДК 536
ББК 22.3

©ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
Новомосковский институт (филиал), 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное издание «Молекулярная физика. Конспект лекций для бакалавров» написано в соответствии с рабочей программой по физике для студентов технических вузов, составленной согласно ФГОС ВО-3+. Необходимость выпуска данного пособия вызвано вводом нового стандарта обучения и единого государственного экзамена в школе, что существенно изменило уровень подготовки абитуриентов по физике. Современная система оценки знаний основана на компетентностном подходе, одной из важных составляющих которого является текущая оценка знаний студентов. Все это вызвало потребность в подготовке учебного пособия уменьшенного объема благодаря краткости изложения и тщательного отбора изучаемого материала.

В предлагаемом конспекте лекций рассмотрены основные понятия и законы классической статистики, термодинамики и явления переноса. Большое внимание уделено применению законов термодинамики к различным процессам и циклам.

Данное издание предназначено для подготовки студентов дневного отделения к лабораторным и практическим занятиям по теме «Молекулярная физика» в первом семестре. Представленные в пособии материалы могут также быть использованы для подготовки к коллоквиуму и экзамену по физике, при решении контрольных работ студентами-заочниками.

Для улучшения усвоения изучаемого материала все основные понятия, определения и законы молекулярной физики в пособии четко выделены отдельным шрифтом. Формулы, определяющие физические величины и устанавливающие связь между ними, а также выражающие основные законы, обведены рамками. Большое количество рисунков, подробные пояснения математических выводов, разъяснение физического смысла понятий и законов будет способствовать их лучшему пониманию.

Авторы надеются, что данное учебное издание будет ценным вспомогательным материалом наряду с традиционными учебниками и поможет студентам успешно усвоить раздел «Молекулярная физика».

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика изучает физические свойства тел на основе рассмотрения их молекулярного строения.

Давно доказано, что все тела состоят из атомов и молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении. Теория строения вещества, базирующаяся на этих представлениях, называется молекулярно-кинетической. Ее основы были заложены в XVIII веке М.В. Ломоносовым. Он сформулировал исходные положения этой теории и применил их к объяснению различных явлений, в частности доказал справедливость закона Бойля-Мариотта. Ломоносов считал, что тела состоят из «корпускул», содержащих некоторое количество «элементов». Спустя столетие выяснилось, что под этими терминами следует понимать молекулы и атомы.

Во второй половине XIX века работами многих выдающихся ученых молекулярно-кинетическая теория получила всестороннее развитие и применение во многих областях физики и химии. Экспериментальной проверкой правильности данной теории явилось объяснение на ее основе броуновского движения, процессов диффузии, теплопроводности и других явлений.

Задачи современной молекулярной физики решаются методами статистической физики, термодинамики и физической кинетики, они связаны с изучением движения и взаимодействия частиц, составляющих физические тела. В ней рассматриваются: строение вещества и его изменение под влиянием внешних факторов (давления, температуры, электромагнитного поля), явления переноса (диффузия, теплопроводность, вязкость), фазовое равновесие и процессы фазовых переходов (кристаллизация, плавление, испарение, конденсация), критическое состояние вещества, поверхностные явления на границах раздела фаз.

Развитие молекулярной физики привело к выделению из неё самостоятельных разделов: статистической физики, физической кинетики, физики твердого тела, физической химии, молекулярной биологии. На основе общих теоретических представлений молекулярной физики получили развитие физика металлов, физика полимеров, физика плазмы, кристаллофизика, физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений, теория массопереноса и теплопереноса, физико-химическая механика. При всем различии объектов и методов исследования здесь сохраняется, однако, главная идея: молекулярная физика — описание макроскопических свойств вещества на основе микроскопической (молекулярной) картины его строения.

1 МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

1.1 Молекулярно-кинетические представления. Статический и термодинамический методы. Состояние системы. Обратимые и необратимые процессы

Молекулярная физика – раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из **молекулярно-кинетических представлений**. Согласно этим представлениям все тела (твердые, жидкие или газообразные) состоят из мельчайших обособленных частиц – молекул, находящихся в непрерывном хаотическом (беспорядочном) движении и взаимодействующих между собой. Правильность данных представлений доказывают следующие явления: броуновское движение, диффузия, сжимаемость газов и др.

В макроскопических телах (т.е. телах, состоящих из очень большого числа молекул) возникают качественно новые закономерности, называемые статистическими. Такие закономерности не выполняются для систем с малым числом частиц. Поэтому при рассмотрении движения молекул в макроскопических телах нельзя применять законы классической механики. Для описания процессов в таких телах используют два метода – статистический и термодинамический. **Статистический метод** рассматривает наблюдаемые свойства тел (например, такие как давление и температура) как суммарный результат действия всех молекул тела. **Термодинамический метод** использует для описания свойств тел небольшое число фундаментальных законов (называемых началами термодинамики), не вдаваясь в микроскопическую природу тел. Оба метода взаимно дополняют друг друга, образуя единое целое.

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и внешней средой. **Параметрами состояния** называются физические величины, характеризующие состояние системы в целом. Так состояние газа в сосуде обычно задается такими параметрами состояния, как температура T , давление p и объем V .

Данная система может находиться в различных состояниях, различающихся температурой, давлением и т.п. Состояние системы называется **равновесным**, если все параметры состояния во всех частях системы имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени. **Неравновесным** называется состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход связан с нарушением равновесного состояния системы. Следовательно, при протекании процесса система проходит через ряд неравновесных состояний.

Пример. Пусть в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, закрытом поршнем, находится в равновесном состоянии газ. Вдвинем резко на небольшое расстояние поршень. При этом газ будет сжиматься, повысится давление вблизи поршня - равновесие будет нарушено. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного значения, соответствующего данному объему газа. В пределе при бесконечно медленном сжатии давление газа будет иметь в каждый момент времени определенное значение. Следовательно, состояние газа все время будет равновесным, так что бесконечно медленный процесс окажется состоящим из последовательности равновесных состояний. Такой процесс называется **равновесным**.

Если нет изменений в окружающей среде, то при изменении направления равновесного процесса (замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называются так же **обратимыми**. Процесс, состоящий из последовательности неравновесных состояний, называется **неравновесным** или **необратимым** процессом.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров (например, p и V), то равновесное состояние системы можно изобразить точкой на координатной плоскости (рис.1.1, точки 1 и 2 изображают равновесные состояния системы), а обратимый процесс - сплошной линией. Неравновесные состояния и процессы так изображать нельзя. Необратимые процессы, протекающие между двумя равновесными состояниями, условно изображают штриховыми линиями (рис. 1.1).

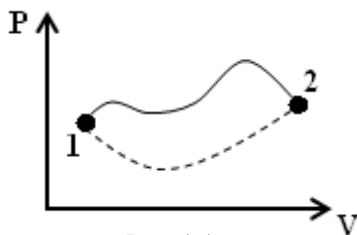


Рис. 1.1

1.2 Масса и размер молекул. Количество вещества

Для характеристики масс атомов и молекул применяются величины, получившие название атомной массы и молекулярной массы. **Относительной атомной массой** A_r химического элемента называется отношение массы атома этого элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C (так обозначается изотоп углерода с массовым числом 12). **Относительной молекулярной массой** M_r вещества называется отношение массы молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома ^{12}C . Как следует из их определения, атомная и молекулярная масса — безразмерные величины. Относительные атомные массы элементов указаны в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Например, для гелия (He) $A_r = 4$. Относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс атомов в данной молекуле: $M_r = \sum A_r$. Например, для воды (H_2O) $M_r = 2 \cdot 1 + 16 = 18$.

Единица массы, равная $1/12$ массы атома ^{12}C , называется **атомной единицей массы** (а.е.м.):

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (1.1)$$

Атомная и молекулярная массы m_0 веществ в а.е.м. численно равны их относительным атомным и молекулярным массам соответственно: $m_0 = A_r$ (а.е.м.) или $m_0 = M_r$ (а.е.м.). Например, молекулярная масса воды $m_0 = 18$ а.е.м. $= 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Как видно из этого примера, массы атомов и молекул очень малы. Для различных веществ они составляют величины порядка $10^{-27} \div 10^{-25} \text{ кг}$. Размеры атомов и молекул также малы, порядка $10^{-11} \div 10^{-10} \text{ м}$.

Количество вещества ν в системе измеряется в молях. **Моль** — это количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу атомов в 12 г углерода ^{12}C . Число частиц, содержащихся в одном моле вещества, называется **постоянной Авогадро**:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad \text{т} \quad (1.2)$$

Массу одного моля вещества называют **молярной массой** M . Молярная масса, выраженная в г/моль, численно равна относительной молекулярной массе. Например, молярная масса воды $M = 18 \text{ г/моль} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ (в СИ масса измеряется в килограммах). В общем случае молярная масса $M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Молярная масса равна произведению постоянной Авогадро на массу m_0 молекулы:

$$\boxed{M = N_A m_0} \quad (1.3)$$

Масса всего вещества m равна произведению числа N молекул данного вещества на массу m_0 одной молекулы:

$$m = N m_0, \quad (1.4)$$

Следовательно, с учетом (1.3) и (1.4), данная масса m вещества содержит количество вещества:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}. \quad (1.5)$$

1.3 Идеальный газ. Давление газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

В молекулярно-кинетической теории (МКТ) часто пользуются моделью идеального газа. Газ можно считать **идеальным**, если он находится при таких условиях, когда:

- 1) собственный объем молекул газа очень мал по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ (атомы и молекулы газа можно принять за материальные точки);
- 2) силы взаимодействия между молекулами газа настолько малы, что ими можно пренебречь (молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга);
- 3) столкновение молекул между собой и со стенками сосуда являются абсолютно упругими.

Реальный газ можно считать идеальным, если давление газа невелико, а температура не очень низкая (при низких температурах газ превращается в жидкость).

Молекулы газа движутся хаотически; все направления их движения равновероятны. Скорости молекул различны по величине. Давление газа обусловлено ударами молекул о стенки сосуда.

Вычислим давление идеального газа. Для облегчения решения этой задачи введем некоторые упрощения: будем считать, что молекулы движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений с одинаковыми по величине скоростями.

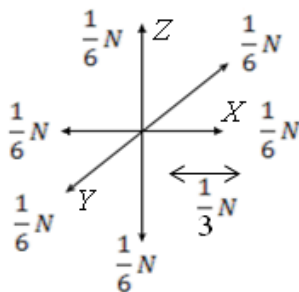


Рис. 1.2

Если газ в сосуде содержит N молекул, то в любой момент времени вдоль каждого из трех направлений будут двигаться $N/3$ молекул, причем половина из них (т.е. $N/6$) движутся вдоль данного направления в одну сторону, а половина в противоположную (рис. 1.2). Это является следствием того, что все направления движения молекул равновероятны.

