

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА.

### Лекция 11.

### Кинетическая теория.

#### § 11-1. Основные положения кинетической теории.

Кинетическая теория изучает свойства веществ, рассматривая их состоящими из атомов, которые находятся в непрерывном хаотическом движении. Огромное число отдельных объектов ( атомов и молекул ) делает невозможным описание их состояния с точки зрения законов Ньютона. Поэтому в молекулярной физике используется статистический метод, когда для характеристики того или иного параметра вещества используются усредненные значения.

Первым объектом нашего изучения явится газообразное состояние вещества. В основе кинетической теории газов лежат следующие постулаты:

1. все тела состоят из большого количества атомов и молекул, движущимися в случайных направлениях с различными скоростями,
2. расстояния между молекулами значительно превышают размеры самих атомов или молекул,
3. каждая из молекул подчиняется законам классической механики, но их кинетическая энергия много больше, чем потенциальная энергия взаимодействия между собой,
4. взаимодействие молекул между собой носит характер упругих столкновений.

Газ, который удовлетворяет всем этим требованиям, называется идеальным. Очевидно, что на самом деле это всего лишь некоторая абстрактная модель, т.к. в действительности поведение реальных газов только приближенно следует закономерностям, полученным для идеального газа. Степень приближения связана прежде всего с конечными размерами реальных молекул, тогда как в модели идеального газа их принято считать материальными точками. Справедливости ради необходимо отметить, что в **нормальных** условиях поведение большинства реальных газов может достаточно точно описываться законами идеального газа, но при сильных сжатиях конечный размер молекул приводит к заметному отклонению поведения реальных газов от идеального.

#### § 11-2. Описание состояния идеального газа.

Для однозначного определения положения в пространстве одной молекулы идеального газа необходимо знать ее три координаты. Число молекул в одном кубическом сантиметре примерно равно  $2,7 \cdot 10^{19}$ . Поэтому даже современный компьютер не в состоянии решить соответствующую систему уравнений. Задача молекулярной физики состоит в том, чтобы попытаться описать состояние газа с помощью небольшого количества физических параметров (давления, температуры, массы, теплоемкости и т.д.), связав их со свойствами отдельных атомов и молекул. Решение этой задачи достигается путем **усреднения** отдельных микроскопических величин. Такое усреднение может быть проведено различными способами.

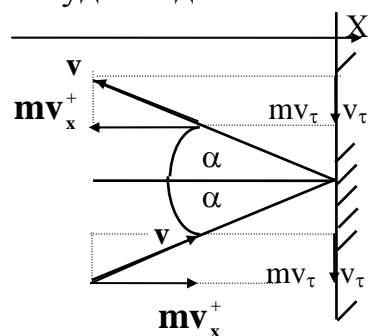
Пусть, например, требуется найти среднее число молекул в определенном объеме. Его можно найти, либо вычисляя среднее число в заданном объеме в различные моменты времени, либо беря различные одинаковые объемы в различных частях сосуда, содержащего идеальный газ. Обозначим среднее значение числа молекул, найденное по первому способу как  $\langle N \rangle_t$ , а среднее по второму -  $\langle N \rangle_{\text{анс}}$ . Пер-

вое из них обычно называют средним по времени, а второе - средним по ансамблю<sup>17</sup>. В настоящее время считается, что  $\langle N \rangle_t = \langle N \rangle_{\text{анс}}$ . Доказательства справедливости этого равенства до сих пор не существует, и его принимают как некоторую **эргодическую гипотезу**. Величины, найденные таким способом, называются **макроскопическими**. Если значения макроскопического параметра оказываются одинаковыми для любых выбранных частей рассматриваемой системы и не изменяются с течением времени, то говорят о равновесном значении этого параметра. Если в системе установилось равновесие по всем параметрам, характеризующих систему, то такая система называется равновесной.

При этом отдельные макроскопические величины оказываются связанными друг с другом. Так, например, опытным путем были установлены так называемые газовые законы, известные из школьного курса физики: закон Шарля ( $p/T = \text{const}$ ), закон Гей-Люссака ( $V/T = \text{const}$ ), закон Бойля - Мариотта ( $pV = \text{const}$ ), а также объединенный закон Менделеева - Клапейрона  $\{pV = (m/\mu)RT\}$ , связывающие макроскопические величины массы газа  $m$ , молекулярного веса  $\mu$ , давления  $p$ , объема  $V$  и температуры  $T$ . Из этих законов видно, что изменение одного параметра вызывает изменение другого. Ясно, что любое изменение параметра влечет нарушение равновесного состояния системы. Поэтому, строго говоря, для того, чтобы в любой момент времени система находилась бы в равновесном состоянии, требуются бесконечно малые изменения параметров, и переход из одного равновесного состояния в другое должен происходить бесконечно долго. В реальной жизни рассматриваются **квазиравновесные** процессы, т.е. процессы, происходящие достаточно медленно и долго. Именно такие процессы и будут рассматриваться в дальнейшем.

### § 11-3. Основное уравнение кинетической теории газов.

В кинетической теории газов предполагается, что давление газа на стенку сосуда создается за счет упругих ударов молекул газа об эту стенку. При упругом



**Рис.44. Упругий удар молекулы об стенку.**

ударе сохраняется кинетическая энергия молекул, и, следовательно, скорость молекулы до и после ее удара об стенку. Т.к. при упругом ударе под некоторым углом к стенке (см. рис.44.) никаких сил вдоль стенки не действует, то проекция импульса молекулы на это направление сохраняет свое значение, тогда как нормальная проекция импульса ( проекция на направление, перпендикулярное стенке, - ось X) изменяет свое значение на обратное. Таким образом изменение импульса молекулы происходит в направлении, нормальном к стенке. По закону сохранения импульса стенка после удара об нее молекулы также приобретает импульс в этом направлении.

Выберем некоторый участок поверхности стенки площадью  $S$  и подсчитаем количество ударяющихся о стенку в единицу времени молекул, скорости которых имеют проекцию на ось X, близкую к значению  $v_x^+$ . Пусть концентрация таких молекул равна  $n_i$ . Массы всех молекул считаются одинаковыми и равными  $m$ .

<sup>17</sup> Совокупность отдельных воображаемых величин принято называть статистическим ансамблем.

