

КЛОЧКОВ В.В.
ЮЛЬМЕТОВ А.Р.
АГАНОВ А.В.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Конспекты лекций для студентов
нефизических специальностей

КАЗАНЬ 2013

Содержание

1	Основные положения молекулярно–кинетической теории	3
1.1	Уравнение состояния идеального газа	3
1.2	Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа	5
1.3	Молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры	6
1.4	Закон Дальтона	7
1.5	Барометрическая формула. Распределение Больцмана	7
1.6	Закон Максвелла о распределении молекул по скоростям	8
1.7	Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул	10
2	Явления переноса	12
2.1	Диффузия	12
2.2	Теплопроводность	13
2.3	Внутреннее трение (вязкость)	13
3	Физические основы термодинамики	15
3.1	Термодинамические системы. Равновесные состояния и равновесные процессы	15
3.2	Внутренняя энергия идеального газа. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы	15
3.3	Работа и теплота	16
3.4	Первое начало термодинамики (ПНТ)	17
3.5	Работа газа при изменении его объема	17
3.6	Теплоемкость	19
3.7	Применение ПНТ к изопротессам	19
3.7.1	Изохорический процесс	19
3.7.2	Изобарический процесс	20
3.7.3	Изотермический процесс	21
3.7.4	Адиабатический процесс	21
3.8	Теплоемкость идеального газа	23
3.9	Круговые процессы (циклы)	24
3.10	Цикл Карно	25
3.11	Энтропия	26
3.12	Статистическое представление энтропии	27
3.13	Термодинамические потенциалы	29
3.14	Второе начало термодинамики (ВНТ)	30
3.15	Силы и потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий	30
3.16	Уравнение Ван-дер-Ваальса	30
3.17	Реальные изотермы	32
3.18	Эффект Джоуля-Томсона	33

4	Фазы и фазовые переходы	35
4.1	Испарение и конденсация	35
4.2	Фазовые диаграммы. Тройная точка	36
4.3	Кристаллическое состояние	37
4.4	Физические типы кристаллов	38
4.5	Тепловое движение кристаллов	38
4.6	Теплоемкость кристаллов. Закон Дюлонга и Пти	39
4.7	Механизм теплопроводности в кристаллах	40
4.8	Строение жидкостей	41
4.9	Жидкие кристаллы – мезофаза	42

1. Основные положения молекулярно–кинетической теории

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям *любое тело состоит из атомов и молекул*.

Число атомов и молекул в любом теле огромно. Например, в 1 м^3 газа при обычных условиях содержится $\approx 10^{25}$ молекул, а в жидких и твердых телах $\approx 10^{28}$ молекул.

Физические свойства макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц, изучаются двумя взаимно дополняющими методами: *статистическим* и *термодинамическим*.

Статистический метод основан на использовании теории вероятностей и определенных моделей строения изучаемых систем.

Раздел физики, в котором с помощью статистического метода изучаются физические свойства макроскопических систем, называется *статистической физикой*.

При *термодинамическом методе* исследования не рассматривается внутреннее строение изучаемых тел, а анализируются условия и количественные соотношения при различных превращениях энергии, происходящих в системе.

Раздел физики, в котором физические свойства макроскопических систем изучаются с помощью термодинамического метода, называется *термодинамикой*.

Состояние системы задается термодинамическими параметрами (параметрами состояния). Обычно в качестве параметров состояния выбирают: объем V , м^3 ; давление p , Па, ($p = dF_n/dS$, где dF_n — модуль нормальной силы, действующей на малый участок поверхности тела площадью dS , $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} / 1 \text{ м}^2$); термодинамическую температуру T , К ($T = 273,15 + t$).

1.1. Уравнение состояния идеального газа

Идеальным называется газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом на расстоянии.

При нормальных условиях, т.е. давлении $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм ртутного столба) и температуре $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ($t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) многие газы (H_2 , O_2 , N_2 , воздух и др.) можно считать с хорошим приближением идеальными.

Эффективные диаметры d молекул различных газов имеют величины порядка 10^{-10} м и при нормальных условиях концентрация молекул $n = N/V \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$, то среднее расстояние между молекулами $\langle r \rangle \approx \sqrt[3]{n^{-1}} \approx 10^{-8} \text{ м}$, велико по сравнению с d , поэтому силами притяжения можно пренебречь.

Опытным путем было установлено, что при обычных условиях параметры состояния газов подчиняются уравнению Клапейрона

$$pV/T = B = \text{const}. \quad (1)$$

Идеальный газ строго подчиняется уравнению (1), которое, является *уравнением состояния идеального газа*.

Согласно закону Авогадро, при нормальных условиях объем моля любого газа равен $V_0 = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Один моль любого газа содержит одно и то же число молекул $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, называемое *постоянной Авогадро*. Массу моля обозначают буквой M . Если m_0 — масса одной молекулы, то масса моля или молярная масса

$$M = m_0 N_A. \quad (2)$$

Для кислорода O_2 $M = 0,032$ кг/моль, для азота N_2 $M = 0,028$ кг/моль. Подставляя эти значения в (1) и обозначая V для одного моля как R , находим

$$R = p_0 V_0 / T_0 = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} / 273,15 = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (3)$$

Константу R называют универсальной газовой постоянной. Тогда для одного моля газа

$$pV = RT. \quad (4)$$

Для произвольной массы m газа можно переписать (4) в виде

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad pV = \nu RT, \quad (5)$$

где $\nu = m/M$ — число молей. Очевидно, что

$$\nu = N/N_A, \quad (6)$$

где N — число молекул, содержащихся в массе газа m . Уравнение (5) называется *уравнением Клапейрона-Менделеева*.

Введем постоянную Больцмана

$$k = R/N_A. \quad (7)$$

Тогда из уравнения (5) получаем

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = NkT, \quad (8)$$

Разделив обе части этого уравнения на объем газа V получим

$$p = nkT, \quad (9)$$

где $n = N/V$ — концентрация молекул, м⁻³.

Под *термодинамическим процессом* понимают всякое изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров p, V, T .

Примеры простейших термодинамических процессов:

1. Изотермический процесс $T = \text{const}, pV = \text{const}$.
2. Изобарический процесс $p = \text{const}, V = C_1 T$.
3. Изохорический процесс $V = \text{const}, P = C_2 T$.
4. Адиабатический процесс, происходящий без теплообмена между системой и внешней средой.

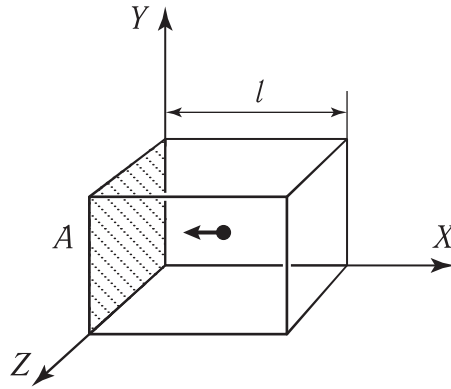


Рис. 1

1.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Пусть в сосуде в виде куба со стороной l находится N молекул. Молекула движется в одном из 6 возможных направлений, например параллельно оси X со скоростью v . Ударяясь о стенку A куба молекула оказывает на него давление. Найдем его (рисунок 1). Согласно второму закону Ньютона сила давления

$$F = \frac{dp}{dt},$$

где

$$dp = p_2 - p_1 = m_0 v_2 - m_0 v_1.$$

Предполагая, что происходит абсолютно упругий удар, имеем $v_1 = v_2 = v$ (рисунок 2). Изменение импульса

$$dp = m_0 v_2 - (-m_0 v_1) = 2m_0 v.$$

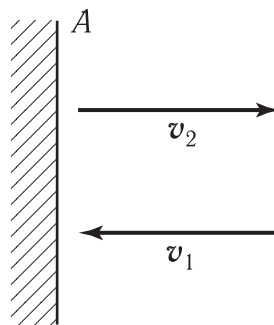


Рис. 2

Молекула вернется в исходное состояние (в центр куба) спустя время

$$dt = \left(\frac{l}{2} + \frac{l}{2} \right) / v = l/v.$$

В итоге получаем

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{2m_0 v^2}{l}. \quad (10)$$

Если число молекул в сосуде N , то к стенке A движется в среднем $N/6$ молекул и они создают среднюю силу давления на стенку

$$\langle F \rangle = \frac{NF}{6} = \frac{Nm_0 \langle v^2 \rangle}{3l}, \quad (11)$$

где $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат скорости молекул.

Давление, оказываемое на стенку сосуда, площадь которой $S = l^2$,

$$p = \frac{\langle F \rangle}{S} = \frac{Nm_0 \langle v^2 \rangle}{3l^3}. \quad (12)$$

Учитывая, что $N/l^3 = N/V = n$, т.е. равно концентрации молекул, а также, что

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \langle W_k \rangle \quad (13)$$

— средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle W_k \rangle. \quad (14)$$

1.3. Молекулярно-кинетическое толкование термодинамической температуры

Учитывая, что $n = N/V = N_A(m/M)/V$, где V — объем газа, тогда

$$pV = \frac{2}{3} N_A \frac{m}{M} \langle W_k \rangle. \quad (15)$$

Согласно уравнению Клапейрона-Менделеева $pV = (m/M)RT$, откуда

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (16)$$

Таково молекулярно-кинетическое толкование *термодинамической температуры*.

Учитывая, что

$$\langle W_k \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2},$$

где $\langle v^2 \rangle = (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2)/N$ — средний квадрат скорости молекул газа, из (16) находим среднюю квадратичную скорость

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

1.4. Закон Дальтона

Было показано, что $P = nkT$, если $n = n_1 + n_2 + \dots + n_i$, то

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) kT = p_1 + p_2 + \dots + p_i,$$

где p_i — парциальное давление.

1.5. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

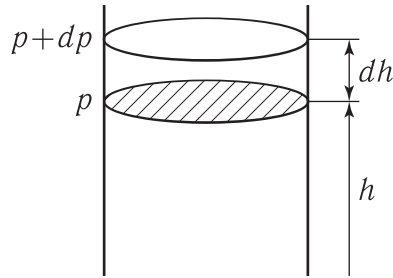


Рис. 3

Рассмотрим газ в сосуде. Если атмосферное давление на высоте h равно p , то на высоте $h + dh$ оно равно $p + dp$ (при $dh > 0$ $dp < 0$, т.к. давление с высотой убывает).

Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой dh с основанием 1 м^2 :

$$p - (p + dp) = \rho g dh,$$

где ρ — плотность газа.

Следовательно,

$$dp = -\rho g dh. \quad (17)$$

Воспользовавшись уравнением

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

находим, что

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Подставив это выражение в (17), получим

$$dp = -\frac{Mg}{RT}p dh.$$

Или

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dh. \quad (18)$$

Интегрируя (18) от $h = 0$ до h находим,

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

Проведя потенцирование получим барометрическую формулу:

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT} = p_0 e^{-m_0 gh/kT}, \quad (19)$$

где $m_0 = M/N_A$, $k = R/N_A$.

Формулу (19) можно преобразовать, если воспользоваться выражением (9) $p = nkT$:

$$n = n_0 e^{-Mgh/RT} = n_0 e^{-m_0 gh/kT}, \quad (20)$$

где $m_0 gh = W_n$ — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, тогда

$$n = n_0 e^{-W_n/kT}. \quad (21)$$

Больцман доказал, что формула (21) справедлива в случае потенциального поля любой природы.

1.6. Закон Максвелла о распределении молекул по скоростям

В газе, находящемся в состоянии равновесия, установится некоторое стационарное распределение молекул по скоростям, которое подчиняется *статистическому закону*. Закон был теоретически выведен *Максвеллом* в 1859 г.

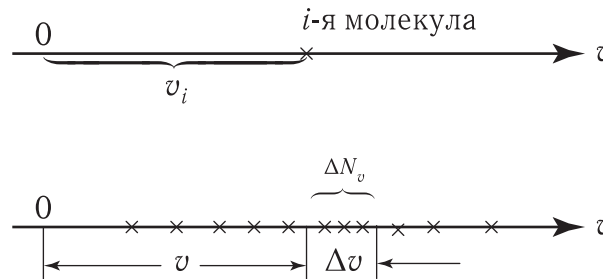


Рис. 4

При выводе этого закона Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии теплового движения при одинаковой температуре.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $F(v)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям:

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2. \quad (22)$$

Функция $F(v)$ характеризует плотность вероятности того, что скорость молекулы равна v и поэтому эта функция удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{+\infty} F(v) dv = 1. \quad (23)$$

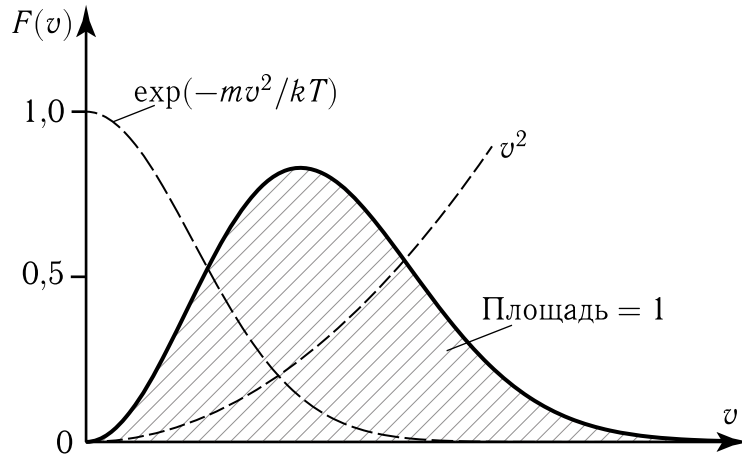


Рис. 5

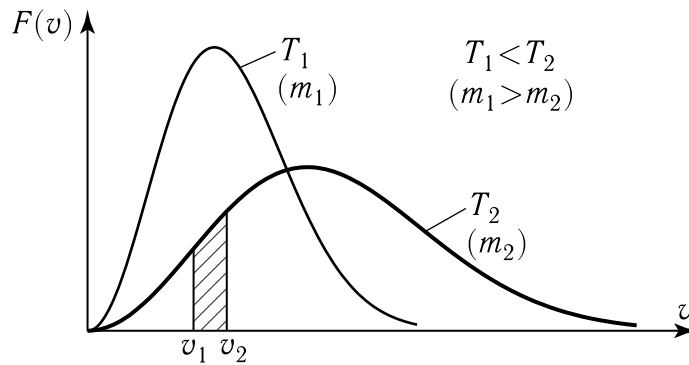


Рис. 6

Анализ показывает, что вид функции зависит от массы молекулы m_0 и от температуры T . Характерно, что $F(v)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при v_B и затем стремится к нулю.

Используя функцию распределения, можно найти число молекул $\Delta N/N$, скорости которых лежат в интервале от v_1 до v_2

$$\Delta N/N = \int_{v_1}^{v_2} F(v)dv, \quad (24)$$

которое находится как площадь полоски (рисунок 6).

Скорость, при которой функция распределения молекул по скоростям максимальна, называется наиболее вероятной скоростью v_B . Исследование (22) на максимум позволило найти наиболее вероятную скорость молекул

$$v_B = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/M}. \quad (25)$$

Кроме наиболее вероятной и средней квадратичной скорости молекул газа, используется также средняя скорость молекул $\langle v \rangle$ или средняя арифметическая ско-

рость. Она определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v F(v) dv.$$

Подставляя $F(v)$ (см. выражение 22) и интегрируя, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m_0} = \sqrt{8RT/\pi M}. \quad (26)$$

Можно показать (рисунок 7), что значения этих скоростей относятся друг к другу как:

$$v_B : \langle v \rangle : v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

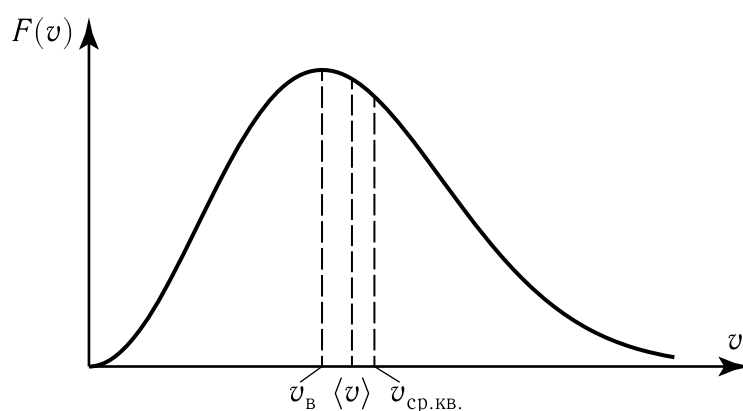


Рис. 7

Средняя и средняя квадратичная скорости превышают наиболее вероятную скорость на 13% и 22% соответственно.

Исходя из распределения молекул по скоростям (22), можно найти распределение молекул газа по кинетическим энергиям поступательного движения молекул $W_k = m_0 v^2 / 2$.

Это распределение характеризуется функцией $f(W_k)$, которая вводится аналогично $F(v)$

$$f(W_k) = \frac{dN(W_k)}{N \cdot dW_k} = 2\pi^{-1/2} (kT)^{-3/2} W_k^{1/2} e^{-W_k/kT}. \quad (27)$$

1.7. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

Молекулы газа, находясь в состоянии хаотического движения, непрерывно сталкиваются друг с другом.

Между двумя последовательными столкновениями молекулы проходят некоторое расстояние λ которое называется *длиной свободного пробега* молекул. В кинетической теории вводится понятие *средней длины свободного пробега* молекул $\langle \lambda \rangle$.

Будем считать, что молекулы представляют собой шарики некоторого диаметра d порядка 10^{-10} м, зависящего от природы газа.

Двигаясь со средней скоростью $\langle v \rangle$, молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся в цилиндре радиуса d .

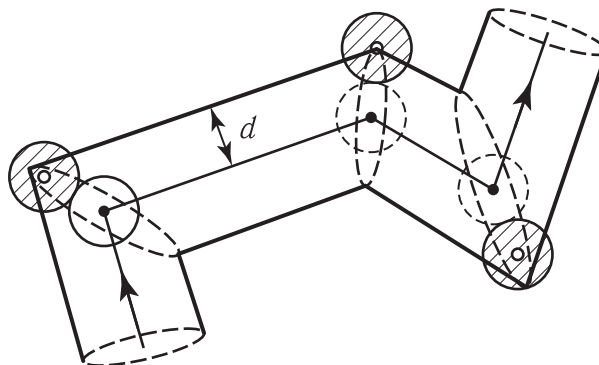


Рис. 8

Среднее число столкновений $\langle z \rangle$ (с неподвижными молекулами) за время Δt равно числу молекул внутри цилиндра, диаметра $2d$ и длины $\langle v \rangle \Delta t$, т.е.

$$\langle z \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t n,$$

где n — концентрация молекул.

С учетом движения других молекул

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t n. \quad (28)$$

Средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \langle v \rangle \Delta t / \langle z \rangle = 1 / (\sqrt{2} \pi d^2 n),$$

т.е. обратно пропорциональна концентрации молекул (или давлению p т.к. $p = nkT$).

Можно сказать, что при нормальных условиях $\langle \lambda \rangle = 10^{-7}$ м и число столкновений за 1 секунду $\langle z \rangle / \Delta t = 1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

2. Явления переноса

Беспорядочность теплового движения молекул газа приводят к изменению скоростей и энергий частиц. Если в газе существует пространственная неоднородность плотности, температуры, скорости перемещения отдельных слоев, то происходит самопроизвольное выравнивание этих неоднородностей. В газе возникают потоки вещества, энергии, импульса упорядоченного движения молекул.

Эти потоки, характерные для неравновесных состояний газа, являются физической основой особых процессов, объединенных общим названием «явления переноса». К этим явлениям относятся диффузия, теплопроводность и внутреннее трение.

2.1. Диффузия

Это перенос массы из мест с большей плотностью ρ к местам с меньшей плотностью.