При упругом ударе о стенку направление скорости молекулы изменяется на противоположное, а модули скорости v и

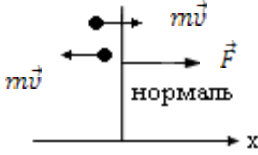


Рис. 1.3

молекулы. Т.е.

$$K_1 = K_2 = N_0 \cdot m v \quad (1.6)$$

Запишем второй закон Ньютона для этих N_0 молекул:

$$\vec{F}_1 = \frac{\Delta \vec{K}}{\Delta t}, \quad (1.7)$$

где $\vec{F}_1$ - сила, действующая на молекулы со стороны стенки, $\Delta \vec{K}$ - приращение импульса N_0 молекул за время Δt . По III закону Ньютона

$$\vec{F} = -\vec{F}_1, \quad (1.8)$$

где $\vec{F}$ - сила, действующая на стенку со стороны молекул. Из равенств (1.7) и (1.8) получаем:

$$\vec{F} = -\frac{\Delta \vec{K}}{\Delta t} = -\frac{\vec{K}_2 - \vec{K}_1}{\Delta t} = \frac{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}{\Delta t}.$$

Перепишем последнее равенство в проекциях на ось x с учетом соотношения (1.6). Тогда проекция силы на ось x :

$$F_x = \frac{K_{1x} - K_{2x}}{\Delta t} = \frac{N_0 m v + N_0 m v}{\Delta t} = \frac{2 N_0 m v}{\Delta t}.$$

Т.к. сила $\vec{F}$ направлена вдоль оси x , то модуль силы

$$F = F_x = \frac{2 N_0 m v}{\Delta t}. \quad (1.9)$$

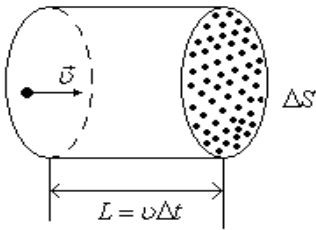


Рис. 1.4

импульса $m v$ не изменяются (рис. 1.3). В дальнейшем импульс будем обозначать буквой K , а давление p .

Пусть за время Δt о стенку сосуда ударились N_0 молекул. Суммарный модуль импульса этих N_0 молекул до удара $K_1 = N_0 \cdot m v$; а после удара $K_2 = N_0 \cdot m v$, где m и v - масса и скорость

Найдем число молекул N_0 , достигших стенки за время Δt . За время Δt до элемента стенки площадью ΔS долетят все молекулы, движущиеся к стенке, заключенные в объеме цилиндра с основанием ΔS и длиной $L = v \Delta t$ (рис. 1.4). Объем этого цилиндра равен $v \Delta t \Delta S$. Число молекул в этом цилиндре $n v \Delta t \Delta S$ (n - объемная концентрация молекул, т.е. число молекул в единице объема). К стенке

движется $\frac{1}{6}$ часть этих молекул, поэтому число молекул ударившихся о стенку за время Δt определяется по формуле:

$$N_0 = \frac{1}{6} n v \Delta t \Delta S . \quad (1.10)$$

Часть этих молекул на своем пути к стенке столкнется с другими молекулами, вследствие чего изменит направление движения и не достигнет площадки ΔS . Однако соударения не нарушают хаотического характера движения молекул: переход некоторого количества молекул из группы, движущейся по направлению к стенке, в группы движущиеся в других направлениях, сопровождается одновременным переходом такого же числа молекул из других групп в группу, движущуюся по направлению к стенке. Поэтому при вычислении количества молекул, долетающих до стенки, соударения молекул друг с другом можно не принимать во внимание.

Равенство (1.9) с учетом формулы (1.10) примет вид:

$$F = \frac{2 \frac{1}{6} n v v \Delta t \Delta S m}{\Delta t} ,$$

$$F = \frac{1}{3} n m v^2 \Delta S . \quad (1.11)$$

В данном случае давление определяется выражением:

$$p = \frac{F}{\Delta S} .$$

Из последнего соотношения и уравнения (1.11) получим

$$p = \frac{n m v^2 \Delta S}{3 \Delta S} = \frac{n m v^2}{3} .$$

Числитель и знаменатель правой части последнего равенства умножим на 2:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m v^2}{2} .$$

Учитывая, что $E = \frac{m v^2}{2}$ представляет собой кинетическую энергию поступательного движения молекулы, последней формуле можно придать следующий вид:

$$p = \frac{2}{3} n E . \quad (1.12)$$

Если учесть, что молекулы имеют самые разные по величине и направлению скорости, то вместо одинаковой для всех молекул энергии E в

(1.12) войдет средняя кинетическая энергия $\langle E \rangle$ поступательного движения молекул:

$$p = \frac{2}{3} n \langle E \rangle. \quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) называется **основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа**. Согласно этому уравнению давление газа равно двум третям кинетической энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема.

1.4 Уравнение состояния идеального газа

Уравнением состояния системы называется соотношение, связывающее параметры состояния этой системы. В простейшем случае равновесное состояние системы определяется значениями трех параметров: давления p , объема V и температуры T (масса системы предполагается известной). Связь между этими параметрами может быть выражена некоторой функцией

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.14)$$

Выражение (1.4) является уравнением состояния данной системы.

Для идеального газа уравнение состояния имеет вид

$$\frac{pV}{T} = B, \quad (1.15)$$

где B – константа пропорциональная массе газа.

Уравнение состояния идеального газа также можно записать в виде:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad PV = \nu RT, \quad (1.16)$$

где p , V , m , M – давление, объем, масса, молярная масса газа; $\nu = \frac{m}{M}$ –

количество вещества; $T = (273 + t^\circ \text{C}) \text{ К}$ – термодинамическая температура; $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ – молярная газовая постоянная. Соотношение (1.16) называют также **уравнением Менделеева-Клапейрона**.

Уравнение состояния идеального газа (1.16) можно представить в виде зависимости давления газа от температуры и объемной концентрации молекул. Подставим в (1.16) количества вещества в виде $\nu = N/N_A$ (см. (1.5)):

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \Rightarrow p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T. \quad (1.17)$$

Отношение $n = \frac{N}{V}$ - есть **объемная концентрация** молекул, (1.18)

т.е. число молекул в единице объема. Обозначим

$$k = \frac{R}{N_A}, \quad (1.19)$$

где k - постоянная Больцмана, численное значение которой найдем из (1.19):

$$k = \frac{8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (1.20)$$

Учитывая соотношения (1.18 и 1.19) из выражения (1.17) получим:

$$p = nkT \quad (1.21)$$

Уравнение (1.21), так же как и (1.15) есть **уравнение состояния идеального газа**.

1.5 Изопроцессы. Закон Авогадро. Закон Дальтона

Получим ряд частных закономерностей, вытекающих из уравнения состояния идеального газа (1.16). В частности это так называемые уравнения изопроцессов - процессов, в которых один из термодинамических параметров не изменяется.

Изотермический процесс протекает при постоянной температуре T и постоянной массе m газа. Если $T = \text{const}$ и $m = \text{const}$, то из выражения (1.16) следует, что **уравнение изотермического процесса** (закон Бойля-Мариотта) имеет вид:

$$pV = \text{const} \quad \text{или} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (1.22)$$

На рис. 1.5 а,б,в показаны графики изотермического процесса в координатах (p, V) , (p, T) , (V, T) соответственно, построенные согласно уравнению (1.22) и условию $T = \text{const}$.

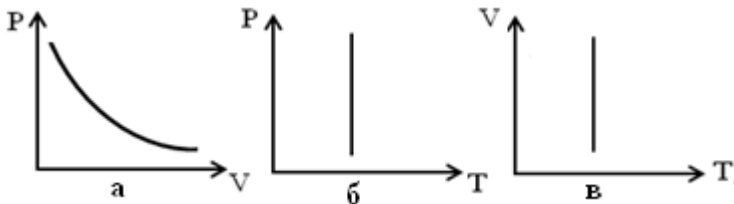


Рис. 1.5

Изобарный процесс протекает при постоянном давлении p и постоянной массе m газа. Если $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$, то из выражения (1.16) сле-

дует, что $\frac{V}{T} = \frac{mR}{pM} = const$, т.е. **уравнение изобарного процесса** (закон Гей-Люссака) имеет вид:

$$\boxed{\frac{V}{T} = const} \text{ или } \boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}. \quad (1.23)$$

На рис. 1.6 а,б,в показаны графики изобарного процесса в координатах (p, V) , (p, T) , (V, T) соответственно, построенные согласно уравнению (1.23) и условию $p=const$.

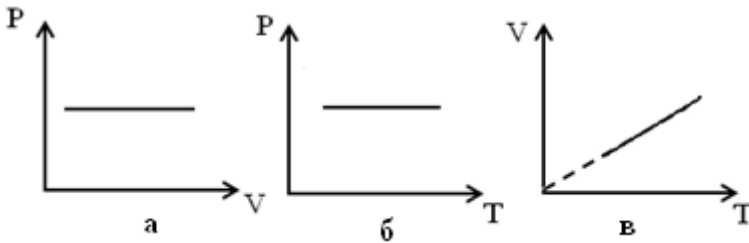


Рис . 1.6

Изохорный процесс протекает при постоянном объеме V и постоянной массе m газа. Если $V=const$ и $m=const$, то из равенства (1.16) следует,

что $\frac{p}{T} = \frac{mR}{VM} = const$, т.е. **уравнение изохорного процесса** (закон Шарля)

имеет вид:

$$\boxed{\frac{p}{T} = const} \text{ или } \boxed{\frac{p_1}{V_1} = \frac{p_2}{V_2}}. \quad (1.24)$$

На рис. 1.7 а,б,в показаны графики изохорного процесса в координатах (p, V) , (p, T) , (V, T) соответственно, построенные согласно уравнению (1.23) и условию $V=const$.

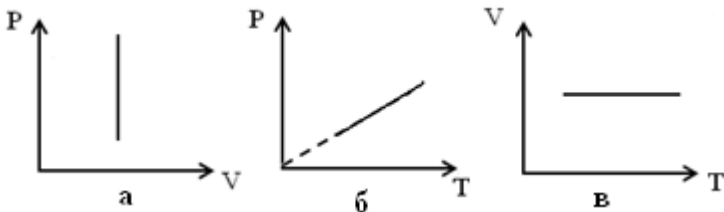


Рис . 1.7

Из уравнения (1.15) при условии $m = const$ вытекает **объединенный газовый закон** (уравнение Клапейрона):

$$\boxed{\frac{pV}{T} = const} \quad \text{или} \quad \boxed{\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}} \quad (1.25)$$

Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона (1.16) для количества вещества $\nu = 1$ моль: $pV_m = RT$. Откуда следует, что объем одного моля

идеального газа $V_m = \frac{RT}{p}$. Из последней формулы вытекает **закон Авогад-**

ро: моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы. В частности, при нормальных условиях, т.е. при $T=273$ К и $p=1,01 \cdot 10^5$ Па объем одного моля любого газа равен $22,4 \cdot 10^{-3}$ м³/моль.

