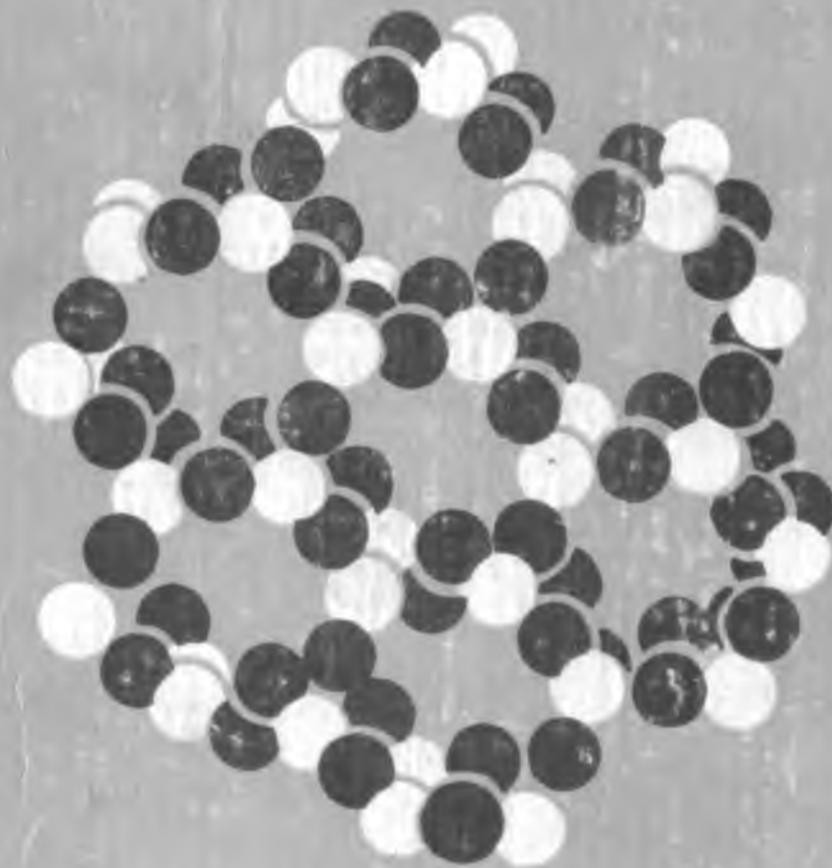


В.Ф. Яковлев

# КУРС ФИЗИКИ

Теплота  
и молекулярная  
физика



В. Ф. Яковлев

# КУРС ФИЗИКИ

## Теплота и молекулярная физика

*Допущено  
Министерством просвещения СССР  
в качестве учебного пособия для  
студентов физико-математиче-  
ских факультетов педагогических  
институтов*

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1976

530.1

Я 47

Яковлев В. Ф.

Я47 Курс физики. Теплота и молекулярная физика.  
Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед.  
ин-тов. М., «Просвещение», 1976.

320 с. с ил.

Книга предназначена для студентов физико-математических факультетов педагогических институтов. Она написана в соответствии с новой программой курса общей физики и содержит обстоятельный разбор основных разделов и понятий термодинамики и молекулярной физики.

Я  $\frac{60602-418}{103 (03)-76}$  37-76

530.1 + 530.3

© Издательство «Просвещение», 1976 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие по теплоте и молекулярной физике написано для студентов физических факультетов педагогических институтов на основе многолетнего опыта преподавательской и научной деятельности автора в Московском областном педагогическом институте имени Н. К. Крупской. При написании книги преследовалась цель, заключающаяся в раскрытии перед учащимися методов научного познания физических явлений в рамках изучения основ термодинамики и молекулярной физики.

При изложении явлений переноса, поверхностных явлений, фазовых переходов и некоторых вопросов газодинамики в данном пособии нашли отражение работы автора, опубликованные в научной печати. Второй закон термодинамики рассмотрен с максимальной последовательностью в духе идей, развитых в трудах Каратеодори и Афанасьевой-Эренфест, соответственно этот закон представлен двумя частями — отдельно для обратимых и необратимых процессов.

В учебном пособии кинетической трактовке вопросов предшествует введение основных термодинамических понятий, что в большей степени удовлетворяет требованию логической последовательности изложения материала, нежели в случае обратного построения курса.

За основу формирования молекулярно-кинетических представлений взято распределение Больцмана в условиях применимости классической статистики. Следуя логической схеме введения максвелловских распределений Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица<sup>1</sup> и сложившейся практике по исследованию конденсированных сред, это распределение используется для описания взаимодействующих частиц. В такой трактовке

<sup>1</sup> Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964, с. 103—105.

распределение Больцмана является частным случаем распределения Гиббса для систем, потенциальная энергия взаимодействия частиц которых, как и их кинетическая энергия, может быть выражена аддитивно.

Распределение материала по главам выбрано с учетом многолетнего опыта преподавания этого курса; изложение ведется с использованием простых математических выкладок.

Автор благодарен профессору, члену-корреспонденту АН СССР Новикову И. И., доктору физико-математических наук Базарову И. П., а также всем сотрудникам кафедры общей физики Курского педагогического института за их труд по рецензированию пособия и ценные замечания, способствовавшие его улучшению.

## ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### § 1

#### О ДВУХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В настоящее время в науке сложилось два подхода к объяснению и изучению тех или иных явлений, связанных с изменением свойств тел: макроскопический и молекулярно-кинетический. Первый метод основан на изучении свойств макроскопических тел без учета особенностей их внутреннего строения. Этот метод также называется термодинамическим или феноменологическим. Важную роль в нем играют закон сохранения энергии (первый закон термодинамики) и данные непосредственных наблюдений и экспериментов над достаточно большими (макроскопическими) телами. Хорошим примером в этом отношении служит макроскопическая теория упругости твердых тел. В ней из опытного закона Гука и закона сохранения энергии получают многочисленные следствия, важные для ряда технических приложений.

Исторически термодинамика возникла в первой половине XIX в. из задач исследования взаимосвязи теплоты и работы. К концу XIX в. содержание этого раздела науки расширяется, при этом основным становится изучение свойств паров, жидкостей и твердых тел.