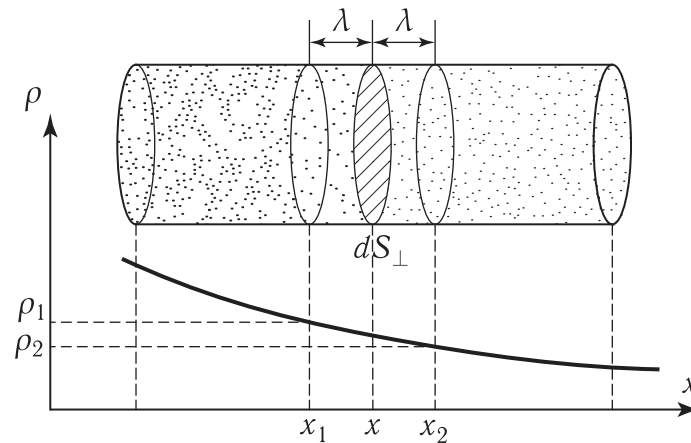


Рис. 9

Фик (1855 г) установил, что перенесенная масса dm через расположенную перпендикулярно направлению переноса вещества площадку dS_{\perp} за время dt

$$dm = -D(d\rho/dx)dS_{\perp}dt, \quad (29)$$

где $d\rho/dx$ характеризует скорость изменения плотности ρ на единицу длины x , D — коэффициент диффузии.

Можно показать, что для газов

$$D = (1/3) \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (30)$$

Знак минус в (29) указывает, что перенос массы при диффузии происходит в направлении убывания плотности, т.е. вдоль оси Ox , если $\rho_1 > \rho_2$ ($d\rho/dx < 0$).

2.2. Теплопроводность

Это перенос теплоты (внутренней энергии) от более нагретых мест к менее нагретым местам.

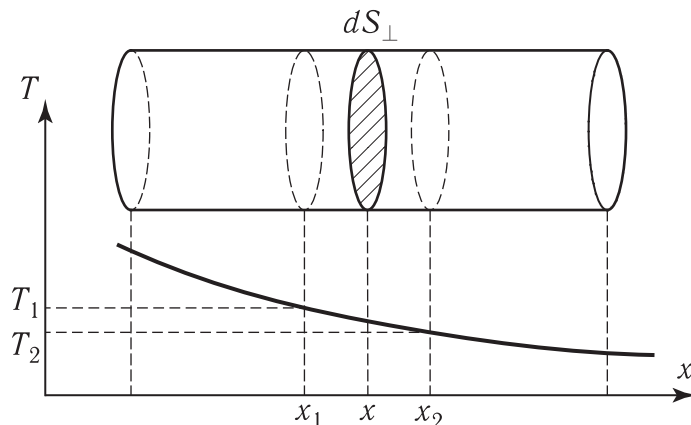


Рис. 10

Фурье (1822 г.) установил, что количество теплоты dQ , которое переносится вследствие теплопроводности через площадку dS_{\perp} за время dt

$$dQ = -\chi(dT/dx)dS_{\perp}dt, \quad (31)$$

где dT/dx характеризует скорость изменения температуры T на единицу длины x , χ — коэффициент теплопроводности.

Можно показать, что для газов

$$\chi = (1/3) \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho. \quad (32)$$

где c_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме газа. Знак минус в (31) указывает, что при теплопроводности перенос внутренней энергии происходит в направлении убывания температуры, т. е. вдоль оси Ox , если $T_2 > T_1$ ($DT/dx < 0$).

2.3. Внутреннее трение (вязкость)

Оно возникает между слоями жидкости или газа, движущимися упорядоченно с различными скоростями u .

Из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями. В результате этого импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее — увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Согласно закону Ньютона (1687 г.) сила внутреннего трения между слоями газа

$$F = -\eta(du/dx)D, \quad (33)$$

где du/dx характеризует быстроту изменения скорости u на единицу длины x , S — площадь, на которую действует сила (площадка S перпендикулярна x), η — коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость).

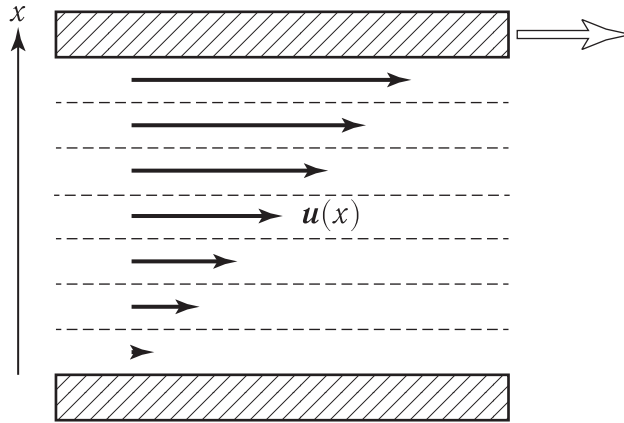


Рис. 11

Можно показать, что

$$\eta = (1/3) \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho. \quad (34)$$

Знак минус в (33) указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости слоев u .

Анализ формул (30), (32), (34) показывает, что

$$\eta = \rho D \quad \chi = \eta c_v. \quad (35)$$

Используя эти формулы, можно по найденным из опыта одним величинам, определить другие.

3. Физические основы термодинамики

Термодинамика как и молекулярная физика занимается изучением физических процессов, происходящих в макроскопических системах, взаимодействующих друг с другом и внешними телами.

В основе термодинамики лежат принципы, являющиеся обобщением опытных данных: *принцип температуры* (часто называемый нулевым началом термодинамики), *принцип энергии* (I начало), *принцип энтропии* (II начало) и *постулат Нернста* (III начало термодинамики)

3.1. Термодинамические системы. Равновесные состояния и равновесные процессы

Будем называть *термодинамической системой* любое макроскопическое тело, находящееся в равновесном состоянии.

Состояния любой термодинамической системы могут быть заданы с помощью ряда параметров, например, для газа P, V, T , для жидкости — α (коэффициент поверхностного натяжения), T и т.д.

Состояния системы, при котором температура или давление меняется от точки к точке, называются *неравновесными*.

Процесс перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное, называется *процессом релаксации*, он характеризуется *временем релаксации*.

Сформулированный признак термодинамических систем настолько важен, что он получил название *нулевого начала термодинамики*. По существу, нулевое начало термодинамики постулирует существование температуры.

3.2. Внутренняя энергия идеального газа. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

Важной характеристикой термодинамической системы является ее *внутренняя энергия* U — энергия хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

Число степеней свободы i : это число независимых координат, полностью определяющих положение тела в пространстве. Так, например, положение материальной точки определяется тремя координатами (x, y, z) , следовательно, $i = 3$. Тонкий стержень имеет 5 степеней свободы $(x, y, z, \theta, \varphi)$, т.е. 3 поступательные и 2 вращательные, твердое тело имеет 6 степеней свободы $(x, y, z, \theta, \varphi, \psi)$, т.е. 3 поступательные и 3 вращательные.

Для одноатомных молекул газа (He, Ne, Ar) $i = 3$, двухатомных молекул (H_2, O_2, N_2) с жесткой связью атомов $i = 5$, трех- и более атомных молекул газа с жесткой связью атомов (CO_2, NH_3) $i = 6$.

Атомы могут совершать колебания (рисунок 12). Полное число степеней свободы i будет равно $\Sigma = i + 2i_{\text{колеб}}$. В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью атомов, для них $i_{\text{колеб}} = 0$.

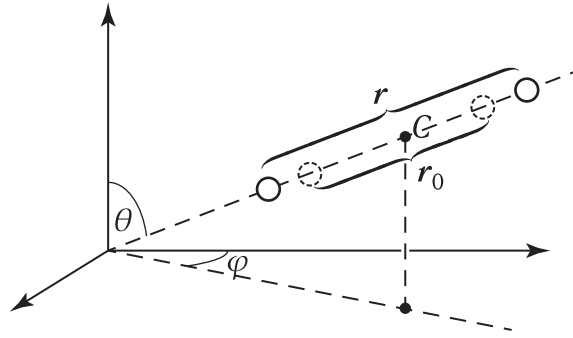


Рис. 12

Независимо от числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. На каждую из них приходится в среднем энергия, равная $1/3$ значения $\langle W_k \rangle$, т.е.

$$\frac{\langle W_k \rangle}{3} = \frac{kT}{2}.$$

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы — утверждает: *на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $kT/2$.*

Следовательно, средняя кинетическая энергия молекулы, имеющей i степеней свободы,

$$\langle W_k \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (36)$$

В идеальном газе внутренняя энергия U представляет собой кинетическую энергию его молекул.

Для одного моля

$$U = \langle W_k \rangle N_A = \frac{i}{2} kT N_A = \frac{i}{2} RT, \quad (37)$$

для произвольной массы m газа

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT, \quad (38)$$

где M — масса моля, $\nu = m/M$ — число молей.

3.3. Работа и теплота

Внутренняя энергия закрытой системы может изменяться различными способами:

- путем *совершения работы* внешними телами над системой;
- путем *теплообмена*, т.е. процесса обмена внутренними энергиями при контакте тел с различными температурами.

Энергию, передаваемую от одних тел к другим в процессе теплообмена, называют *теплотой*.

Таким образом, можно говорить о *двух формах передачи* энергии от одних тел к другим: *работе и теплоте*. Энергия механического движения может превращаться в энергию теплового движения и наоборот.

Применительно к термодинамическим процессам этим законом и является *первое начало термодинамики*, установленное в результате обобщения многовековых опытных данных.

3.4. Первое начало термодинамики (ПНТ)

Допустим, что некоторая термодинамическая система (например, газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладая *внутренней энергией* U_1 , получила некоторое *количество теплоты* Q и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией U_2 , совершила работу A над внешней средой, т.е. против внешних сил. В этом случае

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

или

$$Q = \Delta U + A. \quad (39)$$

Уравнение (39) выражает *первое начало термодинамики*: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил.

Для малых процессов выражение (39) записывают в дифференциальной форме

$$dQ = dU + dA$$

или в более корректной форме

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (40)$$

поскольку только dU является полным дифференциалом, а δQ и δA полными дифференциалами не являются.

Из формулы (39) следует, что в СИ количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т.е. в джоулях (Дж).

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $\Delta U = 0$. Согласно (39) $A = Q$, т.е. *вечный двигатель первого рода* не возможен.

3.5. Работа газа при изменении его объема

Найдем работу, совершаемую газом при изменении его объема,

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV,$$

где S — площадь поршня, $Sdl = dV$ — изменение объема газа.