Если до удара о стенку проекция импульса на ось X была  $\mathbf{mv}_{ix}^+$ , то после удара она станет равной  $(-\mathbf{mv}_{ix}^+)$ . Изменение импульса молекулы, а, следовательно, и изменение импульса стенки  $\Delta k_i$  равно:

$$\Delta k_i = \mathbf{mv}_{ix}^+ - (-\mathbf{mv}_{ix}^+) = 2\mathbf{mv}_{ix}^+ . \quad (11-1)$$

Из выделенной группы молекул за промежуток времени  $dt$  достигнут поверхности  $S$  лишь те молекулы, скорости которых направлены к стенке ( $\mathbf{v}_{ix}^+$ ), и которые находятся от стенке не далее расстояния  $\Delta l = \mathbf{v}_{ix}^+ dt$ . Другими словами, те молекулы, которые находятся внутри объема  $\Delta V = S \mathbf{v}_{ix}^+ dt$ . Как уже отмечалось, концентрация таких молекул  $n_i$ , поэтому общее число их ударов о стенку за время  $dt$  равно  $\Delta N_i = n_i S \mathbf{v}_{ix}^+ dt$ . В результате ударов этих молекул импульс стенки изменится на величину

$$\Delta K_i = 2\mathbf{mv}_{ix}^+ \Delta N_i = 2\mathbf{m} \mathbf{v}_{ix}^+ n_i S \mathbf{v}_{ix}^+ dt = 2m n_i S (\mathbf{v}_{ix}^+)^2 dt . \quad (11-2)$$

Чтобы найти общее изменение импульса всех молекул при ударах о стенку  $\Delta K$ , нужно просуммировать выражение (11-2) по всем значениям скоростей молекул, т.е. по всем  $\mathbf{v}_{ix}$ :

$$\Delta K = \sum_i \Delta K_i = 2\mathbf{mS} dt \sum_{i=1}^N n_i (\mathbf{v}_{ix}^+)^2 . \quad (11-3)$$

Умножая и деля правую часть (11-3) на концентрацию молекул  $n$ , рассмотрим величину суммы

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^N n_i (\mathbf{v}_{ix}^+)^2 = \frac{\mathbf{k}_1 (\mathbf{v}_1^+)^2 + \mathbf{k}_2 (\mathbf{v}_2^+)^2 + \dots + \mathbf{k}_i (\mathbf{v}_{ix}^+)^2 + \dots + \mathbf{k}_N (\mathbf{v}_N^+)^2}{n} , \quad (11-4)$$

где числа  $k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_N$  - количество появления тех или иных значений скорости. Из статистики известно, что сумма (11-4) представляет собой **среднее арифметическое** или просто среднее значение величины  $\langle (\mathbf{v}_x^+)^2 \rangle$ , а числа  $k_1, k_2, \dots$

$\dots, k_i, \dots, k_N$  характеризуют так называемые статистические веса значений  $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_N$ . С учетом определения (11-4) выражение (11-3) принимает следующий вид:

$$\Delta K = 2mS n \langle (\mathbf{v}_x^+)^2 \rangle dt . \quad (11-5)$$

Среднеквадратичную проекцию скорости молекул на ось X  $\langle (\mathbf{v}_x^+)^2 \rangle$  можно связать со среднеквадратичной скоростью хаотического движения молекул в предположении о равноправии всех трех осей координат. Т.к.  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , и все направления скорости равновероятны, то можно считать  $v_x^2 = \frac{1}{3} v^2$ . Учтем, что движение в сторону положительных и отрицательных значений  $x$  также равнове-

роятны, поэтому  $\langle (\mathbf{v}_x^+)^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle v^2 \rangle$ . Кроме того, деля обе части (11-5) на  $\Delta t$  и заме-

чая, что  $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{K}}{\Delta t} = \frac{d\mathbf{K}}{dt} = \mathbf{F}$  по второму закону Ньютона представляет собой силу,

действующую на стенку, получим  $\mathbf{F} = \frac{1}{3} \mathbf{S} n m \langle v^2 \rangle$ . Поскольку сила, деленная на

площадь, характеризует величину давления  $\mathbf{p} = \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{S}}$ , которое она оказывает на

единицу площади, то ( 11-5 ) принимает окончательный вид:

$$\mathbf{p} = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle, \quad (11-6)$$

определяющий величину давления газа на стенки сосуда. Часто эту формулу называют основным уравнением кинетической теории газов. Величину давления можно выразить через среднюю энергию, приходящуюся на одну молекулу. Для этого достаточно умножить и разделить на двойку (11-6):

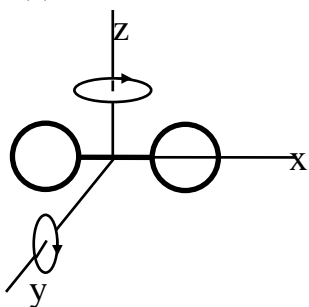
$$\mathbf{p} = \frac{2}{3} n \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle E_{кин} \rangle, \quad (11-7)$$

#### § 11-4. Распределение энергии по степеням свободы.

Закон Шарля устанавливает прямую зависимость между давлением газа и его температурой ( $p = \text{const} \cdot T$ ); в то же время из ( 11-7 ) следует прямая пропорциональность между давлением и средней кинетической энергией, приходящуюся на одну молекулу, поэтому можно утверждать, что **температура есть мера средней кинетической энергии молекул**. Коэффициент пропорциональности, который несложно выводится из (11-6) и уравнения Клапейрона, получил название постоянной Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град:

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (11-8)$$

Поскольку при выводе формулы для давления газа собственные размеры молекул не учитывались, последние можно рассматривать как материальные точки. Положение любой такой точки в пространстве определяется тремя координатами. Все координаты «равноправны» так, что вся кинетическая энергия молекулы равновероятно распределяется между ними, т.е. на одну координату (принято говорить - на одну степень свободы) приходится энергия  $\langle E_{кин} \rangle_i = (1/2)kT$ . Если для определения положения молекулы требуется задать  $i$  - координат, то молекула обладает  $i$  - степенями свободы. В этом случае кинетическая энергия молекулы равна  $(i/2)kT$ . Очевидно, что материальная точка обладает тремя степенями свободы. Для молекулы, состоящей из двух атомов, число требуемых координат равно пяти: три координаты определяют положение центра молекулы (см.рис.45.) , кроме того молекула может вращаться в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Трехатомная молекула имеет шесть степеней свободы - добавляется еще одно направление вращения. Дальнейшее увеличение числа степеней свободы связано с возможностями колебательных



**Рис.45. Число степеней свободы двухатомной молекулы.**

равна  $(i/2)kT$ . Очевидно, что материальная точка обладает тремя степенями свободы. Для молекулы, состоящей из двух атомов, число требуемых координат равно пяти: три координаты определяют положение центра молекулы (см.рис.45.) , кроме того молекула может вращаться в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Трехатомная молекула имеет шесть степеней свободы - добавляется еще одно направление вращения. Дальнейшее увеличение числа степеней свободы связано с возможностями колебательных

движений. Однако положение о величине энергии, приходящейся на одну степень свободы сохраняется, и для сложной молекулы ее кинетическая энергия равна:

$$E_{\text{кин}} = \frac{i}{2} kT. \quad (11-9)$$

Сумма кинетической и потенциальной энергии взаимодействия всех молекул газа называется **внутренней энергией** газа  $U$ .

$$U = \sum_{j=1}^N E_{\text{кин}}^j + W_{\text{пот}} \quad (11-10)$$

Для идеального газа потенциальная энергия взаимодействия молекул между собой равна нулю, и внутренняя энергия такого газа равна суммарной кинетической энергии хаотического движения всех его молекул.