Конечная цель молекулярно-кинетического, или, как его часто называют, микрофизического, метода заключается в более глубоком изучении свойств веществ на основе введения представлений об их внутреннем строении. Идея о том, что вещество состоит из молекул, позволяет в общих чертах объяснить различие между тремя состояниями вещества — газообразным, жидким и твердым.

В молекулярно-кинетической теории макроскопические свойства тел (давление, температура, упругость, вязкость, теплопроводность и т. д.) рассматривают как проявление суммарного действия молекул. При этом в теории пользуются статистическим методом, который позволяет определить не поведение отдельных молекул, а только средние величины, характеризующие движение и взаимодействие огромной совокупности частиц. Именно поэтому молекулярно-кинетическая теория имеет и другое название — статистическая физика.

Статистическая физика как научное направление имеет длительную историю развития, но современная ее структура сложилась в начале XX в. главным образом благодаря работам Дж. Максвелла, Л. Больцмана и Д. Гиббса.

Оба метода изучения физических явлений — макроскопический и микрофизический — дополняют друг друга. Нельзя, например, излагать вопросы молекулярной физики, не обращаясь к понятиям термодинамики. В то же время нельзя понять природу тех или иных явлений, описываемых в термодинамике, без использования молекулярных представлений.

Объединение методов статистической физики и термодинамики позволяет вести широкий фронт исследований как строения вещества, так и процессов, протекающих в газах, жидкостях и твердых телах. В физике твердого тела наиболее действенными оказались статистические методы, позволившие создать последовательную теорию структуры кристаллов, их тепловых, электрических и оптических свойств. Практические результаты термодинамических методов оказались особенно ощутимыми в теплотехнике, газодинамике и ракетной технике. В последнее время наметились пути развития термодинамики космических процессов.

## § 2

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИСТЕМ

Объектом изучения термодинамики, как и механики, являются физические тела, которые в этом разделе науки называют системами. Состояние термодинамической системы, которое называют тепловым, характеризуют равновесным давлением  $p$ , которое обусловлено воздействием окружающих тел, массой системы  $m$ , ее объемом  $V$  и температурой  $t$ . Величины  $p$ ,  $V$ ,  $t$  называют параметрами системы. Таким образом, температура есть один из параметров, определяющих тепловое состояние тела.

На практике пользуются Международной практической температурной шкалой (МПТШ-68), в которой температура выражается в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) или кельвинах и обозначается символом  $t$ . По этой шкале температура таяния льда (отвердевания воды) при атмосферном давлении равна  $0^{\circ}\text{C}$ , а температура кипения воды при атмосферном давлении равна  $100^{\circ}\text{C}$ .

Давление в Международной системе единиц (СИ) измеряется в ньютонах на квадратный метр (эту единицу называют паскаль,  $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ ), в системе СГС — в динах на квадратный сантиметр ( $1 \text{ Па} = 10 \text{ дин/см}^2$ ). Часто пользуются и внесистемными единицами

давления — нормальной атмосферой (атм) и 1 мм рт. ст. (1 атм = 101 325 Па, 1 мм рт. ст. = 133,322 Па).

В системе СИ масса измеряется в килограммах. В этой системе для измерения количества вещества в качестве основной единицы используется моль. *Моль — количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода с массовым числом 12 ( $^{12}\text{C}$ ).* При этом структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы и другие частицы или группы частиц. Кроме моля, допускается применение дольных единиц: киломоля (1 кмоль =  $10^3$  моль), миллимоля (1 ммоль =  $10^{-3}$  моль), микромоля (1 мкмоль =  $10^{-6}$  моль). По современным данным, в моле вещества число частиц (число Авогадро) равно:  $N_0 = (6,022169 \pm 0,000040) \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Приближенно  $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

Если масса одной частицы, выраженная в килограммах,  $m_1$ , то масса  $\mu$  моля таких частиц равна:

$$\mu = m_1 N_0 \text{ (кг/моль)}. \quad (2.1)$$

Соответственно при массе вещества  $m$  оно будет содержать число молей

$$v = \frac{m}{\mu}. \quad (2.2)$$

В физике используется также понятие относительной (безразмерной) массы молекул  $\mu_r$ , как отношение массы частицы данного вещества к  $1/12$  массы  $m_0$  атома углерода  $^{12}\text{C}$ :

$$\mu_r = \frac{m_1}{\frac{1}{12} m_0}. \quad (2.3)$$

Учитывая, что по определению  $m_0 N_0 = 0,012$  кг/моль, из (2.1) и (2.3) следует:

$$\mu = 10^{-3} \mu_r \text{ (кг/моль)}. \quad (2.4)$$

Соответственно, например, для  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  значения  $\mu_r$  с округлениями будут 32; 28 и 44. Для этих же веществ молярные массы будут 0,032 кг/моль; 0,028 кг/моль и 0,044 кг/моль.

Система, все части которой обладают одинаковыми свойствами, называется однородной.

Однородные части термодинамической системы часто называют фазой, при этом в соответствии с различными видами агрегатного состояния вещества различают газообразные, жидкие и твердые (кристаллические) фазы.

Для схематического описания воздействия на систему окружающих тел ее можно представить заключенной в вертикально распо-

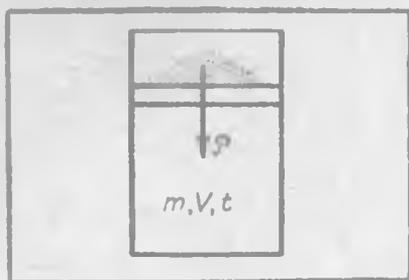


Рис. 1.1.

ложенный цилиндр (рис. 1.1) с гладкими стенками и подвижным небесомым поршнем, нагруженным дробинками, общий вес которых  $\mathcal{P}$ . Давление, оказываемое внешними телами (дробинками) на исследуемую систему, равно:  $p = \mathcal{P}/F$  ( $F$  — площадь сечения цилиндра). При равновесии такое же давление оказывает система на внешние тела. Изменение внешнего механического воздействия в при-

веденном примере может быть осуществлено изменением давления (снятием или добавлением дробинки), при этом будет происходить изменение объема системы, пока не установится новое состояние механического равновесия.