Найдем давление смеси N различных химически невзаимодействующих газов, содержащихся в сосуде объемом V . Концентрация n смеси газов равна сумме концентраций всех N компонентов данной смеси: $n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_N$. Подставим это выражение в уравнение состояния (1.21) $p = nkT$:

$$p = n_1 kT + n_2 kT + \dots + n_i kT + \dots + n_N kT. \quad (1.26)$$

Обозначим $p_1 = n_1 kT$, $p_2 = n_2 kT$, ..., $p_i = n_i kT$, ..., $p_N = n_N kT$

и перепишем (1.26) в виде: $p = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_N$ или

$$\boxed{p = \sum_{i=1}^N p_i}, \quad (1.27)$$

где p_i - парциальное давление i -ого компонента смеси, т.е. давление, которое производил бы этот газ, если бы он один занимал весь объем сосуда при той же температуре. Выражение (1.27) есть математическое выражение **закона Дальтона**: давление смеси газов равно сумме парциальных давлений, входящих в нее газов.

2 ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

2.1 Распределение Максвелла

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в равновесном состоянии. Молекулы газа движутся с различными (от 0 до ∞) скоростями v . Скорость каждой молекулы непрерывно изменяется из-за соударений с другими молекулами, как по величине, так и по направлению.

Пусть N молекул данного газа находятся в сосуде объемом V . Число dN молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, прямо пропорционально общему числу молекул N , ширине интервала dv и зависит от величины скорости v :

$$dN = f(v)Ndv, \quad (2.1)$$

где $f(v)$ - коэффициент пропорциональности, зависящий от v . Этот коэффициент называется функцией распределения молекул газа по скоростям. Из равенства (2.1) получаем, что

$$f(v)dv = \frac{dN}{N}, \quad (2.2)$$

где $\frac{dN}{N}$ - доля молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, или вероятность того, что скорость молекулы лежит в интервале от v до $v+dv$. Следовательно $f(v)dv$ - есть вероятность того, что молекула газа имеет скорость в пределах от v до $v+dv$. Выразим функцию распределения $f(v)$ из (2.2):

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}. \quad (2.3)$$

Таким образом, **функция распределения** представляет собой долю молекул, скорости которых лежат в единичном интервале скоростей.

Проинтегрируем соотношение (2.2) по всему интервалу скоростей от нуля до бесконечности:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^N \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_0^N dN = \frac{1}{N} \cdot N = 1.$$

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

(2.4)

Выражение (2.4) называют **условием нормировки** функции распределения молекул газа по скоростям. Оно означает, что вероятность того, что молекула газа имеет какое-то значение скорости в интервале от 0 до ∞ равна 1.

Применяя методы теории вероятности, Максвелл получил аналитическое выражение для функции распределения $f(v)$ молекул идеального газа по скоростям:

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

(2.5)

где m_0 и v - масса и скорость молекулы, k - постоянная Больцмана, T - термодинамическая температура газа. Выражение (2.5) называется **распределением Максвелла**.

График функции $f(v)$ распределения Максвелла приведен на рисунке 2.1. Площадь под графиком функции $f(v)$ в соответствии с выражением (2.4) равна единице.

Соотношение (2.1) с учетом (2.5) примет вид:

$$dN = N \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv \quad (2.6)$$

Чтобы найти число молекул ΔN , имеющих скорости в интервале от v_1 до v_2 необходимо равенство (2.6) проинтегрировать:

$$\Delta N = N \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{v_1}^{v_2} v^2 \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (2.7)$$

Установленный Максвеллом закон распределения молекул по скоростям (2.5) и все вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии, а число молекул N должно быть достаточно велико.

2.2 Характеристические скорости молекул газа

Наиболее вероятной скоростью $v_{вер}$ называют скорость, для которой число молекул со скоростями в интервале от v до $v+dv$ максимально. Из формулы (2.1) следует, что при неизменном количестве молекул N и фиксированном интервале скоростей ($dv=const$) число молекул dN будет иметь максимальное значение, если функция распределения $f(v)$ примет максимальное значение. В максимуме (экстремуме) производная от функции распределения $f(v)$ по скорости v равна нулю:

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_{вер}} = 0. \quad (2.8)$$

Возьмем производную от функции (2.5) и приравняем ее к нулю:

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) = 0.$$

Удовлетворяющие этому уравнению значения $v = 0$ и $v = \infty$ соответствуют минимумам $f(v)$ (см. рис. 2.1). Значение v , обращающее в нуль выражение, стоящее в скобках, представляет собой искомую $v_{\text{вер}}$.

$$2 - \frac{m_0 v_{\text{вер}}^2}{kT} = 0 \Rightarrow \frac{m_0 v_{\text{вер}}^2}{kT} = 2,$$

$$\boxed{v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}} \quad (2.9)$$

Формула (2.9) позволяет вычислить **наиболее вероятную скорость** молекул данного газа при любой температуре T . Это значение скорости соответствует максимуму на графике функции $f(v)$ распределения Максвелла (см. рис. 2.1).

Для удобства вычислений в выражении (2.9) можно перейти от молекулярной массы m_0 к молярной массе M газа. Преобразуем формулу (2.9), воспользовавшись соотношениями (1.3) и (1.19):

$$m_0 = \frac{M}{N_A}, \quad k = \frac{R}{N_A} \Rightarrow \boxed{\frac{k}{m_0} = \frac{R}{M}}. \quad (2.10)$$

Подставив (2.10) в формулу (2.9), получим:

$$\boxed{v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}}, \quad (2.11)$$

где R - молярная газовая постоянная; M - молярная масса газа.

Распределение Максвелла (2.5) можно значительно упростить, если перейти к **относительной скорости**

$$\boxed{u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}} \Rightarrow v = u v_{\text{вер}}. \quad (2.12)$$

Учитывая эти соотношения и формулу для $v_{\text{вер}}$, выражение (2.6) преобразуется к виду:

$$\boxed{dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot u^2 \cdot e^{-u^2} \cdot du}, \quad (2.13)$$

где dN - число молекул, относительные скорости которых заключены в интервале от u до $u+du$.

Средняя арифметическая скорость $\langle v \rangle$ равна среднему значению модуля скорости. Для ее нахождения нужно сумму модулей скоростей

$\sum_{i=1}^N v_i$ всех молекул газа разделить на число N молекул:

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) N dv}{N} = \frac{N \int_0^{\infty} v f(v) dv}{N}.$$

Сократив последнее выражение на N , имеем:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv. \quad (2.14)$$

После подстановки в (2.14) выражения для функции распределения (2.5) и вычисления получившегося при этом интеграла получим формулу для **средней арифметической скорости**:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \quad \text{или} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (2.15)$$

Вторая из этих формул получена из первой с помощью равенства (2.10). Обозначения величин те же, что в формулах (2.9) и (2.11).

Средняя квадратичная скорость $v_{ср.кв}$ равна корню квадратному из среднего значения квадрата скорости:

$$v_{ср.кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (2.16)$$

Для нахождения среднего значения квадрата скорости $\langle v^2 \rangle$ нужно сумму

квадратов скоростей $\sum_{i=1}^N v_i^2$ всех молекул разделить на число N молекул:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN}{N} = \frac{N \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}{N}.$$

Сократив последнее выражение на N , имеем:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv. \quad (2.17)$$

После подстановки в (2.17) выражения для функции распределения (2.5) и вычисления получившегося при этом интеграла получим

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}. \quad (2.18)$$

Воспользовавшись равенствами (2.16) и (2.18) приходим к формуле для нахождения средней квадратичной скорости:

$$v_{ср.кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad \text{или} \quad v_{ср.кв} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (2.19)$$

Вторая из этих формул получена из первой с помощью равенства (2.10). Обозначения величин те же, что в формулах (2.9) и (2.11).

2.3 Барометрическая формула

Известно, что атмосферное давление убывает с высотой. Найдем зависимость атмосферного давления p от высоты h над поверхностью Земли.

Атмосферное давление p_0 у поверхности Земли (на высоте $h=0$) создается весом всей земной атмосферы. Атмосферное давление p на высоте h обусловлено весом слоев воздуха, расположенных выше этой высоты. Выделим на высоте h столб воздуха высотой dh (рис. 2.2). Разность давлений p и $p+dp$ на высотах h и $h+dh$ определяется весом столба высоты dh и равна гидростатическому давлению $\rho g dh$ этого столба: $p - (p+dp) = \rho g dh$, где ρ - плотность воздуха на высоте h (высота dh столба очень мала и плотность воздуха в его пределах можно считать постоянной).

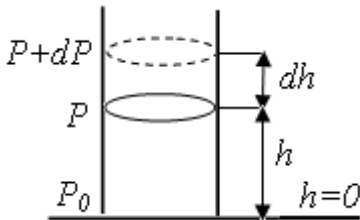


Рис. 2.2

Из последнего равенства получаем: $-dp = \rho g dh$ или

$$dp = -\rho g dh. \quad (2.20)$$

Знак минус в уравнении (2.20) связан с тем, что с увеличением высоты давление уменьшается.

Уравнение (2.20) содержит три переменные величины: p , ρ и h . Чтобы можно было его решить, выразим плот-

ность ρ через давление p с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}. \quad (2.21)$$

Формула (2.20) с учетом равенства (2.21) примет вид:

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dh \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (2.22)$$

Будем считать, что температура, молярная масса воздуха и ускорение свободного падения не зависят от высоты ($T=\text{const}$, $M=\text{const}$, $g=\text{const}$). Тогда интегрируя равенство (2.22), получим:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh, \Rightarrow \ln p \Big|_{p_0}^p = -\frac{Mg}{RT} h \Big|_0^h \Rightarrow$$

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{Mgh}{RT} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}.$$

Потенцируем последнее равенство:

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

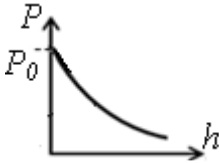


Рис. 2.3

Откуда получаем **барометрическую формулу**:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (2.23)$$

где p – давление на высоте h , p_0 – давление на высоте $h=0$, принятой за ноль. Из (2.23) следует, что атмосферное давление убывает с высотой по экспоненциальному закону (рис.2.3).