### § 11-5. Распределение молекул по скоростям.

Понятие среднеквадратичной скорости было введено как результат усреднения по всевозможным значениям скоростей, которыми обладают молекулы газа. При этом предполагалось, что все направления скоростей равновероятны, т.е. распределение молекул по направлению скоростей изотропно, и усреднение велось лишь по величине скоростей. Поскольку в молекулярной физике оперируют средними значениями физических параметров, то важно уметь вычислять такие значения величин, зависящих от скорости (энергии, импульса, момента импульса и т.д.). Из статистики известно, что этого необходимо знать так называемую функцию распределения, т.е. иметь количественную характеристику того, как различаются молекулы по скоростям, или какая относительная доля молекул имеет определенную скорость (в заданных пределах). При этом бессмысленно говорить о том, какое конкретное значение скорости имеет та или иная молекула, т.к. в газе каждую секунду происходит  $5 \cdot 10^9$  столкновений, в результате которых молекулы постоянно меняют значение своей скорости. Если выбирать интервал скоростей достаточно малым, то число молекул, скорость которых лежит в этом интервале, определяется тремя факторами: общим числом молекул газа  $N_{\text{общ}}$ , величиной заданного интервала скоростей  $dv$  и третьим параметром, характеризующим распределение молекул по скоростям  $f(v)$ , т.е. относительной долей молекул со значениями скоростей в интересующем нас интервале  $dv$ :

$$dN = N_{\text{общ}} f(v) dv \quad (11-11)$$

или

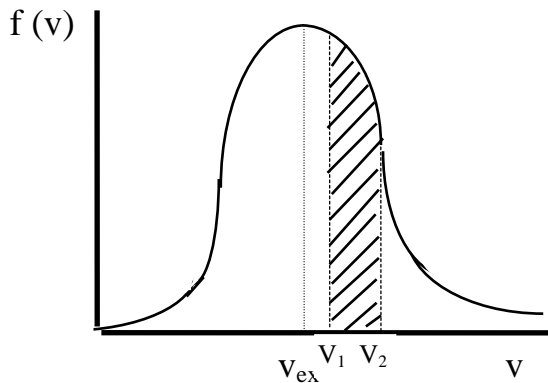
$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}.$$

Явный вид функции  $f(v)$  определен Максвеллом, который для идеального газа с массой молекул  $m$  при конечной температуре  $T$  нашел, что

$$f(\mathbf{v}) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2, \quad (11-12)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана.

График этой функции представлен на рис.46, откуда видно, функция имеет максимум при некотором значении скорости. Значение этой скорости легко найти по обычной процедуре исследования любой функции на экстремум: приравнявая



**Рис. 46. Функция распределения Максвелла.**

к нулю первую производную  $f(v)$ , получим:

$$v_{ex} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (11-13)$$

Скорость, определяемая (11-13), получила название наиболее **вероятной скорости**.

Число молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v_1$  до  $v_2$  (см. рис.46) определяется площадью заштрихованной кривой, которая, как известно из математики, равна интегралу  $f(v)$  в пределах от  $v_1$  до  $v_2$ , т.е.

$$S_{12} = \frac{N_{12}}{N_{общ}} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv. \quad (11-14)$$

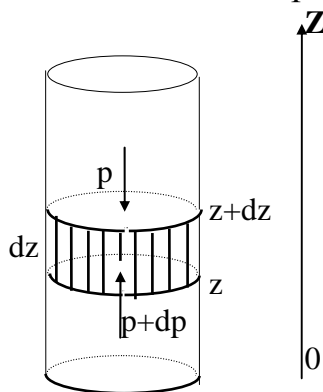
Если интервал задаваемых скоростей расширяется от нуля до бесконечности и охватывает всевозможные молекулы, то  $N_{12} \rightarrow N_{общ}$ , и полная площадь, ограниченная кривой равна единице:

$$S_{\infty} = \int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{N_{\infty}}{N_{общ}} = 1. \quad (11-15)$$

При повышении температуры очевидно, что скорости молекул увеличиваются, и кривая должна расширяться в сторону больших скоростей, но ее площадь остается постоянной - кривая становится более «низкой».

§ 11-6. Барометрическая формула.

До сих пор предполагалось, что распределение молекул однородно по всему объему, занимаемого газом. Однако в поле внешних сил эта однородность нарушается. В качестве простого примера рассмотрим поведение газа в поле тяжести Земли. Из гидро- и аэростатики известно, что давление внутри жидкости (газа) в заданной точке определяется высотой вышележащего столба жидкости (газа) - см.



**Рис.47. Давление в столбе газа.**

рис.47, на котором изображен вертикальный столб газа. Пусть ось координат  $Z$  направлена вертикально вверх. Рассмотрим тонкий слой газа, нижняя поверхность которого имеет координату  $z$ , а верхняя -  $z + dz$ . При малой толщине слоя можно считать, что плотность газа  $\rho$  внутри слоя постоянна. Тогда по известному закону аэростатики изменение давления  $dp$  при изменении высоты столба на  $dz$  равно:

$$dp = -\rho g dz, \quad (11-16)$$

где знак минус означает, что с увеличением высоты  $z$  давление уменьшается. Плотность газа выражается через уравнение состояния газа в предположении о постоянстве температуры по всей высоте выделенного вертикального столба:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT; \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu p}{RT}.$$

Подставляя последнее выражение в (11-16), имеем:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz. \quad (11-17)$$

или 
$$d(\ln p) = -d\left(\frac{\mu g z}{RT}\right). \quad (11-18)$$

Интегрируя (11-18), получаем:

$$(\ln p) + C = -\left(\frac{\mu g z}{RT}\right). \quad (11-19)$$

Постоянную интегрирования можно определить из условия  $z = 0$ ; при  $z = 0$   $p = p_0$ , где  $p_0$  - давление на поверхности Земли. Тогда  $C = -\ln p_0$  и потенцируя (11-19) можно найти:

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} z}. \quad (11-20)$$

Полученное выражение (11-20) носит название **барометрической формулы**. Эта формула дает лишь приближенный характер изменения атмосферного давления с высотой, т.к. в действительности температура в земной атмосфере не остается постоянной. Кроме того, воздух в ней не остается неподвижным, и происходит постоянное перемешивание слоев воздуха с различными параметрами ( температурой, влажностью и т.д.).