Если стенки сосуда, в котором находится система, теплопроводящие, то, изменяя температуру окружающей среды, делая ее выше или ниже температуры внутри цилиндра, можно вызвать теплообмен между системой и окружающей средой и тем самым осуществить изменение ее параметров (при неизменных объеме и массе возникнут изменения давления и температуры).

Отвлекаясь от воздействия электрических, магнитных и других полей, можно утверждать, что состояние физической системы лабораторных масштабов изменяется при механических и тепловых воздействиях окружающих тел.

Если термодинамическая система не может обмениваться теплотой с другими телами, то ее называют теплоизолированной или адиабатически изолированной.

Оболочки, через которые тепловые взаимодействия невозможны, называют адиабатическими.

Если изменения в термодинамической системе не связаны с ее механическим взаимодействием с окружающими телами, то такую систему называют механически изолированной.

Жесткие оболочки позволяют реализовать механическую изоляцию системы. В приведенном выше примере для механической изоляции следует сделать поршень цилиндра неподвижным.

Если состояние термодинамической системы не меняется с течением времени при одинаковой температуре во всех ее частях, то говорят, что система находится в равновесном состоянии или в термодинамическом равновесии. В условиях равновесного состояния в системе отсутствуют какие-либо процессы переноса массы и энергии.

От равновесных состояний следует отличать стационарные состояния, при которых некоторые параметры являются неизменными во времени функциями координат. Так, например, если вертикальный цилиндр, заполненный газом, верхним и нижним основаниями

контактирует с термостатами, имеющими температуры  $t_1$  и  $t_2 < t_1$  (рис. 1.2), то внутри среды с течением времени установится перепад температуры с высотой  $h$  — градиент температуры  $\frac{dt}{dh} = \text{const}$ , при этом  $t = t(h)$ . В рассматриваемом случае система не находится в равновесном состоянии, и для ее описания следует вводить так называемое точечное описание — выделять небольшие объемы, но еще с достаточно большим числом частиц, чтобы им можно было приписать определенные макроскопические параметры, такие, как температура и давление. Система, изображенная на рисунке 1.2, находится в механическом равновесии (в ней нет перемещений масс), но не находится в тепловом равновесии — при наличии градиента температуры через каждое сечение  $F$  цилиндра проходит тепловой поток  $Q$ .

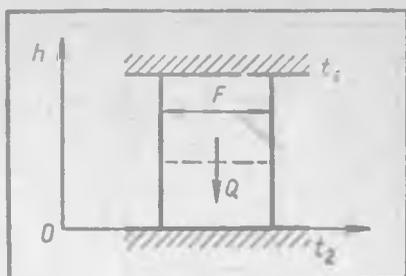


Рис. 1.2.

Система, не обменивающаяся энергией с внешними телами, называется изолированной. При этом изоляция должна быть как механической, так и тепловой.

Из повседневных наблюдений следует, что если взять любую систему, с которой можно производить опыты, и изолировать ее от посторонних воздействий, то в ней с течением времени установится термодинамическое равновесие. На основании такого рода обобщений в учение о тепловых процессах введена первая аксиома, называемая нулевым началом термодинамики: изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние, при котором в ней всюду будет одна и та же температура и из которого система не может самопроизвольно выйти.

Понятие термодинамического равновесия нельзя применять к микроскопическим системам с небольшим числом молекул. В таких объектах тепловое движение молекул приводит к флуктуациям — частым отклонениям от некоторых их средних распределений.

Понятие термодинамического равновесия неприменимо и к чрезвычайно большим системам, например системам астрономическим. Под действием гравитационных сил такие системы могут как приходить в равновесие, так и выходить из него<sup>1</sup>. Перенесение представлений об установлении термодинамического равновесия на объекты космических масштабов научно не обосновано и противоречит диалектическому материализму. Ф. Энгельс, анализируя особенности материального мира, приводящие к его вечной изменчивости, заключает: «... абсолютного покоя, безусловного равно-

<sup>1</sup> Эта проблема подробно рассмотрена в монографии Терлецкого Я. П. «Статистическая физика». М., 1966.

весня не существует. Отдельное движение стремится к равновесию, совокупное движение снова устраняет равновесие»<sup>1</sup>.

В термодинамике очень часто пользуются понятием термостата — тела с большой теплоемкостью, температура которого практически не меняется от его теплового контакта с другими телами, имеющими конечную теплоемкость. Если система приводится в тепловой контакт с термостатом, образуя с ним единую изолированную систему, то согласно нулевому принципу термодинамики температура системы со временем становится равной температуре термостата.

Из нулевого закона термодинамики следует, что если две системы  $A$  и  $B$  находятся в тепловом равновесии с третьей системой  $C$ , то системы  $A$  и  $B$  имеют одинаковую температуру. На этом основано измерение температур. В приведенном примере третья система  $C$  может служить термометрическим телом термометра, который градуируется с помощью одной из двух названных систем, например системы  $A$ . Проградуированный термометр может быть использован для измерения температуры системы  $B$  и других тел. (Об этом подробнее изложено в § 5, 6.)

### § 3

#### ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

При неизменной массе параметры системы  $p$ ,  $V$ ,  $t$  могут изменяться благодаря внешним воздействиям (механическим и тепловым). Если система однородна по своим физическим свойствам и в ней не происходит химических реакций, то, как показывает опыт, при изменении одного из ее параметров в общем случае происходят изменения и других. Таким образом, основываясь на опытах, можно утверждать, что параметры однородной системы (при постоянной массе) должны быть функционально связаны:

$$f(p, V, t) = 0. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) называется термическим уравнением состояния системы или просто уравнением состояния. Нахождение этого уравнения в явном виде является одной из основных задач молекулярной физики. При этом термодинамически, пользуясь общими законами, нельзя найти вид этого уравнения. Можно только, изучая индивидуальные особенности тех или иных систем, подобрать зависимости (3.1), которые будут иметь смысл эмпирических зависимостей, приближенно описывающих поведение систем в ограниченных интервалах изменений температур и давлений. В молекулярной

<sup>1</sup> Энгельс Ф. Анти-Дюринг. М., 1970, с. 58.