Таким образом,

$$\delta A = pdV. \quad (41)$$

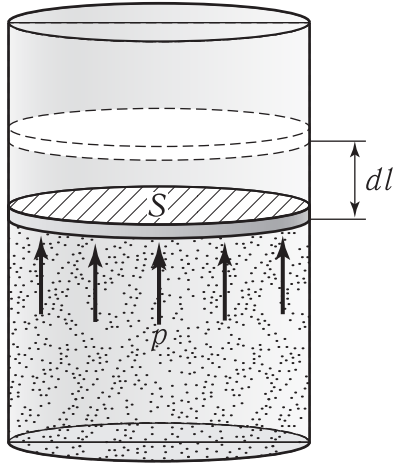


Рис. 13

Полная работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (42)$$

Графически она изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $p(V)$. Т.е., работа зависит от всего хода процесса.

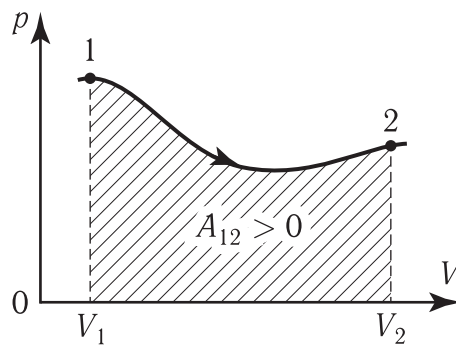


Рис. 14

Интеграл (42) зависит от пути, по которому газ переходит из состояния 1 в состояние 2, и поэтому подынтегральное выражение не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. С учетом ((41) ПНТ можно представить в другой форме

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (43)$$

3.6. Теплоемкость

Удельная теплоемкость вещества — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (44)$$

Молярная теплоемкость — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (45)$$

где $\nu = m/M$ — количество молей вещества.

3.7. Применение ПНТ к изопроцессам

3.7.1. Изохорический процесс

$V = \text{const}$. Диаграмма этого процесса (изохора) на рисунке 15. Процесс 1–2 соответствует нагреванию, а процесс 2–1 — охлаждению газа. При изохорическом процессе газ не совершает работы:

$$\delta A = p dV = 0$$

и вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии, т.е.

$$\delta Q = dU$$

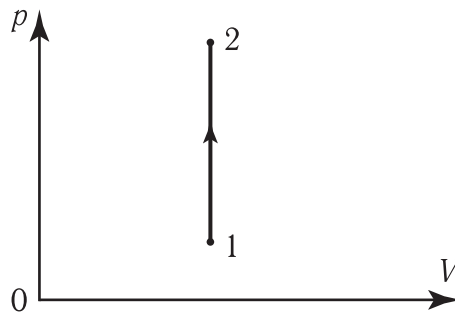


Рис. 15

Согласно формуле (38) для произвольной массы газа

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT$$

и поэтому

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT = \nu \frac{i}{2} R dT, \quad (46)$$

и молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{iR}{2}. \quad (47)$$

Таким образом,

$$\delta Q = dU = \nu C_V dT. \quad (48)$$

3.7.2. Изобарический процесс

$P = \text{const}$. Диаграмма этого процесса (изобара) на рисунке 16. Он осуществляется при нагревании (процесс 1–2) или охлаждении (процесс 2–1) газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем, на который действует постоянное внешнее давление.

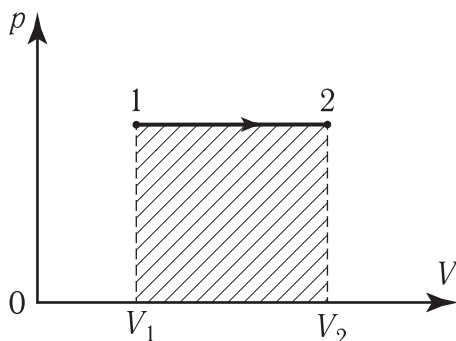


Рис. 16

Учитывая, что для произвольной массы газа

$$U = \frac{i}{2} \nu RT, \quad pV = \nu RT,$$

запишем ПНТ в дифференциальной форме для изобарического процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT. \quad (49)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{iR}{2} + R = C_V + R. \quad (50)$$

Выражение

$$C_p = C_V + R \quad (51)$$

называется *уравнением Майера*; оно показывает, что C_p всегда больше C_V на величину *универсальной газовой постоянной* R .

Таким образом, *физический смысл* универсальной газовой постоянной R : она численно равна работе, совершаемой одним молем идеального газа при его изобарическом нагревании на 1 К.

С учетом (50) первое начало термодинамики для изобарического процесса имеет вид

$$\delta Q = \nu C_p dT. \quad (52)$$

кроме того,

$$dU = \nu C_V dT, \quad \delta A = \nu R dT.$$

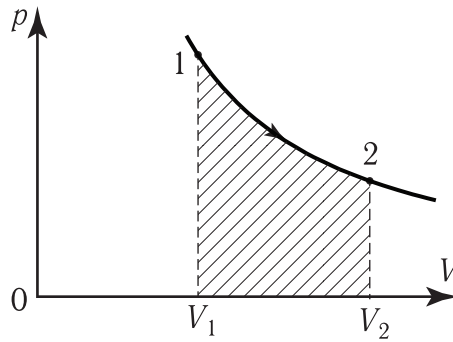


Рис. 17

3.7.3. Изотермический процесс

$T = \text{const}$. Например, процессы кипения, конденсации, плавления и кристаллизации химически чистых веществ происходят при постоянной температуре, если внешнее давление постоянно.

Для идеального газа при $T = \text{const}$ выполняется закон Бойля–Мариотта

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

Диаграмма изотермического процесса (*изотерма*) на рисунке 17.

Внутренняя энергия идеального газа в изотермическом процессе не изменяется, т.е.

$$dU = \nu C_V dT = 0,$$

так как $T = \text{const}$ и $dT = 0$.

Таким образом, из ПНТ

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

следует, что $\delta Q = \delta A$, т.е. вся теплота, сообщаемая газу, расходуется на совершение им *работы* против внешних сил:

$$Q_{12} = A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (53)$$

где $\nu = m/M$ — число молей.

Процесс 1–2 (см. рисунок 17) соответствует изотермическому расширению газа, в этом случае $Q_{12} > 0$ и $A_{12} > 0$. Обратный процесс 2–1 соответствует изотермическому сжатию газа, для него $Q_{12} < 0$ и $A_{12} < 0$.

3.7.4. Адиабатический процесс

Это процесс, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между системой и окружающей средой. Из ПНТ ($\delta Q = dU + \delta A$) для адиабатического процесса следует $\delta A = -dU$ т.е. внешняя работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы.

Учитывая, что $dU = \nu C_V dT$, работа расширения газа от объема V_1 до V_2 (температура газа уменьшается от T_1 до T_2):

$$A_{12} = -\nu C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_V (T_1 - T_2). \quad (54)$$

Для адиабатического процесса (один моль) ПНТ:

$$C_V dt + p dV = 0. \quad (55)$$

Заменяя в (55) $p = (\nu RT)/V$ получим

$$C_V dT + \frac{RT dV}{V} = 0,$$

или

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0;$$

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0;$$

откуда

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const};$$

заменяем $C_p - C_V = R$, а $R/C_V = \gamma - 1$, где

$$\gamma = C_p/C_V$$

получим

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{или} \quad pV^\gamma = \text{const}. \quad (56)$$

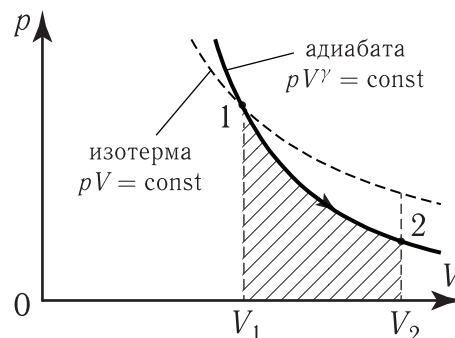


Рис. 18

Это уравнение называют уравнением Пуассона, где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

— показатель адиабаты (коэффициент Пуассона).

pV линия, изображающая адиабатический процесс (рисунок 18), называется адиабатой. Так как $\gamma > 1$, то адиабата идет круче, чем изотерма, уравнение которой $pV = \text{const}$. Процесс 1–2 — адиабатическое расширение газа. В этом случае $\delta A > 0$, $dU > 0$. Процесс 2–1 — адиабатическое сжатие газа. В этом случае $\delta A < 0$, $dU < 0$.

3.8. Теплоемкость идеального газа

Молярные теплоемкости равны:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{v dT} \right)_V = \frac{i}{2} R,$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{v dT} \right)_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R, \text{ а}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}.$$

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			i	C_V	C_p	γ
		поступат.	вращат.	колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,40
	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	1,33

Газ	Атомов в молекуле	$C_V \cdot 10^{-3}$		$C_p \cdot 10^{-3}$		γ	
		дж/К · кмоль		дж/К · кмоль			
		теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
Гелий (He)	1	12,5	12,5	20,8	20,9	1,67	1,67
Кислород O ₂	2	20,8	20,9	29,1	28,9	1,40	1,40
Окись углерода (CO)	2	20,8	21,0	29,1	29,3	1,40	1,40
Пары воды (H ₂ O)	3	25,0	27,8	33,2	36,2	1,33	1,31

Экспериментальная зависимость теплоемкости для молекулярного водорода (H₂) приведена на рисунке 19.

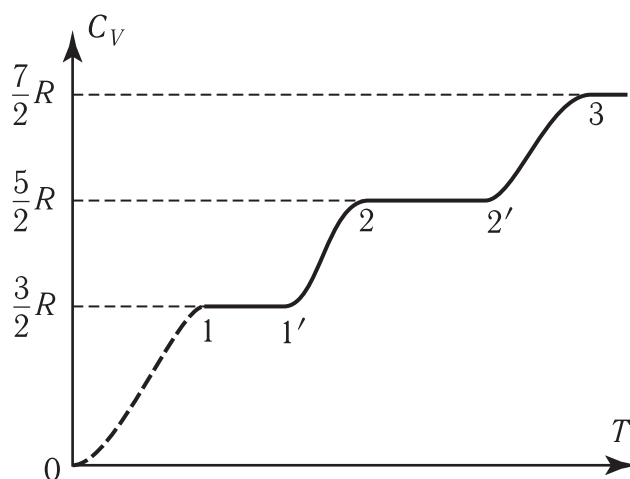


Рис. 19

3.9. Круговые процессы (циклы)

Процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние, называется круговым процессом или циклом.