#### § 11-7. Понятие о распределении Больцмана.

Преобразуем показатель степени в (11-20) с учетом того, что  $\frac{\mu}{R} = \frac{mN_A}{kN_A} = \frac{m}{k}$ .

Тогда  $\frac{\mu g z}{RT} = \frac{mgz}{kT} = \frac{U(z)}{kT}$ , где  $U(z) = mgz$  представляет потенциальную энергию молекулы в поле Земли. Тогда (11-20) приобретает такой вид:

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}}.$$

Величину давления  $p(z)$  можно выразить из основного уравнения кинетической теории газов через концентрацию молекул  $n$ :

$$p = \frac{mn\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2}{3} n\langle W_{кин} \rangle = nkT,$$

откуда видно, что давление пропорционально концентрации молекул. Поэтому концентрация молекул также экспотенциально зависит от энергии:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}}. \quad (11-21)$$

Л.Больцман обобщил эту формулу на случай произвольного распределения по энергиям некоторого числа частиц в произвольном силовом поле ( не только гравитационном поле Земли). В частности, если в системе может быть несколько энергетических уровней, то «заселенность» этих уровней определяется **распределением Больцмана**:

$$n(E_i) = n_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (11-22)$$

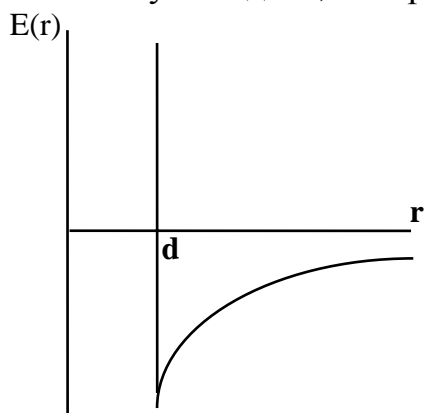
т.е. при любой конечной температуре частицы распределяются так, что их число на каждом из уровней тем меньше, чем больше величина энергии этого уровня.

Лекция 12.

Изотермы Ван-дер-Ваальса.

§ 12-1. Реальные газы.

Как уже отмечалось, поведение реальных газов хорошо описывается в модели идеального газа, когда расстояния между молекулами очень велики по сравнению с размерами самих молекул. Однако при больших степенях сжатия и при низких температурах становятся заметными отклонения в их поведении от уравнения Менделеева - Клапейрона. Причины такого отклонения достаточно банальны. Они связаны прежде всего с тем, что молекулы газа имеют конечный объем, тогда как в модели идеального газа они считаются материальными точками. Кроме того, между отдельными молекулами существуют силы взаимодействия, т.е. у молекул кроме кинетической энергии их хаотического движения появляется потенциальная энергия. Голландский ученый Ван-дер-Ваальс первый сумел придумать новую модель, которая учитывала бы оба этих фактора. Он предположил, что

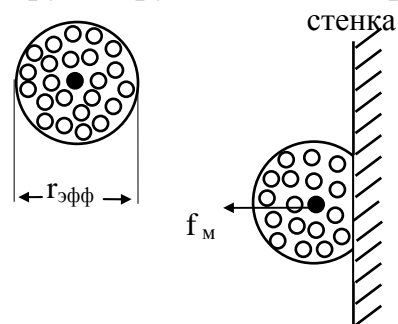


**Рис. 48. Энергия молекул в газе Ван-дер-Ваальса.**

между молекулами действуют силы притяжения, которые по своей природе являются электрическими<sup>18</sup>. Каждую молекулу он рассматривал как твердый шар некоторого диаметра  $d$ . В этом случае ясно, что молекулы не могут подойти друг к другу ближе этого расстояния. В теории строения кристаллов показывается, что  $N$  таких шаров при условии тесного соприкосновения друг с другом занимают объем в четыре раза больший, чем  $V_0 = \frac{4}{3}N\pi \frac{d^3}{8} = \frac{\pi d^3 N}{6}$ , т.е.

пустоты между шарами имеют объем в три раза больший, чем объем самих шаров. Поэтому величину объема газа  $V$ , входящего в уравнение Менделеева - Клапейрона, надо заменить на новую величину  $(V-b)$ ,

где  $b$  рассматривается как некоторая поправка на истинный объем, доступный молекулам газа. Далее он учел, что молекулы могут взаимодействовать не только друг с другом, но и с окружающими их стенками сосуда. Если силы взаимодействия между молекулами (см. рис.49) вдали от стенки в среднем компенсируют друг друга, то вблизи стенки (при условии, что молекула находится к стенке ближе, чем некий эффективный радиус межмолекулярного взаимодействия, т.е. расстояние, где заметно проявляются силы взаимного притяжения) на выделенную молекулу действует некоторая равнодействующая сила  $f_m$ , направленная от стенки и стремящаяся уменьшить кинетическую энергию молекулы при ее ударе об стенку. Величина работы этой силы зависит от количества молекул в сфере эффективного



**Рис.49. Радиус эффективного взаимодействия**

радиуса взаимодействия. Если силы взаимодействия между молекулами (см. рис.49) вдали от стенки в среднем компенсируют друг друга, то вблизи стенки (при условии, что молекула находится к стенке ближе, чем некий эффективный радиус межмолекулярного взаимодействия, т.е. расстояние, где заметно проявляются силы взаимного притяжения) на выделенную молекулу действует некоторая равнодействующая сила  $f_m$ , направленная от стенки и стремящаяся уменьшить кинетическую энергию молекулы при ее ударе об стенку. Величина работы этой силы зависит от количества молекул в сфере эффективного

<sup>18</sup> Эти силы принято описывать как результат диполь-дипольного взаимодействия. Электрическим диполем называют систему из двух равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов, разнесенных друг от друга на некоторое расстояние.