2.4 Распределения Больцмана и Максвелла-Больцмана

Преобразуем барометрическую формулу (2.23), подставив в него соотношения (2.10) $\frac{k}{m_0} = \frac{R}{M}$ и (1.21) $p = nkT$, $p_0 = n_0 kT$:

$$nkT = n_0 kT e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}.$$

Сократив обе части равенства на kT , получим закон распределения концентрации молекул по высоте:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}, \quad (2.24)$$

где n - концентрация молекул на высоте h , n_0 - концентрация молекул на высоте $h=0$.

В показателе экспоненты формулы (2.24) стоит потенциальная энергия молекулы в поле силы тяжести $E_n = m_0 g h$. Поэтому формулу (2.24) можно написать следующим образом:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (2.25)$$

Здесь n_0 - концентрация молекул в том месте, для которого E_n принята равной нулю, n - концентрация молекул в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна E_n . Из формулы (2.25) следует, что концентрация молекул больше там, где меньше их потенциальная энергия.

Больцман доказал, что распределение (2.25) справедливо не только в случае поля силы тяжести, но и в любом потенциальном силовом поле для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. Поэтому функцию (2.25) называют **распределением Больцмана**.

Объединим распределение Максвелла и Больцмана. Перепишем распределение Максвелла (2.6) и преобразуем его:

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

где ΔN - число молекул в объеме dV ; dN - число молекул (из этих ΔN молекул), скорость которых лежит в интервале от v до $v+dv$. Учтем, что

$$\Delta N = n\Delta V; \quad n = n_0 e^{-E_n/kT} \Rightarrow \Delta N = n_0 e^{-E_n/kT} \quad (2.26)$$

Подставим ΔN из (2.26) в распределение Максвелла и перейдем к бесконечно малому объему ($\Delta V \rightarrow dV$). Тогда получим:

$$dN = n_0 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{E_n + \frac{m_0 v^2}{2}}{kT}} dv dV, \quad (2.27)$$

где dN - число молекул в объеме dV , скорости которых лежит в интервале от v до $v+dv$. Равенство (2.27) называют **распределением Максвелла-Больцмана**. В этом распределении

$$E_n + \frac{m_0 v^2}{2} = E, \quad (2.28)$$

где E - полная энергия молекулы. С учетом равенства (2.28) распределение Максвелла-Больцмана примет вид:

$$dN = A v^2 e^{-\frac{E}{kT}} dv dV, \quad (2.29)$$

где A – нормировочный множитель,

$$A = n_0 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2}.$$

В уравнении (2.29) dN – число молекул в объеме dV , скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$.

2.5 Степени свободы. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы

Числом степеней свободы i механической системы называется количество независимых величин (координат), с помощью которых может быть задано положение системы в пространстве, или число независимых возможных перемещений системы.

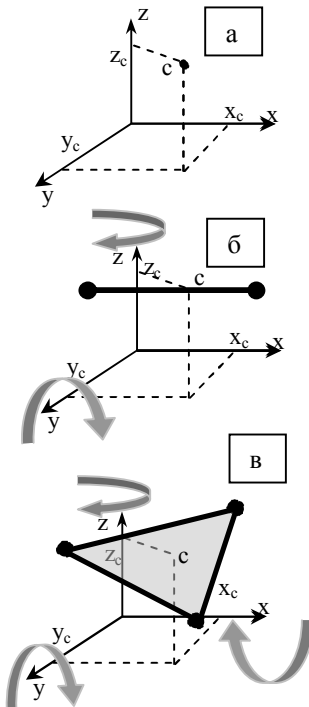


Рис. 2.4

Свободная материальная точка может двигаться поступательно по трем взаимно перпендикулярным направлениям (вдоль координатных осей x, y, z). При этом положение материальной точки определяется тремя ее координатами x, y, z (рис. 2.4а). Следовательно, свободная материальная точка имеет три поступательные степени свободы. Молекулу **одноатомного газа** можно считать материальной точкой, поэтому она имеет три степени свободы ($i=3$).

Молекула двухатомного газа в первом приближении представляет собой два атома, жестко связанных между собой (рис. 2.4б). Кроме трех степеней свободы поступательного движения (трех координат центра масс S молекулы), такая молекула имеет еще две степени свободы вращательного движения относительно осей z и y . Вращение относительно третьей оси x не вносит вклада в энергию молекулы, так как ее момент инерции относительно этой оси равен нулю.

Таким образом, **двухатомная молекула** с жесткой связью между атомами имеет 5 степеней свободы ($i=5$).

Если в многоатомной молекуле атомы образуют линейную цепочку и связь между атомами жесткая, то такая молекула имеет так же 5 степеней свободы (три поступательных и две вращательных).

Многоатомная молекула с жесткой связью между атомами, состоящая из трех (рис. 2.4в) или более атомов (не расположенных на одной прямой), имеет 6 степеней свободы ($i=6$): три поступательных (три координаты центра масс C) и три вращательных (возможны вращения относительно трех осей x, y, z). Такие же степени свободы имеет и абсолютно твердое тело, для которого также $i=6$.

Для определения числа степеней свободы молекул, атомы которых могут смещаться друг относительно друга, вводятся дополнительные степени свободы колебательного движения.

При любом числе степеней свободы молекулы три из них поступательные. Чтобы найти среднюю энергию поступательного движения молекул, приравняем правые части формул (1.13) и (1.21):

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{nocm} \rangle \quad \text{и} \quad p = nkT.$$

$$\frac{2}{3} n \langle E_{nocm} \rangle = nkT.$$

Откуда следует, что **средняя кинетическая энергия поступательного движения** молекул идеального газа

$$\boxed{\langle E_{nocm} \rangle = \frac{3}{2} kT}. \quad (2.30)$$

Т.к. любая молекула имеет три поступательные степени свободы и ни одна из них не имеет преимуществ перед другими, то энергия

$\langle E_{nocm} \rangle = \frac{3}{2} kT$ поровну распределяется между всеми тремя степенями свободы. Поэтому на каждую из поступательных степеней свободы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2} kT$. В классической статистической физике выводится **закон равнораспределения энергии по степеням свободы**: на каждую степень свободы (поступательную, вращательную и колебательную) молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия равная $\frac{1}{2} kT$.

Из закона равнораспределения энергии по степеням свободы следует, что **средняя кинетическая энергия** молекул определится по формуле:

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT}, \quad (2.31)$$

где i - число степеней свободы молекулы, k - постоянная Больцмана.

Модель молекулы в виде системы жестко связанных между собой атомов является весьма приближенной. Во многих случаях необходимо принимать во внимание возможность относительных смещений атомов в молекуле, т.е. вводить в рассмотрение колебательные степени свободы молекулы. Колебательная степень свободы должна обладать в двое большей энергетической емкостью по сравнению с поступательной и вращательной. Это объясняется тем, что поступательное и вращательное движение молекулы связано с наличием только кинетической энергии, в то время как колебательное движение связано с наличием и кинетической, и потенциальной энергий, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Поэтому на каждую колебательную степень свободы должны приходиться в среднем энергия равная kT ($\frac{1}{2}kT$ - в виде кинетической энергии и $\frac{1}{2}kT$ - в виде потенциальной). Поэтому для определения энергии молекулы по формуле (2.31) необходимо считать, что

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}.$$

Здесь $i_{\text{пост}}, i_{\text{вр}}, i_{\text{кол}}$ - число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы.

3 ТЕРМОДИНАМИКА

3.1 Внутренняя энергия. Внутренняя энергия идеального газа

Внутренняя энергия U тела складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии (энергии электронных оболочек атомов и ядерной энергии).

Внутренняя энергия - однозначная функция состояния системы. Это означает, что в каждом определенном состоянии система имеет определенное значение внутренней энергии, и это значение не зависит от того, посредством каких процессов система пришла в это состояние. Следовательно, и **приращение внутренней энергии** ΔU не зависит от вида процесса перехода:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (3.1)$$

где U_1 и U_2 - внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях. Если в результате каких-либо процессов система возвращается в исходное состояние, то полное приращение внутренней энергии равно нулю.

Во все термодинамические формулы входит не сама внутренняя энергия U системы, а ее приращение ΔU при изменении состояния системы. Поэтому внутренняя энергия определяется с точностью до произвольной постоянной. В частности, в термодинамике изучаются процессы, в которых внутримолекулярная энергия не изменяется, поэтому эту энергию можно не включать во внутреннюю энергию.

Для идеального газа можно также пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому **внутренняя энергия идеального газа** равна сумме кинетических энергий хаотического движения всех молекул газа:

$$U = \sum E_{ki}, \quad (3.2)$$

где E_{ki} – кинетическая энергия i -ой молекулы. Средняя кинетическая энергия молекул

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E_{ki}}{N},$$

где N – число молекул в данном объеме газа. Откуда с учетом (3.2) получим:

$$U = \sum E_{ki} = N \cdot \langle E \rangle.$$

Подставим в это выражение среднюю кинетическую энергию молекул, которая определяется по формуле (2.31):

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

Получим, что

$$U = N \cdot \frac{i}{2} kT. \quad (3.3)$$

Число молекул найдем из (1.5): $N = N_A \nu$, где N_A – постоянная Авогадро, и подставим в (3.3):

$$U = N_A \frac{i}{2} \nu kT.$$

Но $kN_A = R$ и выражение для **внутренней энергии U идеального газа** примет вид:

$$\boxed{U = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT}, \quad (3.4)$$

где i – число степеней свободы молекулы, $\nu = \frac{m}{M}$ – количество вещества, m и M – масса и молярная масса газа, R – молярная газовая постоянная, T – термодинамическая температура.

Дифференцируя равенство (3.4), получим выражение для **элементарного** (бесконечно малого) **приращения внутренней энергии** идеального газа:

$$\boxed{dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT = \frac{i}{2} \nu R dT}. \quad (3.5)$$

Пусть температура идеального газа изменилась от T_1 до T_2 . При этом в соответствии с формулой (3.4) его внутренняя энергия изменится от

$$U_1 = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T_1 \text{ до } U_2 = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T_2, \text{ а приращение внутренней энергии:}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T_2 - \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T_1 = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1),$$

$$\boxed{\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T}, \quad (3.6)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$ - приращение температуры - разность между конечной T_2 и начальной T_1 температурами.

3.2 Работа при изменении объема

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндрическом сосуде, закрытом поршнем (рис. 3.1). Пусть газ очень медленно (обратимо) начинает расширяться и перемещает поршень на расстояние dh , настолько малое, что давление газа p можно считать в течение процесса расширения неизменным. Газ, действуя на поршень с силой $F = pS$, совершает при расширении над поршнем элементарную работу:

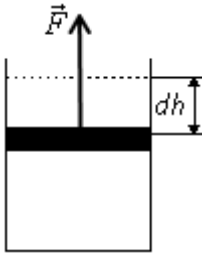


Рис. 3.1

$$dA = F dh \cos 0^\circ = p S dh,$$

где $\alpha = 0^\circ$ - угол между силой $\vec{F}$ и перемещением $d\vec{h}$ поршня, $S dh = dV$ - элементарное приращение объема газа. Поэтому **элементарная работа** при изменении объема

$$\boxed{dA = p dV}. \quad (3.7)$$

Работа при конечном изменении объема вычисляется как сумма элементарных работ вида (3.7), т.е. путем интегрирования:

$$\boxed{A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV}, \quad (3.8)$$

где V_1 и V_2 - начальный и конечный объемы. Выражения для работы (3.7) и (3.8) справедливы при изменении объема твердых, жидких и газообразных тел.