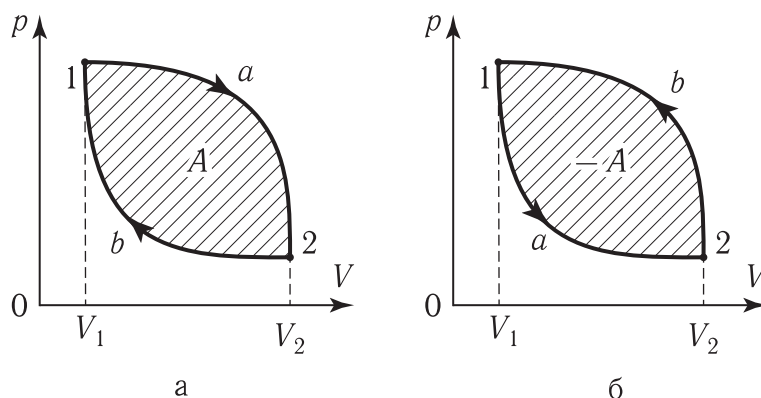


Рис. 20

Цикл можно разбить на процесс расширения 1–2 и сжатия 2–1. Работа расширения, которая определяется площадью фигуры 1a2V₂V₁1, положительна, т.к. $dV > 0$. Работа сжатия, которая определяется площадью фигуры 2b1V₁V₂2, отрицательна, т.к. $dV < 0$ (рисунок 20а).

Если за цикл совершается положительная работа

$$A = \oint pdV > 0,$$

то он называется прямым (рисунок 20а). Если за цикл совершается отрицательная работа

$$A = \oint pdV < 0,$$

то он называется обратным (рисунок 20б). В случае *обратного цикла* внешние тела совершают над газом положительную работу — работу по сжатию газа A' . Газ в этом случае совершает отрицательную работу $A = -A'$. В результате кругового процесса изменение внутренней энергии газа Δ равно нулю. Поэтому ПНТ для кругового процесса:

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

т.е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты. Система может теплоту, как получать, так и отдавать, поэтому

$$A = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 — количество теплоты, полученное системой, Q_2 — количество теплоты, отданное системой. Коэффициент полезного действия для кругового процесса

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (57)$$

Термодинамический процесс называется обратимым, если он может происходить как в *прямом*, так и в *обратном* направлении и при этом система возвращается в исходное состояние.

3.10. Цикл Карно

Французский физик и инженер Н. Карно (1796-1832) опубликовал работу, в которой теоретически проанализировал обратимый экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат.

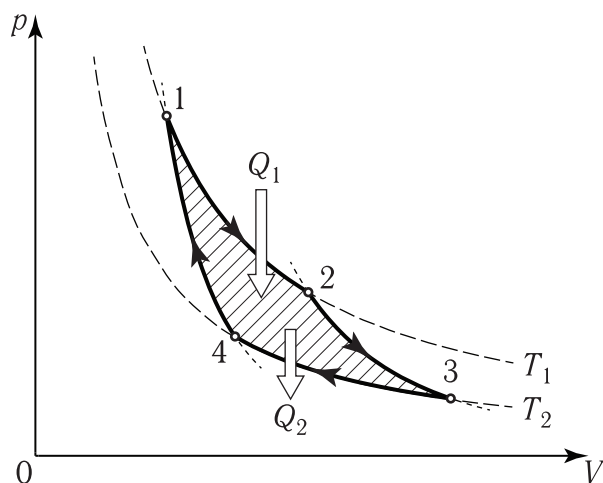
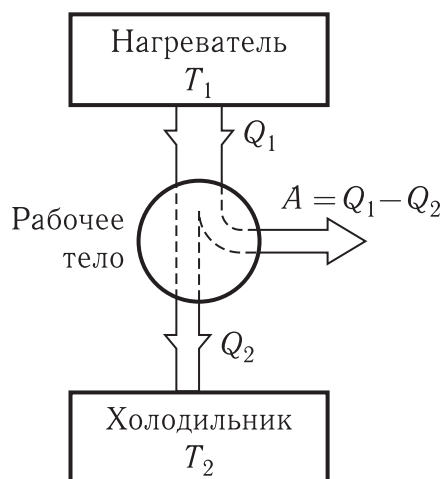


Рис. 21



Цикл Карно изображен на рисунке 21, где изотермическое расширение и сжатие заданы кривыми 1–2 и 3–4, адиабатическое расширение и сжатие — кривыми 2–3 и 4–1.

Определим, согласно (57) КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

где Q_1 — количество теплоты, полученное газом от нагревателя, температура которого T_1 , Q_2 — количество теплоты, отданное газом холодильнику, температура которого T_2 . Было показано:

$$\begin{aligned} Q_1 &= A_{12} = \nu RT_1 \ln(V_2/V_1) \\ Q_2 &= A_{34} = \nu RT_2 \ln(V_3/V_4) \end{aligned}$$

Для того, что бы цикл был замкнут, состояния 4 и 1 должны принадлежать одной и той же адиабате, т.е. выполнятся условие:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1},$$

аналогично

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Деля эти два соотношения, получим:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Отсюда:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (58)$$

т.е. КПД определяется только температурами нагревателя и холодильника.

3.11. Энтропия

Функцию состояния S термодинамической системы, дифференциал которой определяется как $\delta Q/T = dS$ называют *энтропией* (измеряется в Дж/К). Видно, что dS и δQ имеют один и тот же знак. Понятие энтропии было введено в 1865 г. Клаузиусом.

Для идеального газа произвольной массы m с учетом формул

$$U = \frac{i}{2} \nu RT = \nu C_V T, \quad C_V = \frac{i}{2} R, \quad p = \frac{\nu RT}{V},$$

($\nu = m/M$ — число молей) ПНТ ($\delta Q = dU + \delta A$) принимает вид

$$\delta Q = \nu C_V dT + p dV = \nu C_V dT + \nu RT dV/V$$

и тогда

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \nu \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = \nu (C_V d \ln T + R d \ln V). \quad (59)$$

Если система переходит из состояния 1, характеризующегося параметрами p_1, V_1, T_1 , в состояние 2, характеризующееся параметрами p_2, V_2, T_2 , то изменение энтропии согласно (59)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \nu \left(C_V d \ln \frac{T_2}{T_1} + R d \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (60)$$

Для кругового процесса $P_2 = P_1$, $V_2 = V_1$, $T_2 = T_1$, из (60) следует, что

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} \equiv 0, \quad (61)$$

т.е. действительно $dS = Q/T$ является полным дифференциалом (не зависит от пути интегрирования) функции состояния S — энтропии.

1. Отношения (T_2/T_1) и (V_2/V_1) определяют знак слагаемых.
2. При изотермическом процессе $\Delta S = \nu [R \ln (V_2/V_1)]$.
3. При изохорическом процессе $\Delta S = \nu [C_V \ln (T_2/T_1)]$.
4. Для адиабатического процесса $\delta Q = TdS = 0$, то $dS = 0$ и $S = \text{const}$.

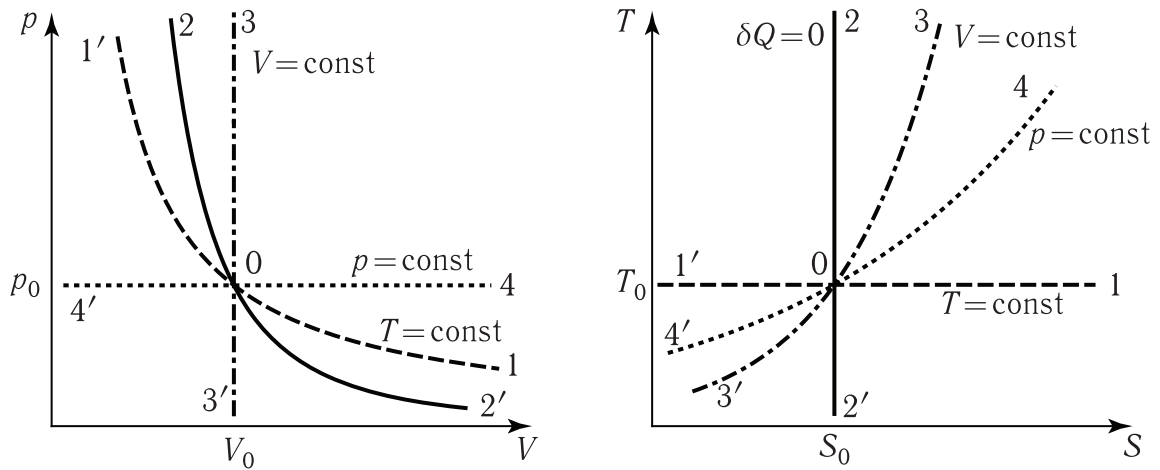


Рис. 22

Формула (60) позволяет построить термодинамические диаграммы в координатах $T - S$. Пусть точка 0 изображает начальное состояние идеального газа, тогда прямая $1 - 1'$ соответствует изотермическому процессу ($0 - 1$ — расширение, $0 - 1'$ — сжатие). Прямая $2 - 2'$ соответствует адиабатическому (изоэнтропийному) процессу ($0 - 2$ — сжатие, $1 - 2'$ — расширение). Изохорный процесс изображен линией $3 - 3'$ ($0 - 3$ — нагревание, $0 - 3'$ — охлаждение). Изобарический процесс изображен линией $4 - 4'$, идущей поперек изоchoры $3 - 3'$ ($0 - 4$ — расширение, $0 - 4'$ — сжатие).

3.12. Статистическое представление энтропии

С кинетической точки зрения энтропию можно определить как меру неупорядоченности системы. Охлаждая систему (например, газ) при постоянном объеме, мы непрерывно извлекаем из нее тепло и, следовательно, энтропию, т.е. $\delta Q < 0$ и $dS < 0$. При этом тепловое движение становится все менее интенсивным и упорядоченность системы повышается. Когда газ конденсируется, молекулы занимают

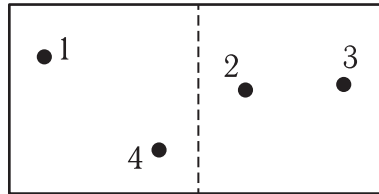
более определенные положения. Молекулы в кристалле занимают вполне определенные положения. Тогда при отвердевании выделяется *тепло*, и *энтропия* также убывает скачком. При *абсолютном нуле* тепловое движение прекращается. Следовательно, *неупорядоченность* будет также равна нулю и *энтропию* всех веществ при $T = 0$ принимают равной нулю.

Утверждение: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина, т.е.

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

называют *теоремой Нернста* (1906 г.).

Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: *энтропия* связывается с термодинамической вероятностью состояния системы. Термодинамическая вероятность Ω состояния системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.



Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (Ω)
число молекул слева	число молекул справа	№ молекул, находящихся слева	№ молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1	2, 3, 4	4
		2	1, 3, 4	
		3	1, 2, 4	
		4	1, 2, 3	
2	2	1, 2	3, 4	6
		1, 3	2, 4	
		1, 4	2, 3	
		2, 3	1, 4	
		2, 4	1, 3	
		3, 4	1, 2	
3	1	1, 2, 3	4	4
		1, 2, 4	3	
		1, 3, 4	2	
		2, 3, 4	1	
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
Всего способов				$2^4 = 16$

Макро-состояние моля кислорода, соответствующее $p = 1$ физической атмосфере и $T = 300$ К, может быть осуществлено числом микросостояний $\Omega = 10^{6,3 \cdot 10^{24}}$ [2].

Больцман в 1872 г. показал, что энтропия системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующей формулой

$$S = k \ln \Omega, \quad (62)$$

где k — постоянная Больцмана. Для выше приведенного примера $S = 200$ Дж/К.

3.13. Термодинамические потенциалы

Расчеты в термодинамике основываются на использовании *функций состояния*, называемых *термодинамическими потенциалами*. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемое системой тепло.

Исходя из определения энтропии (для равновесных процессов) $dS = \delta Q/T$ будем рассматривать соотношение

$$\delta Q = TdS.$$

Внутренняя энергия. Выражение первого начала Т.Д. ($\delta Q = dU + \delta A$) можно представить в виде:

$$TdS = dU + pdV$$

или

$$dU = TdS - pdV.$$

Адиабатический процесс: $\delta Q = 0, \quad dU = -pdV.$

Изохорический процесс: $dV = 0, \quad dU = TdS.$

Свободная энергия. Работа при изотермическом процессе ($T = \text{const}$), тогда $TdS = d(TS)$

$$dA = \delta Q - dU = -dU + TdS = -d(U - TS),$$

$$F = U - TS. \quad (63)$$

Энтальпия. Изобарический процесс — тогда

$$\delta Q = dU + dA = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + PV),$$

$$H = U + pV. \quad (64)$$

Термодинамический потенциал Гиббса.

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (65)$$

3.14. Второе начало термодинамики (ВНТ)

Второе начало термодинамики (ВНТ) в отличие от ПНТ справедливо только по отношению к термодинамическим системам.

Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус, 1850 г.).

Соответственно этой формулировке была доказана невозможность вечного двигателя второго рода, который целиком превращал бы в работу теплоту, извлекаемую из окружающих тел.

Энтропия изолированной системы не может убывать при любых происходящих в ней процессах, т.е. $dS \geq 0$, где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше — к необратимым процессам (Клаузиус, 1865 г.)

или: при реальных (необратимых) адиабатических процессах $dS > 0$, т.е. энтропия возрастает, достигая максимального значения в состоянии равновесия.

Формула Больцмана $S = k \ln W$ позволяет дать статистическое истолкование третьей формулировки ВНТ: Термодинамическая вероятность состояния изолированной системы при всех происходящих в ней процессах не может убывать.

3.15. Силы и потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий

Свойства *реальных газов* при высоких давлениях и низких температурах отличаются от свойств *идеальных газов*. Основная причина этого отличия заключается в том, что молекулы взаимодействуют друг с другом.

Радиус взаимодействия $r_{вз}$, который определяет некоторое расстояние, на котором еще можно считать молекулы взаимодействующими (например, $r_{вз} = 2r_0$). При $r \gg r_{вз}$ можно утверждать, что молекулы не взаимодействуют.

Газ характеризуется тем, что среднее расстояние между молекулами $r_{ср} \gg r_{вз}$. В газе молекулы между соударениями двигаются, не испытывая никаких сил, прямолинейно и равномерно. Силы действуют на них лишь в момент соударения.

Если молекулы находятся на расстоянии r , сравнимом с r_0 , то молекулы действуют друг на друга с некоторой силой. Зависимость потенциальной энергии $W_{п}$ взаимодействия двух молекул от расстояния между ними r представлена на рисунке 23а.

При $r = r_0$ энергия имеет минимум, следовательно, при $r = r_0$ две взаимодействующие молекулы находятся в положении устойчивого равновесия. При $r < r_0$ молекулы отталкиваются, а при $r > r_0$ — притягиваются.

Зависимость силы взаимодействия между молекулами $F(r) = -dW_{п}/dr$ от расстояния между ними представлена на рисунке 23б.

3.16. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Ван-дер-Ваальс (1873 г) внес в уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = RT$ две поправки.

Первая поправка связана с действием сил *отталкивания* между молекулами и учитывает собственный объем молекулы V_0 . Объем сосуда V заменяют свободным

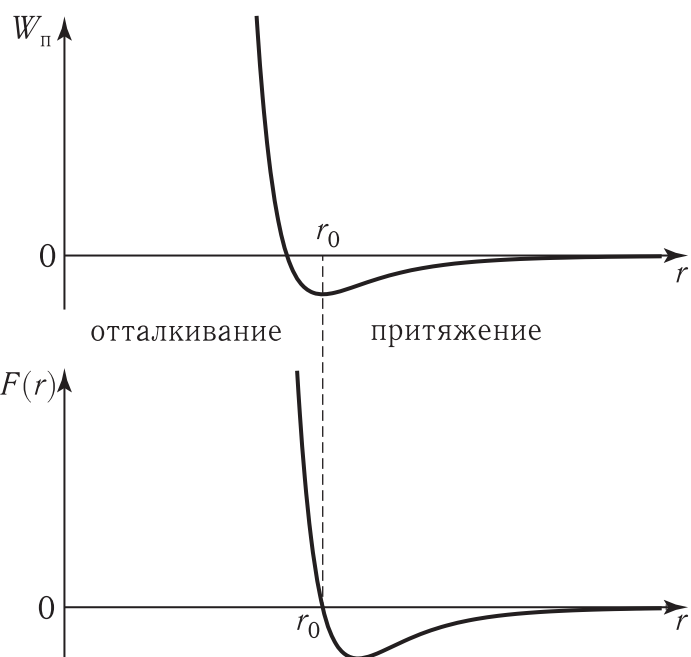


Рис. 23

объемом $V - b$, где $b = 4V_0N_A$. Для одного моля

$$p = \frac{RT}{V - b}. \quad (66)$$

Вторая поправка — в поверхностном слое вблизи стенки сосуда на молекулу, подлетающую к стенке, действует сила притяжения со стороны остальных молекул газа. $p = nkT$; $\Delta P \sim (N_A/V)^2$:

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

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (67)$$

Уравнение (67) — уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа, a и b — постоянные, зависящие только от вида газа.

Для произвольной массы газа уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT, \quad (68)$$

где $v = m/M$ — число молей газа, m — масса газа, M — масса моля.

Для значений p и T уравнение (67) — уравнение третьей степени относительно V и оно может иметь либо три вещественных корня (V_1, V_2, V_3), либо один вещественных корень (V_1) и два комплексно-сопряженных корня (рисунок 24).

Рассмотрим подробнее рисунок 24. $ABCDEF$ — левая, круто спадающая часть ее AB соответствует жидкому состоянию, правая пологая часть FG — газообразному. Переход из жидкого состояния в газообразное и обратно при обычных условиях

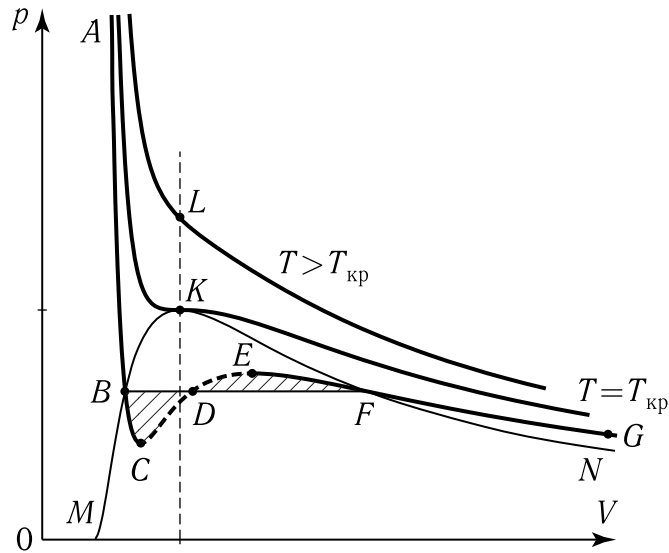


Рис. 24

происходит не вдоль участка $BCDEF$, а вдоль изобары BF , которая одновременно является и *реальной* изотермой.

Таким изобарам-изотермам BF соответствуют двухфазные состояния вещества — *жидкость + газ* (пар). Ветви BC и EF изображают метастабильные состояния вещества: *перегретую жидкость* и *пересыщенный пар* и могут быть осуществлены при определенных условиях.

С ростом температуры в точке K исчезают различия между жидкой и газообразной фазой (*однородная среда*).

Область, ограниченная сверху изотермой K и справа линией KBM соответствует жидкой фазе. Область, ограниченная сверху кривой $MVKFN$, соответствует жидкой и газообразной фазе (*жидкость + пар*) и область, расположенная правее линии $NKFN$, соответствует газообразной фазе.

При $T \gg T_{кр}$ и относительно малых давлениях реальные газы ведут себя как идеальные газы.

3.17. Реальные изотермы

На рисунке 25 показан вид экспериментально полученных изотерм, характерный для многих веществ.

При $V > V_1$ экспериментальная изотерма монотонно растет с уменьшением объема, что соответствует сжатию реального газа при постоянной температуре. Горизонтальный участок $V_1 - V_2$ соответствует сжижению газа, которое при заданной температуре происходит при постоянном давлении. При этом существует двухфазная система жидкость-газ. Наконец, при $V < V_2$ изотерма вновь становится монотонно убывающей функцией, что соответствует сжатию жидкости. При этом давление очень резко растет с уменьшением объема. Это связано с тем, что размеры молекул жидкостей становятся сравнимы с межмолекулярными расстояниями.