**вия.**

взаимодействия, т.е. от концентрации молекул в сосуде -  $n$ . Поэтому можно утверждать, что работа сил притяжения пропорциональна концентрации молекул:  $A_{пр} = a_1 n$ , и кинетическая энергия молекул при их подлете к стенке уменьшается на величину  $A_{пр}$ . Уменьшив среднюю кинетическую энергию молекул на  $A_{пр}$  в основном уравнении кинетической теории газов, получим новое выражение для величины давления газа на стенку сосуда:

$$p = \frac{2}{3} n(\langle E \rangle - A_{пр}) = \frac{2}{3} n\langle E \rangle - \frac{2}{3} a_1 n^2. \quad (12-1)$$

Учитывая, что  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$  и обозначая  $\frac{2}{3} a_1 n^2 = p_i$ , получаем:

$$p + p_i = nkT. \quad (12-2)$$

Умножив обе части (12-2) на молярный объем газа  $V_0$  и вспомнив, что  $nV_0 = N_A$ , где  $N_A$  - число Авогадро, а  $kN_A = R$  - универсальная газовая постоянная, нетрудно прийти к такому выражению:

$$(p + p_i)V_0 = RT. \quad (12-3)$$

Величину  $p_i$  можно выразить через  $V_0$ , т.к. концентрация молекул  $n \sim \frac{1}{V_0}$ . Тогда

$p_i = \frac{a}{V_0^2}$ , где  $a$  - некий новый коэффициент пропорциональности, зависящий от

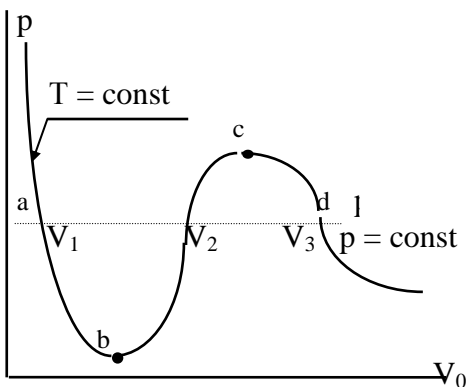
природы молекул и количества газа. Подставляя выражение для  $p_i$  в (12-3) и учитывая поправку на конечный объем молекул (объем  $V_0$  необходимо заменить новой величиной  $(V_0 - b)$ ), приходим к новому уравнению состояния, описывающего свойства **реальных газов**:

$$\left( p + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT. \quad (12-4)$$

называемому уравнением Ван-дер-Ваальса.

При раскрытии скобок и освобождении от знаменателя уравнение (12-4) становится кубическим.

$$pV_0^3 - (pb + RT)V_0^2 + aV_0 - ab = 0. \quad (12-5)$$

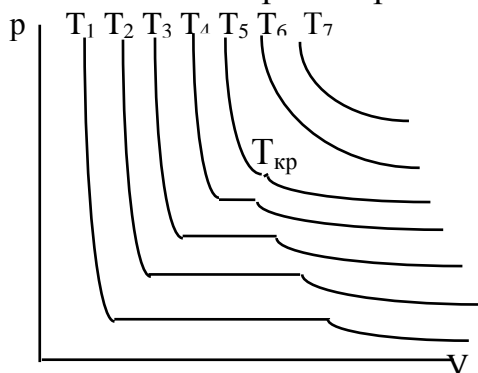


**Рис.50. Теоретическая изотерма Ван-дер-Ваальса**

Из математики известно, что такое уравнение имеет три корня - одному значению давления при определенной температуре соответствует три значения объема, т.е. кривая, соответствующая этому уравнению пересекает горизонтальную прямую - изобару - в трех точках (см рис.50), причем при малых значениях объема  $V_0$  давление  $p$  в функции от объема изменяется довольно резко. Однако сразу становится ясным, что не все участки теоретической кривой могут быть реализованы. В частности, на участке  $bc$  увеличение объема сопровождается увеличением давления, что проти-

воречит

здравому смыслу. Поэтому важно сравнить теоретические кривые с экспериментальными изотермами реальных газов, которые изображены на рис.51. Как видно



**Рис.51. Экспериментальные изотермы реального газа.**

из рисунка, для сравнительно высоких температур ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_7$ ) изотермы Ван-дер-Ваальса ( $T_6$  и  $T_7$ ) очень похожи на изотермы идеального газа. Однако при температурах ниже, чем некоторая температура  $T_{кр}$ , называемая критической, на кривых появляются горизонтальные участки, соответствующие фазовому переходу жидкость - газ. После того, как вещество полностью перейдет в жидкое состояние, кривые начинают круто подниматься вверх, иллюстрируя хорошо известный факт несжимаемости жидкости. Имеется

температура, при которой горизонтальный участок кривой вырождается в точку. При этой температуре пропадает различие в плотности жидкости и ее пара, и говорят, что вещество находится в критическом состоянии. Очевидно, что при температурах, выше критической, вещество не может быть переведено в жидкое состояние при любом сжатии.

Сравнение теоретических и экспериментальных изотерм обнаруживает еще другие важные различия между ними. Это касается участков  $ab$  и  $cd$  теоретической изотермы, которые отсутствуют на экспериментальных кривых. Эти участки соответствуют так называемым **метастабильным** состояниям. Кривая  $ab$  может быть реализована как **перегретая жидкость**, т.е. жидкость, доведенная до температуры кипения, в которой отсутствуют центры образования пара. Дело в том, что в любой жидкости всегда растворяется некоторое количество воздуха, причем количество растворенного воздуха **уменьшается** с повышением температуры, и он начинает выделяться в виде мельчайших пузырьков. Это явление можно наблюдать при кипячении воды в открытом сосуде. Нагреваемая жидкость начинает испаряться прежде всего в эти пузырьки воздуха, увеличивая давление внутри пузырька. Испарение происходит до тех пор, пока пар не станет насыщенным, т.е. наступит динамическое равновесие между жидкостью и ее паром. Давление насыщенного пара растет с повышением температуры, и когда оно достигает внешнего давления (обычно это атмосферное давление) - говорят, что жидкость закипает. При этом пузырьки смеси воздуха и насыщенного пара достигают поверхности жидкости. Если же жидкость была предварительно обезгажена, то ее можно нагреть до температуры выше точки кипения; при этом в жидкости не наблюдается никаких внешних признаков кипения.

Участок кривой  $cd$  соответствует состоянию переохлажденного пара, когда в нем нет центров конденсации. Вещество остается в газообразном состоянии, хотя его температура может быть ниже точки росы<sup>19</sup>. Появление центров конденсации

<sup>19</sup> Эти свойства метастабильных состояний используются при регистрации элементарных частиц, которые пролетая через переохлажденный пар или перегретую жидкость, производят ионизацию среды так, что образовавшиеся

вызывает образование мельчайших капелек. Это явление известно как **туман**.