Сравним работы при протекании двух различных процессов 132 и 142 (рис.3.2), начальные и конечные состояния системы в которых одинаковы.

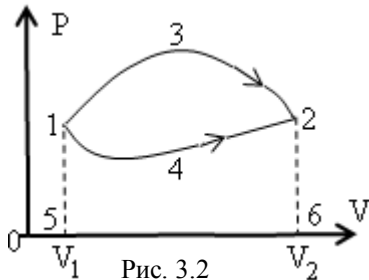


Рис. 3.2

Обе работы A_{132} и A_{142} находятся по формуле (3.8), в которую нужно подставить зависимости давления от объема для соответствующих процессов. Т.к. в формуле для работы (3.8) стоит определенный интеграл, который численно равен площади под графиком процесса на рис. 3.2 (см. геометрическую интерпретацию определенного интеграла), то работа A_{132} численно равна площади криволинейной трапеции 513265, а работа A_{142} - площади

криволинейной трапеции 514265. Из рис. 3.2 видно, что $A_{132} \neq A_{142}$, причем $A_{132} > A_{142}$. Следовательно, **работа A есть функция процесса.**

Из формулы (3.7) следует, что при расширении тела совершается положительная работа, т.к. в этом случае приращение dV объема положительно ($dV > 0$, $dA > 0$). Поэтому работы A_{132} и A_{142} положительны (рис. 3.2). При сжатии тела приращение dV объема отрицательно, и работа тоже отрицательна ($dV < 0$, $dA < 0$). Поэтому, если провести процесс 231, то работа в этом

процессе будет равна по величине и противоположна по знаку работе в процессе 132: $A_{231} = -A_{132}$.

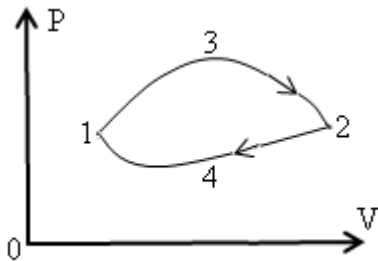


Рис. 3.3

Рассмотрим замкнутый круговой процесс (цикл) 1324 (рис. 3.3). Из геометрической интерпретации формулы (3.8) следует, что работа A_{132} положительна и численно равна площади под кривой 132, работа A_{241} отрицательна и равна площади под кривой 241, а вся работа за цикл $A = A_{132} + A_{241}$ положительна и равна

площади, охватываемой кривой 1324, изображающей цикл.

Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел (например, поршня), действующих на систему. Работа A , совершаемая

системой над внешними телами, и работа A' , совершаемая внешними телами над системой в ходе того же процесса, отличаются лишь знаком:

$$A = -A'.$$

3.3 Теплопередача. Количество теплоты. Теплоемкость. Первое начало термодинамики

Сообщение телу тепла не связано с перемещением внешних тел. В этом случае молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела (т.е. совершается микроскопическая работа). Передача энергии происходит при этом также через излучение. Совокупность микроскопических процессов, приводящих к передаче энергии от одного тела к другому, называется **теплопередачей**. Количество энергии, переданное от одного тела к другому посредством теплопередачи, характеризуется **количеством теплоты** Q (теплотой). Если система получает тепло, то $Q > 0$; если отдает, то $Q < 0$.

Теплоемкость тела равна количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин:

$$C_{\text{тела}} = \frac{dQ}{dT}, \quad (3.9)$$

где dQ – количество теплоты, сообщение которого повышает температуру тела на dT .

Теплоемкость одного моля вещества называется **молярной теплоемкостью**, она равна количеству теплоты, которое нужно сообщить одному молю вещества, чтобы повысить его температуру на один кельвин:

$$C = \frac{dQ}{\nu \cdot dT} = \frac{C_{\text{тела}}}{\nu}, \quad (3.10)$$

где dQ – количество теплоты, сообщение которого повышает температуру ν молей вещества на dT .

Теплоемкость одного килограмма вещества называется **удельной теплоемкостью**, она равна количеству теплоты, которое нужно сообщить одному килограмму вещества, чтобы повысить его температуру на один кельвин:

$$c = \frac{dQ}{m dT} = \frac{C_{\text{тела}}}{m}, \quad (3.11)$$

где dQ – количество теплоты, сообщение которого повышает температуру массы m вещества на dT .

Сравнение формул (3.10) и (3.11) с учетом того, что $\nu = \frac{m}{M}$, дает **связь между удельной и молярной теплоемкостями:**

$$c = \frac{C}{M} \quad (3.12)$$

Так как при сообщении системе тепла и совершении системой работы изменяется внутренняя энергия системы, то закон сохранения энергии может быть записан следующей форме:

$$Q = \Delta U + A, \quad (3.13)$$

где Q - количество теплоты, сообщенное системе, $\Delta U = U_2 - U_1$ - приращение внутренней энергии системы, A - работа, совершенная системой. Закон сохранения энергии в виде (3.13) называют **первым началом термодинамики**: количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

При вычислении работы и теплоты приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, соответствующих бесконечно малому изменению параметров системы. Первое начало термодинамики для элементарного процесса имеет вид:

$$dQ = dU + dA. \quad (3.14)$$

Здесь dQ - элементарное количество теплоты, dA - элементарная работа, dU - приращение внутренней энергии системы в ходе данного элементарного процесса.

Т.к. работа - функция процесса, то из равенства (2.45) следует, что **количество теплоты Q также является функцией процесса.**

3.4 Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера

Так как количество теплоты Q является функцией процесса, то из (3.9) следует, что величина теплоемкости зависит от условий, при которых происходит нагревание. Найдем теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при постоянном объеме или при постоянном давлении. В первом случае теплоемкость называется теплоемкостью при постоянном объеме (обозначается C_V), во втором случае теплоемкостью при постоянном давлении (C_P).

Найдем молярные теплоемкости идеального газа при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и постоянном давлении ($p = \text{const}$).

а) $V = \text{const}$.

Молярная теплоемкость определяется по формуле (3.10):

$$C_V = \frac{dQ}{v dT}.$$

(3.15) Запишем первое начало термодинамики (3.14): $dQ = dU + dA$. Т. к. $V = \text{const}$, то приращение объема $dV = 0$, и элементарная работа газа (3.7) $dA = p dV = 0$, а первое начало термодинамики примет вид:

$$dQ = dU, \quad (3.16)$$

т.е. все тепло, сообщенное газу в изохорном процессе, идет на увеличение его внутренней энергии. Приращение внутренней энергии определяется

формулой (3.5): $dU = \frac{i}{2} \nu R dT$, подстановка которой в (3.16) дает:

$dQ = \frac{i}{2} \nu R dT$. С учетом этого выражения равенство (3.15) принимает вид:

$$C_V = \frac{\frac{i}{2} \nu R dT}{v dT} \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{i}{2} R}, \quad (3.17)$$

где i – число степеней свободы молекулы идеального газа, R – молярная газовая постоянная.

б) $p = \text{const}$

Молярная теплоемкость определяется по формуле (3.10):

$$C_P = \frac{dQ}{v dT}. \quad (3.18)$$

Подставим в первое начало термодинамики (3.14) $dQ = dU + dA$ равенства (3.5) и (3.7):

$$dQ = \frac{i}{2} \nu R dT + p dV. \quad (3.19)$$

Выразим в этом выражении dV через dT . Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона (1.16): $pV = \nu RT$. Продифференцируем это равенство при $p = \text{const}$, учитывая, что m , M и R также постоянные величины:

$$p dV = \nu R dT. \quad (3.20)$$

Формула (3.19) с учетом равенства (3.20) примет вид:

$$dQ = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT = \nu R dT \left(\frac{i+2}{2} \right). \quad (3.21)$$

Подставив (3.21) в (3.18) получим:

$$C_P = \frac{\nu R dT \left(\frac{i+2}{2} \right)}{v dT}; \quad \boxed{C_P = \frac{i+2}{2} R}. \quad (3.22)$$

Как следует из выражений (3.17) и (3.22), молярные теплоемкости C_V и C_P идеального газа являются постоянными величинами, не зависящими от параметров состояния газа, в частности от температуры. Удельную теплоемкость и теплоемкость всего газа при постоянном объеме или постоянном давлении можно найти из (3.12) и (3.10), подставив в них (3.17) или (3.22) соответственно.

Найдем разность выражений (3.22) и (3.17):

$$C_P - C_V = \frac{i+2}{2} R - \frac{i}{2} R = \frac{i}{2} R + R - \frac{i}{2} R, \\ \boxed{C_P - C_V = R}. \quad (3.23)$$

Равенство (3.23) называется **уравнением Майера**. Оно показывает, что разность молярных теплоемкостей идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме равна молярной газовой постоянной.

3.5 Адиабатный процесс. Уравнение адиабаты идеального газа

Адиабатным называется процесс, происходящий без теплообмена с внешней средой ($dQ = 0$). Близки к адиабатным все быстро протекающие процессы.