Совокупность участков изотерм реального газа, соответствующих двухфазным системам жидкость-газ, образуют колоколообразную фигуру, вершиной которой яв-

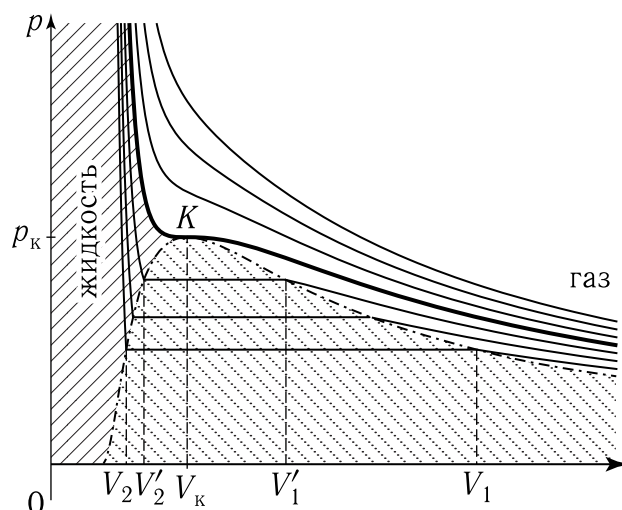


Рис. 25

ляется критическая точка K . При температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии. При температуре ниже критической, вещество может быть сжижено.

3.18. Эффект Джоуля-Томсона

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатического расширения, или, как говорят, *адиабатического дросселирования* — медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (например, пористую перегородку), называется эффектом Джоуля–Томсона.

Эффект свидетельствует о наличии в газе сил межмолекулярного взаимодействия (обнаружение этих сил было целью опытов Джоуля и Томсона). При наличии сил притяжения молекул энергия газа включает как кинетическую энергию молекул, так и потенциальную энергию их взаимодействия. Адиабатическое расширение газа приводит к росту потенциальной энергии взаимодействия молекул (расстояния между ними увеличиваются) за счёт кинетической. В результате тепловое движение молекул замедлится, температура расширяющегося газа будет понижаться.

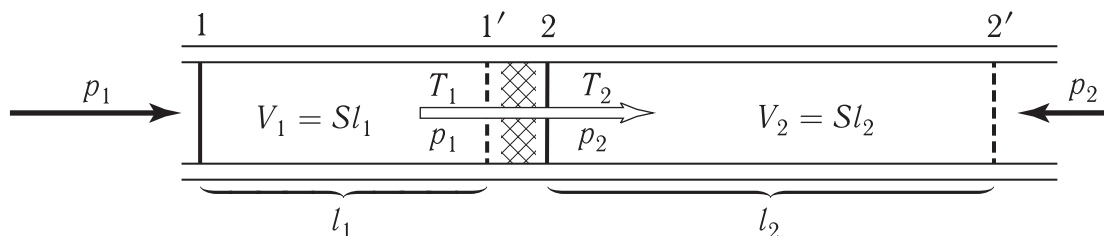


Рис. 26

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (69)$$

Эффект Джоуля–Томсона принято называть положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ($\Delta T < 0$), и отрицательным, если газ нагревается ($\Delta T > 0$).

При больших перепадах давления на дросселе температура газа изменяется весьма значительно. Так, при дросселировании от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 17 °С с воздух охлаждается на 35 °С. Данный эффект является одним из методов получения низких температур (сжижения газов).

4. Фазы и фазовые переходы

Фазой называется совокупность частей системы одинаковых по всем физическим, химическим свойствам (твердая, жидкая и газообразная фазы).

Фазовый переход (фазовое превращение) — переход вещества из одной фазы в другую или скачкообразное изменение физических свойств при изменении внешних условий (T , p , магнитных и электрических полей и т.д.).

Фазовый переход I рода: испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация или возгонка. Фазовые переходы I рода сопровождаются выделением или поглощением теплоты (теплоты фазового перехода q), при этом скачком изменяются плотность, концентрация компонентов, молярный объем и т.д.

Фазовый переход II рода не сопровождается выделением или поглощением теплоты, плотность изменяется непрерывно, а скачком изменяется, например, молярная теплоемкость, удельная электрическая проводимость, вязкость и др.

Примерами фазовых переходов II рода могут служить переход магнитного вещества из ферромагнитного состояния ($\mu \gg 1$) в парамагнитное ($\mu \approx 1$) при нагреве до определенной температуры, называемой точкой Кюри; переход некоторых металлов и сплавов при низких температурах из нормального состояния в сверхпроводящее состояние.

4.1. Испарение и конденсация

Переход жидкости в газообразное состояние называется *испарением*, а переход твердого тела в газообразное состояние носит название *сублимации*.

При испарении и сублимации тело покидают наиболее быстрые молекулы, вследствие чего средняя энергия оставшихся молекул уменьшается и тело охлаждается.

Чтобы поддерживать температуру испаряющегося (или сублимирующегося) тела неизменной, к нему нужно непрерывно подводить тепло. Тепло q , которое необходимо сообщить единице массы вещества для того, чтобы превратить ее в пар, ($T = \text{const}$, температура остается той же, что и до испарения) называется *удельной теплотой испарения* (или сублимации).

Процесс, обратный испарению (сублимации) носит название *конденсации*. При конденсации тепло, затраченное при испарении, отдается обратно: образующаяся при конденсации жидкость (или твердое тело) нагревается.

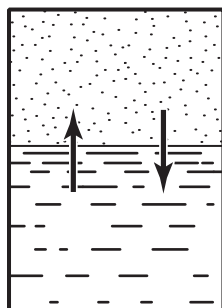


Рис. 27

Рассмотрим герметический сосуд, частично заполненный жидкостью. Из-за испарения пространство над жидкостью станет наполняться молекулами. Вследствие хаотичного движения и столкновений молекул, часть молекул вернется обратно в жидкость. При достижении некоторого, определенного для данной температуры, давления количество молекул, покидающих жидкость и возвращающихся в нее, станет равным — *подвижное равновесие*. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью — *насыщенный*. Давление насыщенного пара — давление, при котором наблюдается равновесие.

4.2. Фазовые диаграммы. Тройная точка

Разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии, соприкасаясь, друг с другом. Для фазовых превращений используются *фазовые диаграммы* состояний, на которых в координатах p , T задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением.

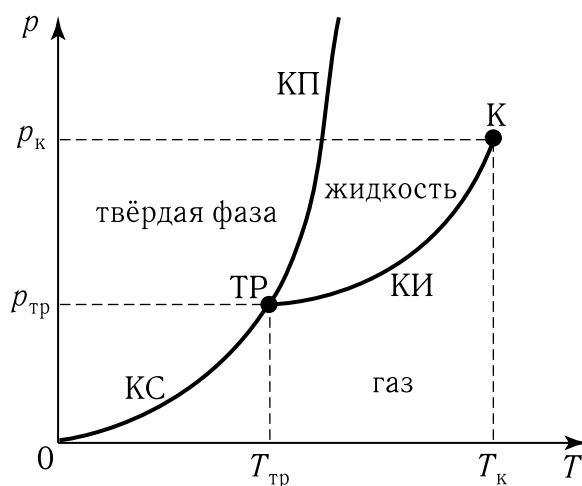


Рис. 28

Три фазы одного и того же вещества (твёрдая, жидкая и газообразная) могут находиться в равновесии только при единственном значении температуры $T_{\text{тр}}$ и давления $p_{\text{тр}}$. Эту точку называют тройной (**ТР**).

Кривая испарения (КИ) — определяет условия равновесия между жидкой и газообразной фазами (например, между водой и водяным паром).

Кривая плавления (КП) — определяет условия равновесия между твёрдой и жидкой фазами (например, между льдом и водой).

Кривая сублимации (КС) — определяет условия равновесия между твёрдой и газообразной фазами (например, между льдом и водяным паром).

Каждое вещество имеет только одну тройную точку. Тройная точка воды имеет $T_{\text{тр}} = 273,16 \text{ К}$ (или $t_{\text{тр}} = 0,01 \text{ °C}$) и $p_{\text{тр}} = 611 \text{ Па}$. При такой температуре и давлении вода, лед и водяной пар находятся в равновесии.

4.3. Кристаллическое состояние

Основной особенностью кристаллов, отличающих их от жидкостей и аморфных твердых тел, является периодичность пространственного расположения частиц (атомов, молекул или ионов), из которых состоит кристалл. Совокупность таких периодически расположенных частиц образует периодическую структуру, называемую *кристаллической решеткой*. Точки, в которых расположены сами частицы, называются узлами кристаллической решетки.

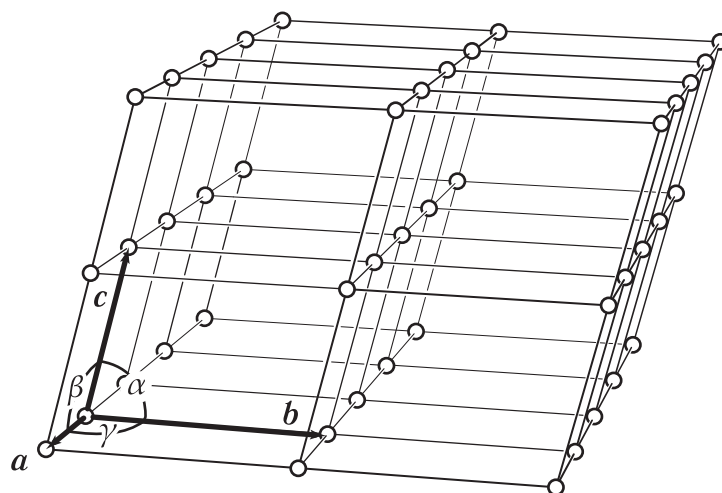


Рис. 29

Всякая кристаллическая решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента — *элементарной ячейки*. Она представляет собой параллелепипед, построенный на ребрах a , b , c с углами α , β , γ между ребрами.

Симметрия — свойство ячейки (решетки) совпадать сама с собой при некоторых пространственных перемещениях. Ось симметрии n -го порядка, если решетка совпадает сама с собой при повороте на угол $2\pi/n$.