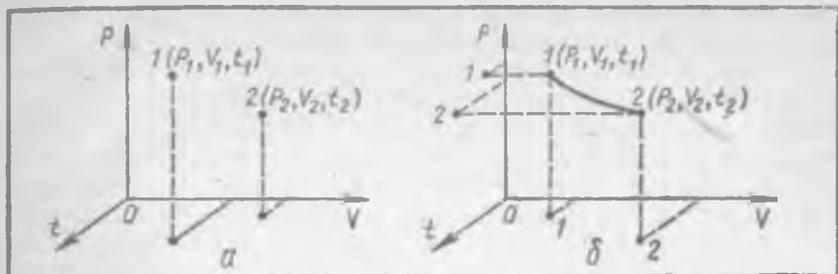


Рис. 1.3.

физике разработан общий метод получения уравнений (3.1) на основе учета межмолекулярных взаимодействий, но на этом пути при рассмотрении конкретных систем встречаются большие математические трудности. Молекулярно-кинетическими методами получено уравнение состояния для разреженных (идеальных) газов, межмолекулярные взаимодействия в которых пренебрежимо малы. Молекулярная физика позволяет также довольно хорошо описать свойства не очень сильно сжатых газов. Но вопрос о теоретическом выводе уравнения состояния для плотных газов и жидкостей, несмотря на усилия многих ученых, в настоящее время остается пока не решенным.

Изменение состояния системы, связанное с изменением ее параметров, называется термодинамическим процессом. Согласно (3.1) состояние тела можно отобразить точкой в системе координат  $t$ ,  $V$  и  $p$ . На рисунке 1.3,а изображены два состояния системы точками 1 ( $p_1, V_1, t_1$ ) и 2 ( $p_2, V_2, t_2$ ). Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется в результате термодинамического процесса как последовательности ряда сменяющих друг друга промежуточных состояний.

Можно представить такой переход из начального состояния 1 в конечное 2, в котором каждое промежуточное состояние будет равновесным. Такие процессы называются равновесными и в системе координат  $p, V, t$  изображаются непрерывной линией (рис. 1.3,б). В системах лабораторного масштаба равновесные процессы протекают бесконечно медленно, только при таком ходе процесса давление и температуру в изменяющихся объектах в каждый момент времени всюду можно считать одинаковыми. С помощью модели, изображенной на рисунке 1.1, подобный процесс можно осуществить как снятием или добавлением отдельных дробинки, так и бесконечно медленным изменением температуры термостата, в котором находится цилиндр с теплопроводящими стенками.

Если в системе изменения происходят достаточно быстро (в модели, изображенной на рисунке 1.1, нагрузка поршня изменяется на конечную величину скачком), то внутри ее давление и температура неодинаковы в разных точках, т.е. являются функциями координат. Такие процессы называются неравновесными, они реа-

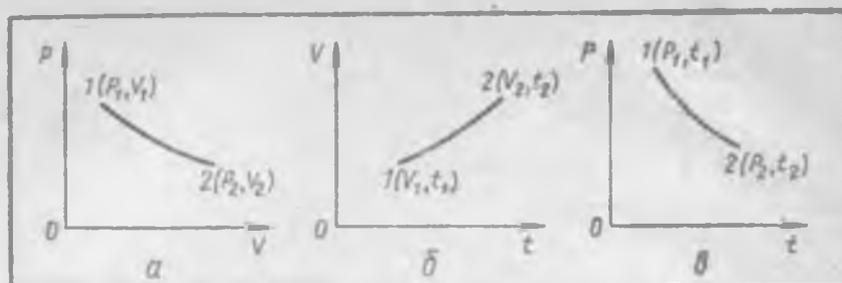


Рис. 1.4.

лизуются через последовательность неравновесных состояний, которую нельзя отобразить каким-либо графиком.

Равновесные процессы — это идеализированные процессы, их описание значительно проще, нежели неравновесных. Изучение таких процессов очень важно, так как многие их характеристики являются предельными для реальных процессов, протекающих с конечными скоростями.

Кривую (рис. 1.3,б) можно спроецировать на плоскости  $p, V$ ;  $t, V$  или  $t, p$ . Поэтому на практике чаще пользуются двумерным изображением равновесных процессов (рис. 1.4).

## § 4

### ИЗОПРОЦЕССЫ

Из уравнения состояния  $f(p, V, t)=0$  следует, что каждый из параметров можно представить функцией двух других:  $V=V(p, t)$ ,  $p=p(V, t)$  и  $t=t(V, p)$ . Далее, данное состояние системы может быть началом бесконечного множества различных процессов, из которых можно выделить группы по тем или иным характерным признакам.

*Процессы, протекающие при одном неизменном параметре, называются изопроцессами: изобарические при  $p=\text{const}$ , изохорические при  $V=\text{const}$  и изотермические при  $t=\text{const}$ .*

В изобарических процессах объем есть функция только температуры  $V=V(t)$ . Такого рода изменения характеризуют термическим коэффициентом объемного расширения:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p, \quad (4.1)$$

который численно равен относительному изменению объема при повышении температуры на один градус в условиях неизменного давления. Величину  $\alpha_p$  называют также изобарным коэффициентом расширения. Величина (4.1) измеряется в градусах в минус первой

степени (1/°C). При конечных изменениях температуры пользуются средним значением (4.1):

$$\alpha_p = \frac{1}{V_1} \left( \frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_p, \quad \text{или} \quad \alpha_p = \frac{1}{V_1} \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1}. \quad \text{Если при этом зависи-$$

мость объема от температуры достаточно линейна в рассматриваемом интервале температур, то на практике среднее значение термического коэффициента

объемного расширения определяют относительно начального состояния, часто при  $t = 0^\circ\text{C}$ , тогда

$$\begin{aligned} \text{а) } \alpha_p &= \frac{1}{V_0} \frac{V_t - V_0}{t}, \\ \text{б) } V_t &= V_0 (1 + \alpha_p t). \end{aligned} \quad (4.2)$$

В тех случаях, когда зависимость объема от температуры (при постоянном давлении) нелинейна, следует процесс разбить на отдельные участки и для них вводить значения  $\alpha_p = \frac{1}{V_1} \left( \frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_p$  (здесь  $V_1$  — объем системы в начале процесса). Так, например, необходимо описывать объемное расширение воды, схематически изображенное на рисунке 1.5. Величина (4.1) для воды ниже  $4^\circ\text{C}$  отрицательная, выше — положительная.