Запишем первое начало термодинамики (3.14): $dQ = dU + dA$. Т.к. при адиабатном процессе $dQ = 0$, то **первое начало термодинамики для адиабатного процесса** принимает вид: $\boxed{dU + dA = 0}$. (3.24)

Получим уравнение, связывающее параметры идеального газа при адиабатном процессе. Подставим в (3.24) выражения для работы (3.7)

$dA = p dV$ и приращения внутренней энергии (3.5) $dU = \frac{i}{2} \nu R dT = \nu C_V dT$, в

котором учли, что $C_V = \frac{i}{2} R$ (см. 3.17):

$$\nu C_V dT + p dV = 0. \quad (3.25)$$

Соотношение (3.25) содержит три параметра состояния p , V и T , причем все они меняются при протекании адиабатного процесса. Чтобы уменьшить число переменных величин в (3.25), воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона (1.16): $pV = \nu RT$. Дифференцирование этого уравнения при постоянных ν и R дает:

$$V dp + p dV = \nu R dT \Rightarrow dT = \frac{V dp + p dV}{\nu R}. \quad (3.26)$$

Подставляя в (3.25) выражение (3.26) для dT , получим:

$$\nu C_V \frac{Vdp + pdV}{\nu R} + pdV = 0. \quad (3.27)$$

Проведем в (3.27) сокращения и учтем уравнение Майера (3.23):

$$\frac{C_V(Vdp + pdV)}{C_P - C_V} + pdV = 0. \quad (3.28)$$

Приведем равенство (3.28) к общему знаменателю, который можно отбросить, а затем выполним алгебраические преобразования:

$$\begin{aligned} C_V(Vdp + pdV) + (C_P - C_V)pdV &= 0, \\ C_V Vdp + C_V pdV + C_P pdV - C_V pdV &= 0, \\ C_V Vdp + C_P pdV &= 0. \end{aligned}$$

Разделим последнее соотношение на произведение pVC_V :

$$\frac{dp}{p} + \frac{C_P dV}{C_V V} = 0. \quad (3.29)$$

Преобразуем (3.29), обозначив $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, (3.30)

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (3.31)$$

Дифференциальное уравнение (3.31) можно решить методом разделения переменных. Для этого перенесем слагаемое, содержащее V , в правую часть, а затем проинтегрируем полученное уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= -\gamma \frac{dV}{V}, \quad \int \frac{dp}{p} - \gamma \int \frac{dV}{V}, \\ \ln p &= -\gamma \ln V + \ln const, \end{aligned}$$

где постоянную интегрирования обозначили $\ln const$. Проведем дальнейшие алгебраические преобразования:

$$\begin{aligned} \ln p + \gamma \ln V &= \ln const, \quad \ln p + \ln V^\gamma = \ln const, \\ \ln pV^\gamma &= \ln const. \end{aligned}$$

Из последнего равенства следует, что

$$\boxed{pV^\gamma = const} \quad \text{или} \quad \boxed{p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma}. \quad (3.32)$$

Равенство (3.32) называют **уравнением адиабатного процесса в переменных p и V** или **уравнением Пуассона**. В этом уравнении согласно формуле (3.30)

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}} \quad (3.33)$$

есть **коэффициент Пуассона**, который равен отношению теплоемкости C_p при постоянном давлении к теплоемкости C_V при постоянном объеме. Подставляя в (3.33) выражения (3.22) и (3.17) можно выразить **коэффициент Пуассона через число степеней свободы i** :

$$\boxed{\gamma = \frac{i+2}{i}}. \quad (3.34)$$

Получим уравнение адиабатного процесса в переменных V и T . Для этого перепишем уравнение Пуассона (3.32) в виде $pV \cdot V^{\gamma-1} = const$ и заменим в нем первый сомножитель правой частью уравнения Менделеева-Клапейрона $pV = \nu RT$:

$$\nu RT \cdot V^{\gamma-1} = const \text{ или } T \cdot V^{\gamma-1} = \frac{const}{\nu R}.$$

Т.к. в правой части последнего равенства содержатся только постоянные величины, то их можно заменить одной постоянной:

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = const} \text{ или } \boxed{T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}}. \quad (3.35)$$

Выражение (3.35) представляет собой **уравнение адиабатного процесса в переменных V и T** . Т.к. в константу этого уравнения мы включили νR , то константы в формулах (3.32) и (3.35) имеют неодинаковые значения.

Если выразить объем V из уравнения Менделеева-Клапейрона и подставить полученное выражение в уравнение Пуассона (3.32), то, проведя некоторые алгебраические преобразования, можно получить **уравнение адиабатного процесса в переменных p и T** :

$$\boxed{\frac{1-\gamma}{TP} = const} \text{ или } \boxed{T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}. \quad (3.36)$$



Рис. 3.4

На рис. 3.4 представлены графики изотермического и адиабатного процессов, построенные согласно уравнениям (1.22) $pV = const$ и (3.32)

$pV^{\gamma} = const$. Соответствующие этим графикам кривые называются изотермой и адиабатой. Видно, что адиабата идет круче, чем изотерма

3.6 Работа и первое начало термодинамики при различных процессах

Изохорный процесс протекает при постоянном объеме ($V = const$). Поэтому при этом процессе приращение объема $dV=0$, а следовательно и элементарная работа $dA = p dV = 0$. Работа A при конечном изменении объе-

ма равна сумме элементарных работ и тоже равна нулю. Таким образом, **работа при изохорном процессе** $A=0$.

С учетом этого первое начало термодинамики $dQ=dU+dA$ или $Q=\Delta U+A$ принимает вид:

$$\boxed{dQ = dU} \text{ и } \boxed{Q = \Delta U}. \quad (3.37)$$

Выражения (3.37) показывают, что **при изохорном процессе** все тепло, сообщенное системе, идет на приращение ее внутренней энергии.

Изобарный процесс протекает при постоянном давлении ($p=const$). Поэтому в формуле (3.8) для работы давление p можно вынести за знак интеграла:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = pV \Big|_{V_1}^{V_2} = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Т.о., **работа при изобарном процессе** равна произведению давления p на приращение объема ΔV :

$$\boxed{A = p\Delta V}, \quad (3.38)$$

где приращение объема $\Delta V = V_2 - V_1$ - это разность между конечным и начальным объемами.

Изотермический процесс протекает при постоянной температуре ($T = const$). Зависимость давления газа от его объема для этого процесса можно найти из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{\nu RT}{V}.$$

Подставляя последнее равенство в формулу (3.8) и интегрируя, получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT (\ln V_2 - \ln V_1) = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

В последнем выражении количество вещества $\nu = \frac{m}{M}$. Поэтому формулу для **работы при изотермическом процессе** можно записать в виде

$$\boxed{A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (3.39)$$

Т.к. рассматриваемый процесс протекает при постоянной температуре, то приращения температуры $dT=0$ и $\Delta T=0$, а следовательно равны нулю и приращения внутренней энергии (3.5) $dU = \frac{i}{2} \nu R dT = 0$ и (3.6)

$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = 0$. Т.о. **при изотермическом процессе приращение внутренней энергии равно нулю:**

$$\boxed{dU=0} \text{ и } \boxed{\Delta U=0}. \quad (3.40)$$

В этом случае первое начало термодинамики $dQ=dU+dA$ или $Q=\Delta U+A$ принимает вид:

$$\boxed{dQ = dA} \text{ и } \boxed{Q=A}. \quad (3.41)$$

Выражения (3.41) показывают, что при изотермическом процессе все тепло, сообщенное системе, идет на совершение системой работы.

Адиабатный процесс протекает без теплообмена с окружающей средой ($dQ=0$ и $Q=0$). Для **адиабатного процесса** первое начало термодинамики $dQ=dU+dA$ или $Q=\Delta U+A$ принимает вид:

$$\boxed{dU + dA = 0} \text{ и } \boxed{\Delta U + A = 0}. \quad (3.42)$$

Выразим из (3.42) работу:

$$\boxed{dA = -dU} \text{ и } \boxed{A = -\Delta U}. \quad (3.43)$$

Из (3.43) следует, что при адиабатном расширении газ совершает работу за счет убыли внутренней энергии ($A>0$, $\Delta U<0$, $\Delta T<0$), а его температура уменьшается. При сжатии газа внешними силами (само произвольно газ сжиматься не может) работа газа отрицательна, а его внутренняя энергия и температура увеличиваются ($A<0$, $\Delta U>0$, $\Delta T>0$). Чтобы получить формулу для нахождения работы при адиабатном процессе подставим в (3.43) фор-

мулу (3.6) $\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$:

$$A = -\Delta U = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_1 - T_2).$$

Таким образом, **работа идеального газа при адиабатном процессе**

$$\boxed{A = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_1 - T_2)}. \quad (3.44)$$

3.7 Понятие об энтропии. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики не позволяют судить о направленности процессов. Очевидно, что должны существовать общие закономерности, указывающие направленность этих процессов. Эти закономерности должны быть связаны с качественными особенностями хаотического (теплового) движения молекул.

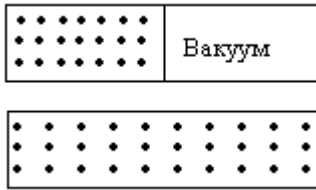


Рис. 3.5

Рассмотрим расширение газа в пустоту (рис. 3.5). Пусть в одной из половин разделенного перегородкой сосуда имеется газ, а в другой половине – вакуум. Если убрать перегородку, газ заполнит весь сосуд. Обратный процесс невозможен – молекулы газа самопроизвольно никогда не соберутся в левой половине сосуда. Следовательно, процесс расширения газа в пустоту является

необратимым. В этом процессе начальное состояние, когда газ находится в левой половине сосуда в первый момент после удаления перегородки, является неравновесным, а конечное, когда газ заполняет весь сосуд – равновесным. В начальном состоянии степень упорядоченности молекул больше, а в конечном – меньше: в начальном состоянии любую молекулу можно обнаружить только в левой половине сосуда, а в конечном – состоянии или в левой или в правой. Таким образом, в изолированной системе процесс идет от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Энтропия (S) – функция состояния системы, пропорциональная степени беспорядка системы (чем выше степень беспорядка, тем больше энтропия). Из приведенного примера следует, что в изолированной системе процесс протекает так, что энтропия либо увеличивается (необратимый процесс), либо не меняется (равновесное состояние, либо обратимый процесс).

Второе начало термодинамики утверждает, что энтропия изолированной системы не может убывать:

$$dS \geq 0, \quad (3.45)$$

где dS – бесконечно малое приращение энтропии. Знак «>» соответствует необратимому процессу и означает увеличение энтропии; «=» – обратимому процессу и равновесному состоянию, когда энтропия изолированной системы остается постоянной ($S = \text{const}$).

Если неизолированной системе, имеющей температуру T , сообщить некоторое количество теплоты dQ , то скорости хаотического движения молекул увеличатся и степень беспорядка (энтропия) возрастет. Поэтому можно сделать вывод, что приращение энтропии dS прямо пропорционально количеству теплоты dQ :

$$dS \sim dQ.$$

Когда температура T системы мала (интенсивность хаотического движения тоже мала), то сообщение количества теплоты dQ значительно увеличит скорости хаотического движения молекул, существенно возрастет степень беспорядка, а, следовательно, и энтропия. Если же температура большая, то сообщение тепла dQ в малой степени изменит скорости хаотического дви-

жения молекул и незначительно увеличит энтропию. Из этих рассуждений следует, что приращение энтропии dS обратно пропорционально температуре T :

$$dS \sim \frac{1}{T}.$$

В термодинамике доказывается, что для неизолзированной системы справедливо следующее соотношение:

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}. \quad (3.46)$$

Здесь знак «>» - для необратимого процесса, «=» - для обратимого процесса.

Для изолированной системы $dQ = 0$ и из формулы (3.46) вытекает второе начало термодинамики (3.45).