---

ионы служат центрами конденсации или центрами испарения. Образуются видимые следы частиц - **трэки**. Приборы, где используются эти явления, называются камерой Вильсона или пузырьковой камерой и соответственно.

**Лекция 13.**

**Основы термодинамики.**

§ 13-1. Основные понятия термодинамики.

Первоначально термодинамика возникла как наука о закономерностях превращения тепла в работу при помощи тепловых двигателей. Круг вопросов, которые изучает термодинамика, связан с тепловой формой движения материи, т.е. с хаотическим движением атомов и молекул. Термодинамика основывается на нескольких законах ( или началах), которые получены путем обобщения огромного числа опытных фактов, касающихся макроскопических свойств вещества. Из этих законов математическим путем выводится большое число следствий, верных безотносительно к микроскопической структуре тел. Следствия термодинамики используются в гидродинамике, теории упругости и других разделах физики. Они составляют основу физической химии, находят применения в биологии, метеорологии и др. науках. Математически термодинамика базируется на понятиях производных от функций нескольких переменных, где широко используется понятие частных производных и полного дифференциала.

Частная производная функции нескольких переменных (например, двух) находится путем обычного дифференцирования по интересующей нас переменной при условии, что другие переменные рассматриваются как постоянные параметры. Частные производные обычно обозначаются круглыми буквами:  $\partial f / \partial x$ . Пример: пусть задана функция  $f(x, y) = x^5 y^5$ . Тогда  $\partial f / \partial x = 5y^5 x^4$ ,  $\partial f / \partial y = 5x^5 y^4$ . Важным понятием в термодинамике является полный дифференциал. Например, полный дифференциал функции  $f(x, y) = x^5 y^5$  равен

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 5y^5 x^4 dx + 5x^5 y^4 dy.$$

Если установлено, что какая-либо величина является полным дифференциалом некоторой функции, то сама функция находится простым интегрированием. Пример: пусть известно, некоторая величина  $dz$  является полным дифференциалом

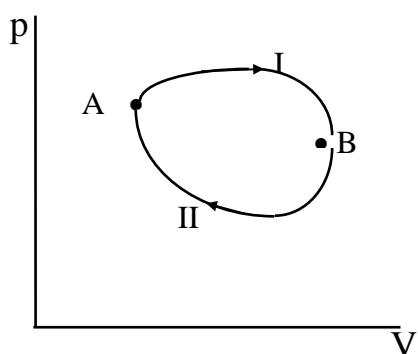
функции  $f(x, y)$  -  $dz = df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 5y^5 x^4 dx + 5x^5 y^4 dy$ . Тогда  $z =$

$f(x, y) = x^5 y^5$ . Для термодинамики важно, что в этом случае величина интеграла определяется лишь пределами интегрирования и конкретным видом функции  $f(x, y)$  и не зависит от пути интегрирования. Такие величины называются функциями состояния. Для пояснения изложенного рассмотрим понятие работы в термодинамике. Из механики известно, что работой силы  $F$  на малом перемещении  $\Delta l$  называется величина  $\Delta A = F \Delta l$ , которая в общем случае (если сила непотенциальна) зависит от формы пути, на котором сила совершает работу. Поэтому элементарная работа  $\Delta A$  не является полным дифференциалом, хотя эта работа стремится к бесконечно малой величине, когда  $\Delta l \rightarrow dl$ . Другими словами, работа не есть функция состояния и ее макроскопическая величина существенно зависит от пути интегрирования:

$$A = \int_{l_1}^{l_2} F dl . \tag{13-1}$$

Чтобы различать полные дифференциалы и произвольные бесконечно малые величины, для последних в отличие от обыкновенного знака  $d$  используется какой-нибудь другой значок. Например, примем обозначать такие бесконечно малые величины знаком перечеркнутого дифференциала, подчеркивая тем самым каждый раз, что  $d̄$  - это не есть настоящий дифференциал.

Основным объектом внимания термодинамики является **термодинамическая система**, т.е. любая совокупность физических тел. Состояние этой системы описывается с помощью ограниченного числа макроскопических величин или **физических параметров**. Например, для газа - это давление, объем, температура, масса и т.д. Для разных частей системы параметры могут принимать, вообще говоря, различные значения: так температуры в различных местах выбранного объема газа могут отличаться друг от друга. В этом случае говорят, что температура является **неравновесным** параметром. Если же параметры системы одинаковы для различных ее частей и сохраняются неизменными длительное время, то такое состояние системы называется **равновесным**. Строго говоря, термодинамика обязана рассматривать только равновесные состояния, т.к. в противном случае макроскопические значения параметров теряют свой смысл. В то же время термодинамику интересуют процессы передачи теплоты и совершение механической работы, т.е. для нее важны изменения в выбранной системе или переход из одного состояния в другое, т.е. **процессы**, протекающие в системе. Для удовлетворения этих противоречивых требований используется два приема: во-первых, любое изменение состояния рассматривается как **квазиравновесное**, т.е. состоящее из ряда последовательных равновесных состояний, причем параметры двух близких состояний отличаются друг от друга на бесконечно малую величину<sup>20</sup>; во-вторых, термодинамика широко использует понятие функции состояния, т.к. знание самой функции и ее значения в некоторый начальный момент времени позволяют предсказать состояние системы в любой последующий момент времени безотносительно к условиям перехода из начального положения системы в конечное.



**Рис.52.К** определению процессов в термодинамической системе.  
( $p$ -давление газа,  $V$  - его объем)

Будем рассматривать далее в качестве термодинамической системы один моль идеального газа. Процесс перехода из одного равновесного состояния в другое принято изображать графически (см.рис.52). Такой процесс называется **равновесным**. Кроме того известно, что процесс в системе может быть **обратимым и необратимым**. Если процесс перехода системы из одного состояния в другое по пути I проходит через одни и те же промежуточные состояния в независимости от направления перехода, то такой процесс называется обратимым. Если же прямой и обратный переходы по пути I между состояниями A и

<sup>20</sup> При этом предполагается, что переход из одного равновесного состояния в близлежащее равновесное состояние происходит бесконечно долго.

В происходят через различные промежуточные состояния, то такой переход необратим. Если переход из состояния А в В происходит по пути I, а обратный переход из В в А осуществляется по пути II, то такое изменение состояния системы называется **циклом**. Цикл также может быть обратимым или необратимым. Необратимым цикл будет всегда, если хотя бы одна часть его соответствует необратимому процессу.