При изохорических изменениях давление есть функция только температуры  $p = p(t)$ . Такого рода изменения характеризуют термическим коэффициентом давления (изохорным коэффициентом давления):

$$\alpha_v = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v, \quad (4.3)$$

который численно равен относительному изменению давления при нагревании на один градус в условиях неизменного объема. Значение  $\alpha_v$  выражено в тех же единицах, что и  $\alpha_p$ . При конечных изменениях температуры пользуются средним значением (4.3):

$$\alpha_v = \frac{1}{p} \left( \frac{\Delta p}{\Delta t} \right)_v, \quad \text{или} \quad \alpha_v = \frac{1}{p_1} \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1}.$$

Как и в случае объемного расширения, если зависимость давления от температуры достаточно линейна в рассматриваемом интервале температур, пользуются зависимостями:

$$\begin{aligned} \text{а) } \alpha_v &= \frac{1}{p_0} \frac{p_t - p_0}{t}, \\ \text{б) } p_t &= p_0 (1 + \alpha_v t). \end{aligned} \quad (4.4)$$

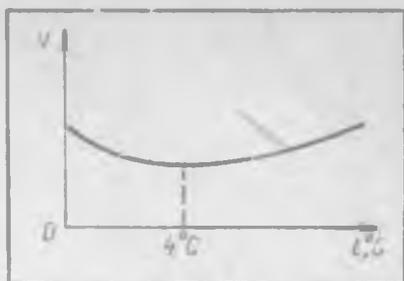


Рис. 1.5.

При изотермических изменениях объем зависит только от давления  $V=V(p)$ . Подобные изменения характеризуют изотермическим коэффициентом сжатия (коэффициентом изотермической сжимаемости):

$$\alpha_t = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_t, \quad (4.5)$$

который численно равен относительному изменению объема при изменении давления на единицу в условиях постоянной температуры;  $\alpha_t > 0$ , так как  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_t < 0$ . В системе СИ величина (4.5) измеряется в паскалях в минус первой степени.

При конечных изменениях давления пользуются средним значением (4.5):

$$\alpha_t = -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_t, \quad \text{или} \quad \alpha_t = \frac{1}{V_1} \frac{V_1 - V_2}{\Delta p}.$$

Из последнего следует:

$$V_2 = V_1 (1 - \alpha_t \cdot \Delta p). \quad (4.6)$$

Так как  $V=V(p, t)$ , то легко показать, что между частными производными, входящими в соотношения (4.1), (4.3) и (4.5), существует связь

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_t \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial t}{\partial p} \right)_V = -1, \quad (4.7)$$

откуда следует, что для коэффициентов, характеризующих изопроцессы, справедливо

$$\alpha_V p = \frac{\alpha_p}{\alpha_t}. \quad (4.8)$$

(Учащимся полезно получить соотношение (4.7) дифференцированием уравнения  $V=V(p, t)$ . Последнее же выражение следует из (4.1), (4.3), (4.5) и (4.7), в чем также легко убедиться.) Таким образом, зная из опыта два термических коэффициента, можно по (4.8) найти третий коэффициент. Для жидкостей и твердых тел чрезвычайно трудно измерять величину  $\alpha_V$ , и ее обычно вычисляют по соотношению (4.8).

В заключение отметим, что коэффициенты  $\alpha_p$  и  $\alpha_t$  у твердых тел, жидкостей и плотных газов зависят от индивидуальных особенностей веществ, при переходе же от твердых тел к жидкостям и газам значения этих коэффициентов увеличиваются.

## § 5

### МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРАКТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА

В изобарических процессах объем и температура функционально связаны, в таких процессах  $t=t(V)$ . Аналогично в изохорических процессах  $t=t(p)$ . Таким образом, по изменению параметров  $V$  и  $p$  в изопроцессах можно определять изменение температуры.

Приборы, служащие для измерения температуры, называются термометрами. В любом термометре есть тело (термометрическое тело), зависимость одного из свойств которого (обозначим его  $x$ ) от температуры легко фиксируется. Для определения температурной шкалы можно использовать зависимость от температуры объемов, давлений, длин (для твердых тел), сопротивления электрическому току, термоэлектродвижущей силы и других величин. Для удобства измерения температур термометрическое тело выбирают таким, чтобы один из указанных выше параметров, характерный для выбираемого метода измерения температур, с достаточной точностью выражался линейной функцией вида

$$x = a + bt. \quad (5.1)$$

Константы  $a$  и  $b$  уравнения (5.1) могут быть найдены, если определить значения  $x$  при двух температурах. Можно воспользоваться тем, что в Международной практической температурной шкале температура таяния льда  $t=0^\circ\text{C}$ , а кипения воды  $t=100^\circ\text{C}$  (когда внешнее давление равно одной атмосфере). При длительном контакте термометра, свойства которого описываются уравнением (5.1), с тающим льдом, а затем с парами кипящей воды температура термометра становится равной соответственно температуре тающего льда и температуре паров кипящей воды. При этом, согласно (5.1),

$$\begin{aligned} x_{\text{лед}} &= a + b \cdot 0, \\ x_{\text{пар}} &= a + b \cdot 100, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где  $x_{\text{лед}}$  и  $x_{\text{пар}}$  — значения фиксируемого параметра термометра при двух указанных температурах. Из (5.1) и (5.2) следует, что

$$t = \frac{x - x_{\text{лед}}}{x_{\text{пар}} - x_{\text{лед}}} \cdot 100. \quad (5.3)$$

При этом  $1^\circ\text{C}$  соответствует изменению свойства  $x$  на величину  $(x_{\text{пар}} - x_{\text{лед}})/100$ .