Из соотношения (3.46) следует, что, т.к. для адиабатного процесса $dQ = 0$, то для **обратимого адиабатного процесса** $\boxed{dS = 0}$ и $\boxed{S = \text{const.}}$ Поэтому обратимый адиабатный процесс называют **изоэнтропийным**.

Найдем приращение ΔS энтропии в обратимом изотермическом процессе, для которого из (3.46) имеем: $dS = \frac{dQ}{T}$. Тогда конечное приращение ΔS энтропии можно найти путем интегрирования последнего равенства с учетом того, что $T = \text{const.}$

$$\Delta S = \int_0^Q \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q dQ = \frac{Q}{T}.$$

Таким образом, при **обратимом изотермическом процессе** приращение ΔS энтропии равно отношению количества теплоты Q , полученного системой, к ее температуре T :

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q}{T}}. \quad (3.47)$$

3.8 Принцип действия и КПД тепловой машины. КПД цикла Карно

Если система, проходя через ряд состояний, возвращается в начальное состояние, то система совершает круговой процесс или цикл. Периодически действующее устройство (т.е. работающее циклически), совершающее работу за счет получаемого извне количества теплоты, называется **тепловой машиной**.

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad (3.48)$$

где A - работа, совершаемая машиной за один цикл; Q_1 - количество теплоты, сообщенное рабочему телу за один цикл. Рабочее тело - термодинамическая система, совершающая круговой процесс и обменивающая энергией с другими телами. Обычно в тепловых машинах в качестве рабочего тела используют газ. На рис. (3.6) изображен цикл, в ходе которого рабочее тело (газ) сначала расширяется до объема V_2 , а затем снова сжимается до первоначального объема V_1 .

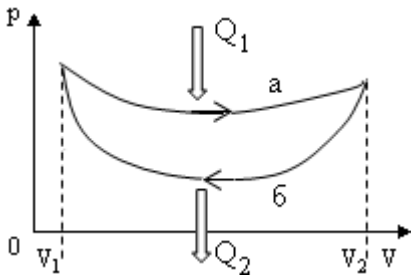


Рис. 3.6

Для того чтобы совершаемая за цикл работа A была больше нуля, давление (а следовательно, и температура) при расширении должно быть больше, чем при сжатии (см. формулу для работы (3.8) и геометрический смысл определенного интеграла). Для этого рабочему телу в процессе расширения нужно сообщить теплоту, а в процессе сжатия отнимать от него теплоту. Следовательно, должно быть два внешних

тела, от одного из которых (теплоотдатчика или нагревателя) рабочее тело получает теплоту, а другому (холодильнику или теплоприемнику) отдает тепло. Сообщенное рабочему телу количество теплоты Q_1 считается положительным, а отданное рабочим телом количество теплоты Q_2 - отрицательным (отдача количества теплоты Q_2 эквивалентно получению количества теплоты $-Q_2$). Запишем первое начало термодинамики для процессов а и б соответственно:

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1,$$

$$-Q_2 = U_1 - U_2 + A_2.$$

Сложим почленно левые и правые части этих равенств:

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2, \quad (3.49)$$

где $A_1 + A_2 = A$ - работа, совершаемая за один цикл. С учетом этого обозначения формула (3.49) принимает вид:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (3.50)$$

Таким образом, **работа, совершаемая рабочим телом за цикл**, равна суммарному количеству теплоты, полученному им за цикл.

С учетом (3.50) формула (3.48) для **КПД** примет вид:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.51)$$

Здесь Q_1 - количество теплоты, полученное рабочим телом от нагревателя; Q_2 - количество теплоты, отданное рабочим телом холодильнику.

Возникает вопрос - нельзя ли построить тепловую машину, для которой $Q_2 = 0$, а КПД $\eta = 1$. Периодически действующая тепловая машина, полностью превращающая в работу всю теплоту, называется вечным двигателем второго рода. Существование такой машины не противоречит закону сохранения энергии. Можно доказать, что существование такой машины противоречит второму началу термодинамики. Поэтому одна из формулировок второго начала термодинамики гласит: невозможно построить периодически действующую тепловую машину, которая бы получала тепло от одного тела и полностью превращала это тепло в работу, т.е., невозможен вечный двигатель второго рода.

Установлено, что единственный обратимый цикл, совершаемый в тепловой машине рабочим телом, вступающим в теплообмен с двумя резервуарами, может состоять только из двух изотерм и двух адиабат. Такой обратимый цикл впервые теоретически проанализирован С. Карно в 1824 г. и носит название цикла Карно. На рис. 3.7. изображен график цикла Карно, где процесс 1-2 – изотермическое расширение, 2-3 адиабатное расширение, 3-4 – изотермическое сжатие, 4-1 - адиабатное сжатие.

Изобразим график цикла Карно в осях температура T и энтропия S . На диаграмме T, S (рис. 3.8) цикл Карно независимо от природы рабочего тела изображается в виде прямоугольника, стороны которого параллельны осям, где представлены те же процессы, что и на рис. 3.7. Т.к. энтропия S – функция состояния системы, а после совершения цикла система возвращается в исходное состояние, то приращение энтропии за цикл равно нулю: $\Delta S_{1234} = 0$. Приращение энтропии за цикл равно сумме приращений энтропии для каждого процесса цикла:

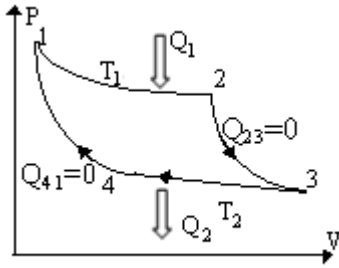


Рис. 3.7

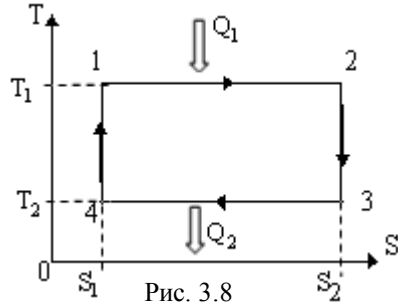


Рис. 3.8

$\Delta S_{1234} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$. Для обратимого адиабатного процесса энтропия постоянна ($S = \text{const}$), а приращения энтропии $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$. С учетом этого приращение энтропии за цикл: $\Delta S_{1234} = \Delta S_{23} + \Delta S_{41} = 0$. Подставим в это выражение приращения энтропии в изотермических процессах 2-3 и 3-4, найденные по формуле (3.47):

$$\Delta S_{1234} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

где минус перед Q_2 показывает, что в процессе 3-4 рабочее тело отдает тепло. Из последнего равенства следует, что $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$. Подставим это соотношение в формулу (3.51) для КПД, преобразовав ее следующим образом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Следовательно, **КПД цикла Карно** определяется выражением:

$$\boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}, \quad (3.52)$$

где T_1 и T_2 - температуры нагревателя (теплоотдатчика) и холодильника (теплоприемника).

При выводе формулы (3.52) не делалось никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины. Поэтому, можно утверждать, что КПД всех обратимых машин (КПД цикла Карно) работающих в одинаковых условиях (т.е. при одинаковой температуре нагревателя и холодильника) одинаковы и определяется только температурами нагревателя и холодильника (это утверждение носит название теоремы Карно).

Можно доказать, что коэффициент полезного действия необратимой машины (хотя бы один из процессов цикла необратим) всегда меньше, чем

обратимой машины (цикл состоит из обратимых процессов), работающей в аналогичных условиях (т.е. с теми же нагревателем и холодильником).

$$\eta_{необ} < \eta_{об}.$$

Формулы (3.48) и (3.51) справедливы для любых тепловых машин (обратимых и необратимых), формула (3.52) справедлива только для обратимых тепловых машин. Реальные тепловые машины (паровая машина, двигатель внутреннего сгорания и другие) являются необратимыми.

Из вышеизложенного следует, что КПД, определяемый формулой (3.52), является предельным допустимым вторым началом термодинамики. Никакими ухищрениями нельзя получить КПД, превышающий это значение. Поэтому КПД реальных тепловых машин всегда меньше, чем КПД цикла Карно.

4 ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

4.1 Длина свободного пробега молекул газа

Молекулы газа при своем движении сталкиваются друг с другом. Под столкновением молекул подразумевается процесс их взаимодействия, в результате которого изменяются направление движения и модуль скорости молекул. Минимальное расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы** (рис. 4.1). Он зависит от скоростей сталкивающихся молекул, т.е. от температуры газа.

Между двумя последовательными столкновениями молекула пролетает некоторое расстояние L , которое называется **длиной свободного пробега**. Эти расстояния могут быть различными (рис. 4.2). Поэтому вводится понятие средней длины свободного пробега молекул $\langle L \rangle$. Величина $\langle L \rangle$ является характеристикой всей совокупности молекул газа при заданных значениях давления и температуры.

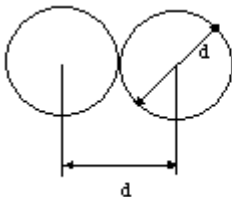


Рис. 4.1

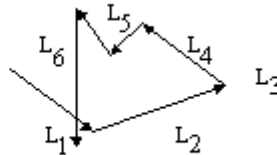


Рис. 4.2

Покажем, что средняя длина свободного пробега зависит от эффективного диаметра d и концентрации n молекул. Так как за 1 секунду моле-

кула проходит в среднем путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$, и если $\langle Z \rangle$ - среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 секунду, то средняя длина свободного пробега

$$\langle L \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle Z \rangle}. \quad (4.1)$$

Подсчитаем среднее число столкновений, которое испытывает за единицу времени молекула газа. Для упрощения расчетов предположим, что движется только одна молекула, а все остальные молекулы неподвижны. Пусть при этом скорость движущейся молекулы равна средней арифметической скорости $\langle v \rangle$. При своем движении молекула будет сталкиваться с молекулами, центры которых отстоят от траектории движения ее центра на расстояниях, меньших или равных эффективному диаметру молекул d . За единицу времени рассматриваемая молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра длиной $\langle v \rangle$ и радиусом основания d (рис. 4.3). Объем этого цилиндра равен $\langle v \rangle \pi d^2$. Умножив его на

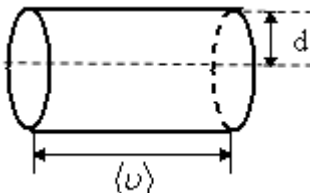


Рис.. 4.3

число молекул в единице объема n , найдем число молекул в этом цилиндре, т.е. число столкновений в единицу времени

$$\langle Z \rangle = \langle v \rangle \pi d^2 n. \quad (4.2)$$

На самом деле все молекулы движутся, вследствие чего число столкновений определяется не средней скоростью $\langle v \rangle$ движения молекул относительно стенок сосуда, а средней скоростью $\langle v_{\text{отн}} \rangle$ движения молекул друг относительно друга. Можно доказать что средняя относительная скорость двух молекул газа:

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Заменив в формуле (4.2) $\langle v \rangle$ на $\langle v_{\text{отн}} \rangle$, получим для среднего числа соударений в единицу времени выражение:

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (4.3)$$

Подставив равенство (4.3) в (4.1), получаем формулу для **средней длины свободного пробега молекул**:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (4.4)$$

Т.о. средняя длина свободного пробега молекул газа зависит от эффективного диаметра d и концентрации n молекул.