### § 13-2. Первый закон термодинамики.

Даже при поверхностном знакомстве с принципами действия тепловых двигателей можно заметить, что во всех случаях полезная работа совершается за счет расширения горячих газов или пара, которые в термодинамике принято называть рабочим телом. Эта полезная работа совершается при изменении внутренней энергии газа или пара (рабочего тела). Поэтому важно уметь в нужный момент времени по возможности увеличивать внутреннюю энергию рабочего тела, т.к. интуитивно можно предположить, что величина полезной работы зависит от величины внутренней энергии рабочего тела.

Если два изолированных тела с разной температурой привести в контакт друг с другом, то через некоторое время их температуры выровняются, - наступит тепловое равновесие. Ясно, что при этом температура одного тела уменьшится, а другого увеличится. Это означает, что в месте теплового контакта молекулы одного тела при хаотическом движении передают свою энергию молекулам другого тела. Процесс передачи энергии путем хаотических микроскопических взаимодействий называется **теплообменом (теплопередачей)**, а переданное при этом количество энергии - **теплотой (теплом)**.

Тело, которое служит для передачи энергии некоторой термодинамической системе, называется тепловым резервуаром или термостатом ( в том случае, если в процессе теплопередачи его температура не изменяется). Температура термостата должна быть выше температуры системы, если требуется передать тепло системе, и наоборот, для того, чтобы отобрать некоторое количество теплоты у системы, температура резервуара должна быть ниже температуры системы. В этом случае переданной теплоте приписывается знак минус.

Если тело не изолировано, то ему можно сообщить энергию и другим способом; в частности, из закона сохранения механической энергии следует, что это можно сделать при совершении механической работы внешними силами, действующими на выбранное тело. При этом имеется ввиду, что механическая работа сил распределяется по всем частям рабочего тела, т.е. она превращается во внутреннюю энергию тела. Возможность такого способа передачи энергии была подробно исследована Джоулем.

В общем случае внутреннюю энергию можно изменять обоими способами:

$$\Delta U = A + \Delta Q . \quad ( 13-2 )$$

Если вместо работы внешних сил рассматривать работу самой термодинамической системы  $A_{\text{сист}} = - A_{\text{внеш}}$ , то выражение ( 13-2 ) можно переписать иначе:

$$\Delta Q = \Delta U + A_{\text{сист}} . \quad ( 13-3 )$$

Для бесконечно малых изменений величин, входящих в ( 13-3 ) нужно помнить, что бесконечно малая работа теперь обозначается как  $dA$ , поэтому

$$dQ = dU + dA, \quad ( 13-4 )$$

где  $dU$  означает полный дифференциал. Действительно, согласно (11-10) внутренняя энергия определяется как сумма двух членов:

$$U = \sum_{j=1}^N E_{\text{кин}}^j + W_{\text{пот}},$$

Первое слагаемое этой суммы зависит только от температуры, а второе - только от расстояния между взаимодействующими частицами системы. Поэтому, если считать внутреннюю энергию как функцию двух переменных, то ее бесконечно малое приращение можно представить в виде полного дифференциала:

$$dU(r,T) = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial r} dr,$$

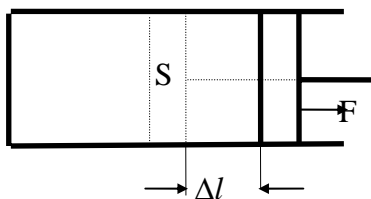
поскольку производные от  $U$  по  $T$  или  $r$  совпадают с определениями частных производных. Очевидно, что бесконечно малое приращение теплоты не является полным дифференциалом, т.к. оно состоит из суммы двух слагаемых, одно из которых ( $dA$ ) не является полным дифференциалом.

Выражение (13-4) представляет собой математическую запись **первого закона термодинамики**, которое гласит, что теплота, полученная телом, трансформируется в изменение внутренней энергии и совершении работы системой против внешних сил.

Однако существуют и другие формулировки этого закона. Одна из них непосредственно связана с работой тепловых двигателей. Двигатели рассчитаны на длительную работу, при которой в системе одни и те же процессы повторяются многократно, т.е. работа двигателя происходит по замкнутому циклу, по завершению которого система возвращается в первоначальное состояние. Это означает, что в системе внутренняя энергия остается постоянной ( $dU=0$ ) и количество полученной теплоты равно нулю ( $dQ$ ); но тогда из (13-4) следует, что  $dA$  также равно нулю, и любой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы без каких-либо изменений в других телах, невозможен. Механизм, при помощи которого мог бы осуществиться этот процесс, назвали вечным двигателем (*perpetuum mobile*) первого рода. За время существования патентных институтов во всем мире было предложено несколько сот тысяч проектов таких двигателей. В конце XIX века парижская Академия наук вынесла специальное постановление, согласно которому все проекты подобных двигателей отвергаются без какого-либо рассмотрения.

### §13-3. Работа газа при различных процессах.

Общее выражение для работы (13-1) в применении к газам может быть несколько изменено. Пусть газ находится в некотором объеме  $V$ , плотно закрытым подвижным поршнем, площадь которого  $S$  (см. рис.53). Давление газа в этом начальном положении равно  $p$ . При расширении газа поршень, начальное положение которого изображено пунктиром, движется вправо и перемещается на расстояние  $\Delta l$ , совершая при этом работу  $\Delta A = F \Delta l$ , где



**Рис.53. К вычислению работы газа.**

$F = pS$  - сила давления газа на поршень. Тогда  $\Delta A = pS\Delta l = p\Delta V$ , поскольку  $S\Delta l$

характеризует изменение объема. Если объем газа изменяется от значения  $V_1$  до  $V_2$ , то работа газа равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} FdV = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV. \quad (13-5)$$

Это выражение удобно использовать для вычисления работы газа. Например, при изохорическом ( $V = \text{const}, dV = 0$ ) процессе газ не совершает работы. При изобарическом процессе ( $p = \text{const}$ ) давление постоянно, и его можно вынести за знак интеграла. Тогда

$$A = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1). \quad (13-6)$$

При изотермическом процессе величину давления в функции от объема можно найти из уравнения состояния  $pV = \frac{m}{\mu}RT$ :  $p = \frac{mRT}{\mu V}$ . В этом случае

$$A = \frac{mRT}{\mu} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{mRT}{\mu} (\ln V_2 - \ln V_1) = \frac{mRT}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (13-7)$$