Для градуировки термометров по Международной практической температурной шкале, кроме таких постоянных (реперных) точек, как температура кипения воды ( $100^\circ\text{C}$ ) или тройная точка воды ( $0,01^\circ\text{C}$ ), введены и другие реперные точки, некоторые из них

Определяющие реперные (постоянные) точки  
Международной практической температурной шкалы (МПТШ-58)<sup>1</sup>

Состояние равновесия	°С
Тройная точка водорода	-259,34
Точка кипения водорода	-252,87
Точка кипения неона	-246,048
Тройная точка кислорода	-218,789
Точка кипения кислорода	-182,962
Тройная точка воды	0,01
Точка кипения воды	100
Точка затвердевания цинка	419,58
Точка затвердевания серебра	961,93
Точка затвердевания золота	1064,43

<sup>1</sup> Положение о Международной практической температурной шкале принято Международным комитетом мер и весов в 1968 г.

приведены в таблице I. В этой таблице указаны температуры кипения и затвердевания различных веществ при давлении в одну атмосферу. Тройные точки различных веществ соответствуют равновесию их твердых, жидких и газообразных состояний (фаз).

## § 6

### МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

**1. Жидкостные термометры.** В такого рода термометрах термометрическим телом является жидкость, а температурным параметром — ее объем. Устройство их общеизвестно: жидкость заполняет стеклянный резервуар и часть полости стеклянной или кварцевой капиллярной трубки (рис. 1.6). Область их применения от  $-200$  до  $+600^{\circ}\text{C}$ . В таких термометрах чаще всего используются пентан (от  $-200$  до  $+20^{\circ}\text{C}$ ), этиловый спирт (от  $-80$  до  $+80^{\circ}\text{C}$ ), толуол (от  $-80$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ ) и ртуть (от  $-30$  до  $+600^{\circ}\text{C}$ ). Подбор жидкостей связан с областью их существования. Так, ртуть отвердевает при  $-38^{\circ}\text{C}$  и кипит при нормальном атмосферном давлении при  $557^{\circ}\text{C}$ . (Для измерения более высоких температур в ртутном термометре над ртутью должен находиться инертный газ при давлении до 70 атм.) Жидкостные термометры, рассчитанные на измерение высоких температур, имеют толстостенные резервуар и капилляр (при высоких температурах возникают большие давления паров жидкости). Недостатком таких термометров является неравномерность их шкал. Это связано с особенностями теплового расширения как жидкостей, так и материалов резервуаров и капилляров, в которых

они находятся. Для повышения точности измерения температуры применяются так называемые укороченные жидкостные термометры, у которых шкала рассчитана на небольшое число градусов (рис. 1.6). Цена наименьшего деления шкалы таких термометров может равняться сотой доле градуса.

2. Газовый термометр. Термометрическое вещество — газы, достаточно близкие по своим свойствам к идеальному газу (см. § 7). Чаще всего в термометрах используют  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$ . Об изменении температуры судят или по изменению объема при постоянном давлении (термометры постоянного давления), или по изменению давления при постоянном объеме (термометры постоянного объема). Газовым термометром измеряют температуры от 2 до 1300 К. Постоянные точки Международной практической температурной шкалы определены газовым термометром.

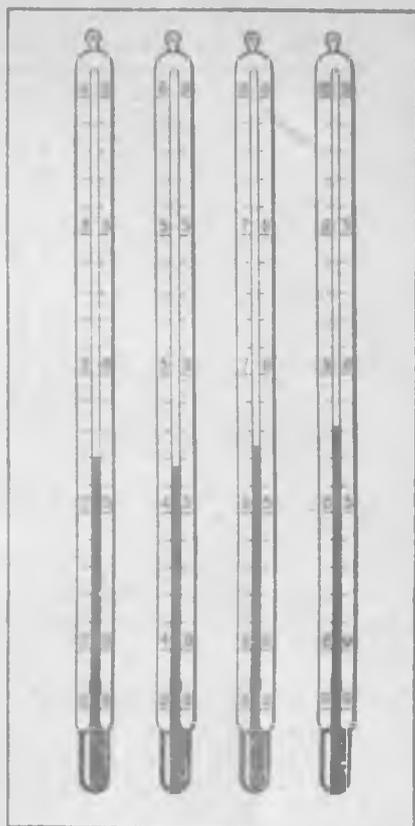


Рис. 1.6.

3. Термометры сопротивления. В них термометрическим телом является токопроводящая нить, термометрическим параметром — электрическое сопротивление. При этом материал нити подбирается таким, чтобы приращение удельного сопротивления ( $\rho_s$ ) при нагревании на один градус  $\frac{d\rho_s}{dt}$  в измеряемом интервале температур пре-терпевало бы незначительные изменения. (Для металлов  $\frac{d\rho_s}{dt} > 0$ .)

Наиболее употребительными материалами для термометров сопротивления являются чистая платина и медь. Платиновый термометр является эталонным в интервале температур от  $-259,34$  до  $+630,74^\circ C$ , но может применяться в более широком температурном интервале (от  $-263$  до  $+1063^\circ C$ ), медный — от  $-50$  до  $+150^\circ C$ .

Особым видом термометров сопротивления являются терморезисторы (терминисторы). В них термометрическими телами являются некоторые полупроводники (смеси  $TiO_2$  с  $MgO$ , окислы  $Mn$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$  и др.). Для полупроводников  $\frac{d\rho_s}{dt} < 0$ . Удельное сопротивление

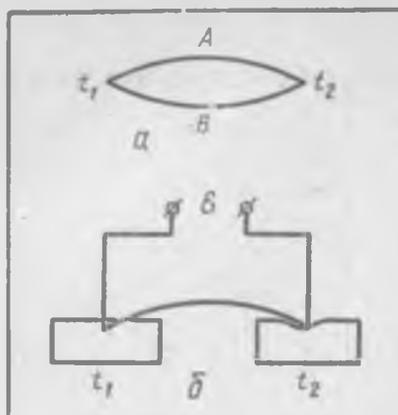


Рис. 1.7.