4.2 Понятие о явлениях переноса. Теплопроводность. Диффузия. Внутреннее трение

Напомним, что равновесным является состояние системы, в котором параметры состояния одинаковы во всех точках системы. Если нарушить равновесие в системе, а затем предоставить ее самой себе, то в системе возникает процесс релаксации и она возвращается в равновесное состояние. **Явлениями переноса** называются явления, возникающие при переходе системы из неравновесного в равновесное состояние. При этом происходит перенос вещества или энергии из одной части системы в другую.

Интенсивность процесса переноса характеризуется *потоком* соответствующей величины. Потоком какой-либо величины (массы, энергии, импульса и т.п.) называется количество этой величины, проходящее в единицу времени через некоторую поверхность. Для простоты будем рассматривать одномерные явления переноса.

Теплопроводностью называется явление выравнивания температур в различных частях системы. При этом молекулы в разных частях системы имеют разные средние кинетические энергии, и хаотическое тепловое движение молекул приводит к направленному переносу тепловой энергии. Это явление наблюдается твердых, жидких и газообразных средах.

Пусть в некоторой среде в плоскостях x_1 и x_2 , расположенных перпендикулярно оси x , поддерживаются температуры T_1 и T_2 соответственно

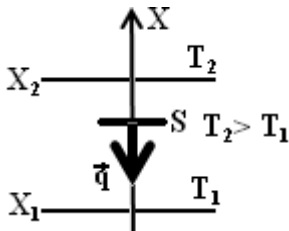


Рис. 4.4

(рис. 4.4). Тогда через площадку S , перпендикулярную оси x , за время dt будет переноситься количество теплоты dQ :

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} S dt, \quad (4.5)$$

где λ - теплопроводность - коэффициент, зависящий от свойств среды; $\frac{dT}{dx}$ - градиент температуры.

Знак минус в уравнении (4.5) показывает, что тепло переносится в направлении убывания температуры.

Поток тепла q равен количеству теплоты, переносимому через поверхность S за единицу времени: $q = \frac{dQ}{dt}$. Подставляя в эту формулу равенство (4.5), получим **уравнение теплопроводности**:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} S. \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) показывает, что поток тепла прямо пропорционален градиенту температуры. Молекулярно-кинетическая теория позволяет определить теплопроводность идеального газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle L \rangle \rho c_V, \quad (4.7)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя арифметическая скорость молекул газа, $\langle L \rangle$ - средняя длина свободного пробега молекул, ρ - плотность газа; c_V - удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Диффузией называется явление выравнивания концентраций в веществе или смеси нескольких веществ. Наблюдается в твердых, жидких и газообразных средах.

Пусть в некоторой среде концентрация n молекул вещества изменяется вдоль оси x . А в плоскостях x_1 и x_2 , расположенных перпендикулярно оси x , концентрации равны n_1 и n_2 соответственно (рис. 4.5). Тогда через площадку S , перпендикулярную оси x , за время dt будет переноситься масса вещества dm :

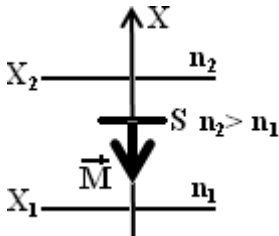


Рис. 4.5

$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} S dt, \quad (4.8)$$

где D - коэффициент диффузии, зависящий от свойств среды; $\frac{d\rho}{dx}$ - градиент плотности. Знак минус в уравнении (4.8) показывает, что масса переносится в направлении убывания концентрации.

Поток массы M равен массе, переносимой через поверхность S за единицу времени: $M = \frac{dm}{dt}$. Подставляя в эту формулу равенство (4.8), получим **уравнение диффузии**:

$$M = -D \frac{d\rho}{dx} S. \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) показывает, что поток массы прямо пропорционален градиенту плотности. Молекулярно-кинетическая теория позволяет рассчитать коэффициент диффузии для идеального газа:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle L \rangle, \quad (4.10)$$

Явление внутреннего трения (вязкости) возникает в жидкостях или газах при их относительном движении. Пусть параллельные слои газа движутся с различными скоростями v_1 и v_2 (рис. 4.6). Тогда через площадку S , перпендикулярную оси x , за время dt будет переноситься импульс dp :

$$dp = -\eta \frac{dv}{dx} S dt, \quad (4.11)$$

где η – вязкость – коэффициент, зависящий от свойств среды; $\frac{dv}{dx}$ – градиент скорости. Знак минус в уравнении (4.11) показывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости.

Поток импульса K равен импульсу, переносимому через поверхность S за единицу времени: $K = \frac{dp}{dt}$. Подставляя в эту формулу равенство (4.11), получим **уравнение внутреннего трения**:

$$K = -\eta \frac{dv}{dx} S. \quad (4.12)$$

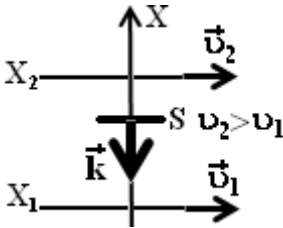


Рис. 4.6

Уравнение (4.12) показывает, что поток импульса прямо пропорционален градиенту скорости. Молекулярно-кинетическая теория позволяет рассчитать вязкость идеального газа:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle L \rangle \rho, \quad (4.13)$$

Согласно второму закону Ньютона сила

$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, т.е. определяется той же формулой, что и поток импульса K . По-

этому можно сделать вывод, что между движущимися с различными скоростями слоями газа или жидкости возникает **сила внутреннего трения**, модуль которой определяется формулой (4.12):

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S. \quad (4.14)$$

Механизм возникновения этой силы состоит в том, что вследствие теплового движения молекулы переходят из «быстрого» слоя в «медленный» и наоборот. Попадая в другой слой, молекула сталкивается с молекула-

ми этого слоя и либо передает избыток импульса другим молекулам (если прилетела из «быстрого» слоя), либо увеличивает свой импульс (если прилетела из «медленного» слоя). В итоге импульс «медленного» слоя увеличивается, а «быстрого» уменьшается. Следовательно, сила внутреннего трения ускоряет «медленные слои» и направлена также, как скорость этого слоя, и замедляет «быстрые» слои, будучи направленной противоположно их скорости.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

Греческий алфавит

Буквы		Название буквы	Буквы		Название буквы
печат- ные	рукопис- ные		печат- ные	рукопис- ные	
Греческий алфавит					
Α α	Α α	альфа	Ν ν	Ν ν	ню
Β β	Β β	бета	Ξ ξ	Ξ ξ	кси
Γ γ	Γ γ	гамма	Ο ο	Ο ο	омикрон
Δ δ	Δ δ	дельта	Π π	Π π	пи
Ε ε	Ε ε	эпсилон	Ρ ρ	Ρ ρ	ро
Ζ ζ	Ζ ζ	дзета	Σ σ	Σ σς	сигма
Η η	Η η	эта	Τ τ	Τ τ	тау
Θ θ	Θ θ	тэта	Υ υ	Υ υ	ипсилон
Ι ι	Ι ι	йота	Φ φ	Φ φ	фи
Κ κ	Κ κ	каппа	Χ χ	Χ χ	хи
Λ λ	Λ λ	ламбда	Ψ ψ	Ψ ψ	пси
Μ μ	Μ μ	мю	Ω ω	Ω ω	омега

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Савельев И.В. Курс физики: Учеб. В 3-х т. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. М.: Наука, 1989. - 352с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики: Учеб. пособие для втузов. В 5 кн. Кн. 3. Молекулярная физика и термодинамика. - М.: ООО «Издательство Астрель», ООО «Издательство АСТ», 2001. - 208с.
3. Трофимова Т.И. Курс физики. Учеб. Пособие для вузов. М.: Высшая школа. 2003. - 541с.
4. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. Учеб. Пособие для студ. Вузов. М.: Академия. 2005. - 720с.
5. Бондарев Б.В., Спирин Г.Г. Курс общей физики. Учеб пособие. М.: Высшая школа. 2005. - 560с.
6. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учеб. пособие для спец. вузов. М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
1 Молекулярно-кинетическая теория	5
1.1 Молекулярно-кинетические представления. Статический и термодинамический методы. Состояние системы. Обратимые и необратимые процессы.....	5
1.2 Масса и размер молекул. Количество вещества	7
1.3 Идеальный газ. Давление газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории	8
1.4 Уравнение состояния идеального газа	11
1.5 Изопроцессы. Закон Авогадро. Закон Дальтона	12
2 Элементы статистической физики	14
2.1 Распределение Максвелла	14
2.2 Характеристические скорости молекул газа	16
2.3 Барометрическая формула	19
2.4 Распределения Больцмана и Максвелла-Больцмана	20
2.5 Степени свободы. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы	22
3 Термодинамика	24
3.1 Внутренняя энергия. Внутренняя энергия идеального газа	24
3.2 Работа при изменении объема	26
3.3 Теплопередача. Количество теплоты. Теплоемкость. Первое начало термодинамики	28

3.4 Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера	29
3.5 Адиабатный процесс. Уравнение адиабаты идеального газа	31
3.6 Работа и первое начало термодинамики при различных процессах	34
3.7 Понятие об энтропии. Второе начало термодинамики	35
3.8 Принцип действия и КПД тепловой машины. КПД цикла Карно	37
4 Явления переноса	41
4.1 Длина свободного пробега молекул газа	41
4.2 Понятие о явлениях переноса. Теплопроводность. Диффузия. Внутреннее трение	43
Приложение А Греческий алфавит	47
Библиографический список	48

Учебное издание

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Конспект лекций для бакалавров

Составители:

ПОДОЛЬСКИЙ Вадим Александрович

ЛОГАЧЕВА Валентина Михайловна

РЕЗВОВ Юрий Герасимович

СИВКОВА Ольга Дмитриевна

Редактор Туманова Е.М.

Подписано к печати . Формат 60х80^{1/16}

Бумага «Снегурочка». Отпечатано на ризографе.

Усл.печ.л. 3,02. Уч.-изд.л. 2,5.

Тираж 50 экз. Заказ №

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковский институт (филиал). Издательский центр

Адрес университета: 125047, Москва, Миусская пл.,9

Адрес института: 301655 Тульская обл., Новомосковск, ул. Дружбы,8