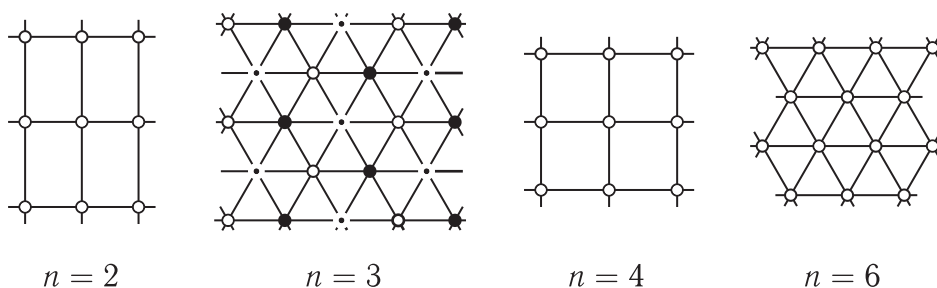


Рис. 30

В зависимости от формы элементарной ячейки все *кристаллы* делятся на 7 *систем (сингоний)*:

<i>триклинная</i>	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
<i>моноклинная</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
<i>ромбическая</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>тетрагональная</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>ромбоэдрическая</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<i>гексагональная</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
<i>кубическая</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4.4. Физические типы кристаллов

В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки и от характера сил взаимодействия между частицами, различают 4 *физических типа* кристалла:

Ионные кристаллы, например, NaCl. В узлах кристаллической решетки находятся ионы разных знаков. Связь между ионами обусловлена силами кулоновского *притяжения* и называется такая связь гетерополярной.

Атомные кристаллы, например, C (алмаз), Ge, Si. В узлах решетки находятся нейтральные атомы, удерживающиеся там благодаря ковалентным связям, возникающим за счет обменных сил, имеющих чисто квантовый характер.

Металлические кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются положительные ионы металла. Валентные электроны в металлах слабо связаны со своими атомами, они свободно перемещаются по всему объёму кристалла, образуя так называемый «электронный газ». Он связывает между собой положительно заряженные ионы.

Молекулярные кристаллы, например, нафталин, CO₂ — в твёрдом состоянии (сухой лёд). Они состоят из молекул, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса, т.е. силами взаимодействия индуцированных молекулярных электрических диполей.

4.5. Тепловое движение кристаллов

Простейшей моделью кристалла является правильно построенная кристаллическая решетка, в узлах которой помещаются атомы (или ионы, молекулы), принимаемые за материальные точки. Атом совершает тепловые колебания около положения равновесия, интенсивность колебаний (амплитуда) растет с ростом температуры.

Если колебания малы, то они будут гармоническими. Энергия каждого атома складывается из потенциальной $W_{\text{п}}$ и кинетической $W_{\text{к}}$. Известно, что в случае гармонических колебаний при усреднении

$$\langle W_{\text{к}} \rangle = \langle W_{\text{п}} \rangle = \frac{1}{4} kA^2. \quad (70)$$

Взаимодействие между частицами в кристалле может быть представлено потенциальной кривой (рисунок 31).

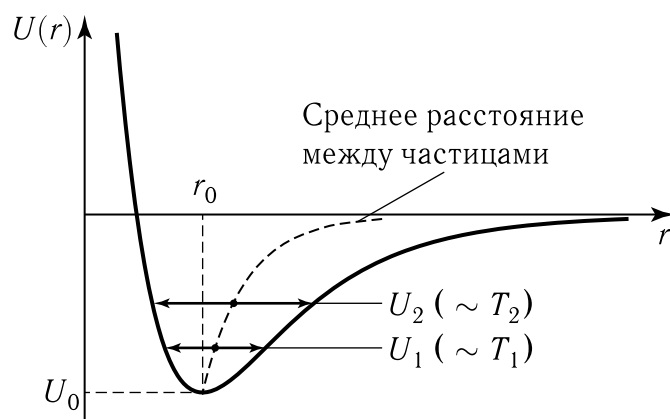


Рис. 31

4.6. Теплоемкость кристаллов. Закон Дюлонга и Пти

Известно, что на каждую степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $(1/2)kT$. Атом имеет 3 степени свободы (колебательные), поэтому

$$\langle W_{\text{к}} \rangle = \langle W_{\text{п}} \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

Средняя энергия атома

$$\langle E \rangle = \langle W_{\text{к}} \rangle + \langle W_{\text{п}} \rangle = 3kT.$$

Умножив эту величину на постоянную Авогадро N_A (число атомов в моле вещества), найдем внутреннюю энергию моля твердого тела

$$U = 3kTN_A = 3RT, \quad (71)$$

где $R = kN_A = 8,31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная. Отсюда молярная теплоемкость твердого тела

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (72)$$

Этот закон был эмпирически установлен Дюлонгом и Пти: *Молярная теплоемкость твердого тела равна $3R$, т.е.*

$$C = 3R. \quad (73)$$

Опыт показал, что, C зависит от температуры и вблизи нуля 0 К для всех веществ $C \approx T^3$. На рисунке 32 представлена экспериментально полученная зависимость C от T .

Расхождение опытных и теоретических значений теплоёмкостей объяснили, исходя из квантовой теории теплоёмкости, Эйнштейн и Дебай.

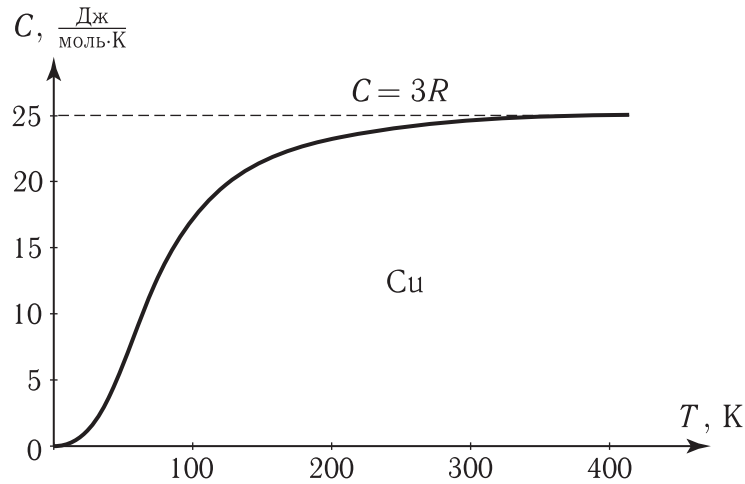


Рис. 32

4.7. Механизм теплопроводности в кристаллах

Различают два вида теплопроводности:

Решеточная теплопроводность — колебания атомов передаются соседним атомам. При этом образуется волна, которая и переносит энергию колебаний.

Электронная теплопроводность — реализуется за счет свободных электронов и играет главную роль при высоких и сверхнизких температурах.

Последняя описывается так же, как и для идеального газа:

Количество теплоты δQ , которое переносится вследствие теплопроводности через площадку dS_{\square} за время dt , определяется

$$\delta Q = \chi \frac{dT}{dx} dS_{\square} dt,$$

где dT/dx характеризует скорость изменения температуры T на единицу длины x , χ — коэффициент теплопроводности. Знак минус указывает, что при теплопроводности перенос внутренней энергии происходит в направлении убывания температуры, т. е. вдоль оси OX , если $T_1 > T_2$ ($dT/dx < 0$).

Можно показать, что

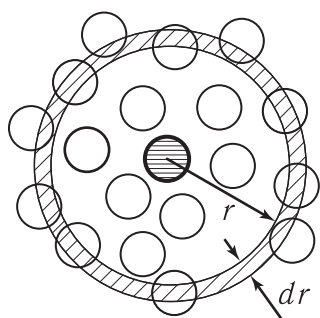
$$\chi = \frac{1}{3} v_{зв} \lambda C_V \rho,$$

где C_V — изохорическая теплоемкость, ρ — плотность, $v_{зв}$ — скорость звука в кристалле, λ — длина свободного пробега электрона.

4.8. Строение жидкостей

Согласно рентгенографическим исследованиям, в отношении расположения частиц жидкостей наблюдается ближний порядок.

Количественной характеристикой упорядоченности является радиальная функция распределения $g(r)$, которая характеризует распределение частиц вблизи произвольно выбранной частицы. (Расстояние до первого пика определяет среднее меж-атомное расстояние).



$$g(r) = \frac{N(r \pm dr)}{V(r \pm dr)} / \frac{N}{V} = \frac{\rho(r)}{\langle \rho \rangle}$$

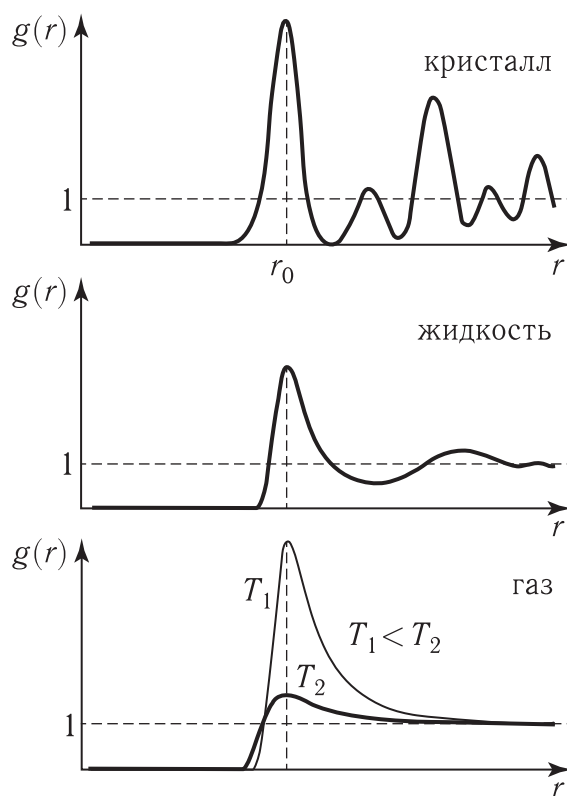
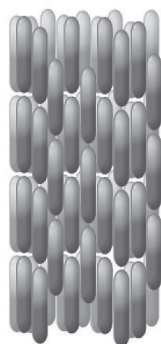
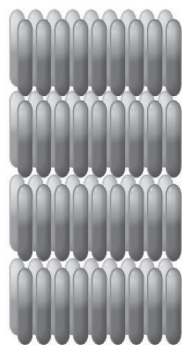


Рис. 33

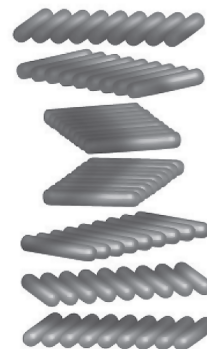
4.9. Жидкие кристаллы – мезофаза



Нематическая
фаза



Смектическая
фаза



Холестерическая
фаза

Рис. 34