ли один из спаев поддерживать при постоянной температуре, например  $t_1$ , то термоэдс будет зависеть только от температуры другого спаев  $t_2$ . Схема такого устройства (термоэлемента, или термопары) показана на рисунке 1.7, б. Обычно постоянство температуры одного из спаев обеспечивается погружением его в тающий лед, другой же спай приводится в контакт с исследуемым телом. Для точных измерений термоэдс используются мостиковые схемы (см. курс «Электричество»). Материал термопар подбирается таким, чтобы термоэдс  $E$  в измеряемом интервале температур достаточно точно была бы пропорциональна разности температур спаев. Область их применения примерно такова, как и термометров сопротивления. Характеристики различных типов термопар можно найти в специальной справочной литературе.

**5. Измерение высоких и низких температур.** Измерение температур свыше  $1000^\circ\text{C}$  с помощью термопар и термосопротивлений делается затруднительным из-за резкого изменения свойств последних. В этих условиях температуру определяют по интенсивности излучения исследуемого тела с использованием пирометров, принцип действия которых рассматривается в курсе оптики. Следует отметить, что практическая температурная шкала, фиксируемая постоянными точками, приведенными в таблице I, для температур выше  $1063^\circ\text{C}$  воспроизводится пирометрами.

При очень низких температурах (ниже  $-270^\circ\text{C}$ ) возникают свои трудности измерения температуры, которые связаны главным образом с тем фактом, что термометры любого типа в этих условиях вследствие теплопроводности изменяют температуру исследуемого тела. Как и в случае очень высоких температур, низкие температуры определяют по свойствам исследуемого объекта. Так, разработан способ определения очень низких температур по изменению магнитных свойств тел (магнитная термометрия).

ние полупроводников по сравнению с металлами велико, величина же  $\left| \frac{d\rho_p}{dT} \right|$  примерно на порядок больше по сравнению с металлами. Терморезисторы обычно делают малогабаритными, чувствительностью не ниже  $10^{-3}^\circ\text{C}$ .

**4. Термопары.** Если спай двух проводников  $A$  и  $B$  (рис. 1.7, а) находятся при разных температурах  $t_1$  и  $t_2$ , то в электрической цепи, образованной этими проводниками, действует термоэлектродвижущая сила (термоэдс), которая зависит от разности температур спаев. Если

## § 7

### СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Газообразное состояние вещества является наиболее простым по своим свойствам, особенно при не слишком больших давлениях и не слишком низких температурах. Если, например, при больших давлениях (больше 100 атм) такие газы, как  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ , взятые при одинаковых начальных температурах и давлениях, будут иметь заметные отличия по сжимаемости и тепловому расширению, то при давлениях, близких к одной атмосфере, индивидуальные различия указанных и других газов сглаживаются. Поэтому можно ввести понятие идеального газа как предельного состояния реальных газов при их значительных разрежениях. При давлениях, не отличающихся существенно от атмосферного, наиболее близки к идеальному газовому состоянию водород и особенно гелий.

Общность свойств идеальных газов объясняется тем, что индивидуальные особенности молекул различных веществ, связанные с размерами и силами их взаимодействия, при больших разрежениях перестают сказываться на термических свойствах веществ.

Изотермический процесс в идеальных газах исследовался Р. Бойлем (Англия, 1662 г.) и Э. Мариоттом (Франция, 1676 г.). Согласно закону, носящему имя этих ученых, *при неизменной температуре и массе газа  $m$  его давление  $p$  меняется обратно пропорционально занимаемому газом объему  $V$* , или, что то же:

$$pV = \text{const.} \quad (7.1)$$

Зависимость (7.1) графически выражается изотермами, имеющими вид равносторонних гипербол в системе координат  $p$  и  $V$  (рис. 1.8, а).

Уравнение (7.1) с помощью соотношения  $V = \frac{m}{\rho}$  ( $\rho$  — плотность газа) приводится к прямой зависимости между  $p$  и  $\rho$  (соотношение 7.2 и графики 1.8, б):

$$\frac{p}{\rho} = \text{const.} \quad (7.2)$$

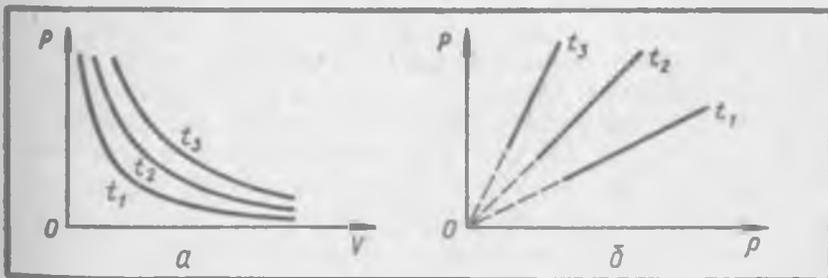


Рис. 1.8.

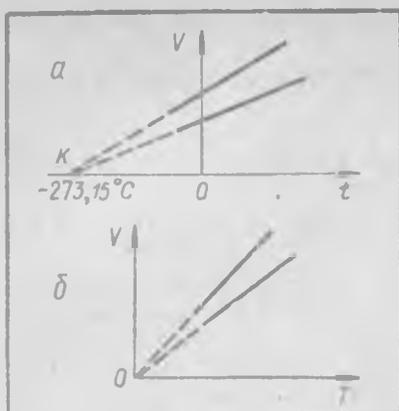


Рис. 1.9.