#### §13-4. Теплоемкости идеального газа.

Формулы (13-6) и (13-7) показывают: в разных процессах одно и то же количество газа способно совершить разную работу. Из первого закона термодинамики следует, что эту работу газ может совершить при нагревании, т.е. при сообщении газу некоторого количества теплоты. Способность любого тела изменять свою температуру при сообщении ему теплоты характеризуется **теплоемкостью** тела. Теплоемкость измеряется количеством теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы его температура изменилась на один градус. Если же телу сообщается малое количество теплоты  $\Delta Q$ , и температура тела изменяется на  $\Delta T$ , то его теплоемкость  $C$  определяется соотношением

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (13-8)$$

Обычно используют либо удельную теплоемкость, либо молярную. В первом случае измеряется количество теплоты в расчете на один грамм (или килограмм) вещества, во втором количество вещества определяется его атомным весом, т.е. теплоемкость рассчитывается на один моль (один киломоль). В термодинамике предпочитают использовать молярную теплоемкость, которая обозначается большой буквой  $C$ . Молярная теплоемкость идеального газа определяется из первого закона термодинамики:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta A}{\Delta T} \right). \quad (13-9)$$

При этом различают две теплоемкости: теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  и теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ . При постоянном объеме газ не совершает никакой работы, поэтому полученная теплота целиком превращается в изменение внутренней энергии, т.е.

$$C_V = \frac{dU}{dT}.$$



Поскольку молекулы идеального газа взаимодействуют лишь путем упругих столкновений, его внутренняя энергия целиком состоит лишь из кинетической энергии молекул. Если каждая молекула газа имеет  $i$  степеней свободы, то ее кинетическая энергия  $E_k = \frac{i}{2} kT$ . Тогда энергия моля газа  $E_M = \frac{iN_A}{2} T = \frac{i}{2} RT = U$ .

Поэтому теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме равна

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (13-10)$$

Если же газ нагревается при постоянном давлении, то теплоемкость  $C_p$  равна

$$C_p = \frac{dU + dA}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT} = C_v + \frac{dA}{dT} = C_v + \frac{pdV}{dT}.$$

Величина  $\frac{pdV}{dT}$  вычисляется из уравнения состояния идеального газа  $pV = RT$ .

Учитывая, что давление остается постоянным, находим, что  $dV = \frac{RdT}{p}$  и

$pdV = RdT$ . Заменяя из этого соотношения  $pdV$  в выражении для теплоемкости  $C_p$  находим:

$$C_p = C_v + R. \quad (13-11)$$

Из сравнения (13-10) и (13-11) видно, что теплоемкость  $C_p > C_v$ . Причина этого неравенства в том, что при постоянном давлении газ кроме изменения своей внутренней энергии совершает определенную работу за счет поступающей теплоты, поэтому для того, чтобы нагреть газ на один градус требуется больше теплоты.

### §13-5. Адиабатический процесс.

Как уже упоминалось, термодинамика предпочитает рассматривать равновесные, точнее квазиравновесные процессы. Существует, однако, множество явлений, которые принципиально нельзя моделировать равновесными процессами. Так, например, при распространении звука в воздухе области сжатия и разрежения чередуются с частотой несколько тысяч герц. В воздухе возникают локальные перепады температур, которые не успевают ликвидироваться за время существования звука. Термодинамика рассматривает распространение звука как **адиабатический** процесс, т.е. как процесс без теплообмена с окружающей средой.

Величину работы  $A = \int_{v_1}^{v_2} pdV$  при адиабатическом процессе можно вычислить заменяя  $pdV$  из первого закона, который в этом случае принимает такой вид:

$$C_v dT + pdV = 0. \quad (13-12)$$

Отсюда следует, что  $pdV = -C_v dT$ , и работа

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_1 - T_2). \quad (13-13)$$

Для получения уравнения адиабаты достаточно выразить давление  $p$  из уравнения

состояния  $pV = RT$ :  $p = \frac{RT}{V}$ , и подставить получившееся выражение в ( 13-12 ).

Тогда  $C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0$ ; разделив обе части последнего уравнения на температуру  $T$ , находим

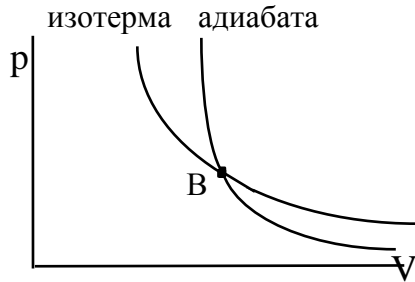
$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (13-14)$$

После интегрирования ( 13-14 ) изменяет свой вид:  $C_v \ln T + R \ln V = \text{const}$ . Величину  $R$  выразим через значения молярных теплоемкостей:  $R = C_p - C_v$ . Потенцируя равенство  $C_v \ln T + R \ln V = \text{const}$ , находим

$$T^{C_v} V^{(C_p - C_v)} = \text{const} \text{ или} \\ TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (13-15)$$

где  $\frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$ . Из уравнения состояния  $T = \frac{pV}{R}$ ; тогда ( 13-15 ) принимает такой вид:

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (13-16)$$



**Рис.54.Графическое представление адиабаты.**

Выражение ( 13-16 ) представляет собой классическое уравнение адиабаты, а предыдущее равенство является одним из других вариантов уравнения адиабаты. Графическое представление адиабаты в сравнении с изотермой изображено на рис.54. Как видно из рисунка, адиабата имеет более крутую зависимость. Чтобы убедиться в этом достаточно сравнить производные изотермы и адиабаты. Пусть

определенному состоянию газа соответствует точка B на диаграмме рис.52. При изотермическом изменении состояния давление газа  $p_T = C_T/V$ , где  $C_T$  - постоянная. При адиабатическом процессе  $p_A = C_A/V^\gamma$ . Т.к. эти два уравнения описывают поведение одной и той же массы газа, то в точке B  $p_T = p_A$ , откуда следует, что

$$\frac{C_T}{V(B)} = \frac{C_A}{(V(B))^\gamma} \quad (13-17)$$

Значения производных в этой же точке соответственно равны:  $p'_T = - C_T / V^2$  и  $p'_A = - \gamma C_A / V^{(\gamma+1)}$ , и их отношение с учетом ( 13-17 ):

$$\frac{p'_T}{p'_A} = \frac{C_T V^{-(\gamma+1)}(B)}{\gamma C_A V^{-2}(B)} = \frac{C_T V^{-\gamma}(B)}{\gamma C_A V^{-1}(B)} = \frac{1}{\gamma}. \quad (13-18)$$

Поскольку  $\gamma > 1$ , то  $p'_A > p'_T$ .