начального состояния, взятого при  $0^\circ\text{C}$ , для идеальных газов одинаков и равен:

$$\alpha_p = \frac{1}{273,15} \frac{1}{^\circ\text{C}}. \quad (7.4)$$

Соответственно объем данной массы газа при постоянном давлении меняется линейно с температурой:

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273,15} \right). \quad (7.5)$$

Зависимость (7.5) графически выражается изобарами, имеющими вид прямых, пересекающих ось температур в точке  $-273,15^\circ\text{C}$ . На рисунке 1.9,а представлены две изобары для идеального газа, которые отличаются значениями объемов при  $t=0^\circ\text{C}$ , что может быть обусловлено разными давлениями или различными массами (для одного и того же газа).

Уравнение (7.5) можно упростить введением абсолютной температуры, определяемой по свойствам идеального газа, нуль которой расположен на 273,15 единицы ниже нуля практической температурной шкалы:

$$T = t + 273,15. \quad (7.6)$$

Таким же образом определяется и так называемая термодинамическая температурная шкала.

В системе СИ в основном используется термодинамическая температура (7.6), единицей которой является кельвин (обозначается К), при этом  $1\text{К} = 1^\circ\text{C}$ .

Из (7.6) следует, что разности температур по двум шкалам будут одинаковыми:  $\Delta T = \Delta t$ . Будут также одинаковыми производные, взятые при использовании разных температурных шкал:  $\frac{d}{dT} = \frac{d}{dt}$ . Соответственно сохраняются и определения термических

Из (7.1) и (4.5) легко определить, что изотермический коэффициент сжатия идеального газа находится в обратной зависимости от давления:

$$\alpha_t = \frac{1}{p}. \quad (7.3)$$

Изобарический процесс исследовался Л. Гей-Люссаком (Франция, 1802 г.). Закон, носящий его имя, гласит, что *средний термический коэффициент объемного расширения* (4.2,а), *определенный относительно начального состояния*, взятого при  $0^\circ\text{C}$ , для идеальных газов одинаков и равен:

коэффициентов (4.1) и (4.3) с переходом на термодинамическую температурную шкалу.

С введением термодинамической температуры уравнение (7.5) преобразуется в зависимость

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (\text{при } p = \text{const}). \quad (7.7)$$

Переход от уравнения (7.5) к уравнению (7.7) соответствует переходу от системы координат  $V, t$  (рис. 1.9, а) к системе отсчета  $V, T$  (рис. 1.9, б). Состояние газа обычно рассматривают в переменных  $p, V, T$ . Для вывода уравнения состояния в этих переменных применим следующий метод.

Газ из фиксированного начального состояния 1 ( $p_1, V_1, T_1$ ) переведем в конечное состояние 2 ( $p_2, V_2, T_2$ ), осуществив последовательно два процесса, один из которых изотермический, другой — изобарический. Пусть изотермический процесс заканчивается некоторым промежуточным состоянием  $a$  ( $p_2, V', T_1$ ). Для изотермического перехода  $1 \rightarrow a$  можно записать:  $p_1 V_1 = p_2 V'$ . Соответственно для изобарического перехода  $a \rightarrow 2$  справедливо выражение  $\frac{V'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ .

Исключая из уравнений двух переходов  $V'$ , найдем:  $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ .

В последнем уравнении отсутствует параметр  $V'$ , характерный для промежуточного состояния, именно поэтому оно будет справедливым для любого процесса, переводящего газ из начального состояния 1 в конечное 2. Согласно полученным результатам уравнение состояния идеального газа записывается в следующем виде:

$$\frac{pV}{T} = C, \quad \text{где } C = \text{const}. \quad (7.8)$$

Рассмотрим изохорические процессы в идеальных газах. Согласно (7.8) при  $V = \text{const}$

$$\frac{p}{T} = \text{const}. \quad (7.9)$$

Таким образом, *давление при постоянном объеме*, как и объем при изобарических процессах, согласно (7.9) находится в прямой зависимости от термодинамической температуры. (Графики изохорических процессов будут подобны графикам 1.9, если по вертикальной оси откладывать значения давления.)

Из (7.9) следует, что изохорный коэффициент давления (§ 4) для идеальных газов  $\alpha_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  равен:

$$\alpha_V = \frac{1}{T}. \quad (7.10)$$

Относя этот коэффициент к начальному состоянию, взятому при  $T=273,15$  К, запишем:

$$\alpha_V = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{К}}. \quad (7.11)$$

Используя практическую температурную шкалу, перепишем (7.9) в виде

$$p = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273,15} \right). \quad (7.12)$$

Из изложенного следует, что термические коэффициенты (7.4) и (7.11), характеризующие изобарические и изохорические процессы в идеальных газах, одинаковы, что подтверждается экспериментом.

Постоянная  $C$  в уравнении (7.8) в общем случае зависит от массы газа. Действительно, при постоянных  $p$  и  $T$  изменение объема возможно только за счет изменения массы газа, что в соответствии с (7.8) будет причиной изменения постоянной  $C$ .

В 1811 г. итальянский химик А. Авогадро высказал предположение, что *одинаковые объемы различных газов, взятые при одинаковых температуре и давлении, содержат равные количества молекул*. Этот закон, носящий имя Авогадро, в настоящее время получается как одно из следствий кинетической теории. Моли (§ 2) различных газов, как количество веществ, содержащее одинаковое число молекул, согласно закону Авогадро при одинаковых условиях занимают одинаковые объемы. Из этого следует, что в уравнении (7.8), записанном для 1 моля любого идеального газа, постоянная  $C$  является универсальной для всех газов. Ее называют универсальной газовой постоянной и обозначают  $R$ . Соответственно уравнение состояния 1 моля идеального газа записывается в виде

$$pV = RT. \quad (7.13)$$

Если масса газа  $m$ , а моля  $\mu$ , то для произвольной массы газа уравнение состояния принимает вид

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (7.14)$$

где  $\frac{m}{\mu}$  — число молей газа. Уравнение (7.14) вошло в науку во второй половине XIX в. благодаря работам главным образом французского физика Б. Клапейрона и русского ученого Д. И. Менделеева, поэтому оно называется уравнением Клапейрона — Менделеева. Из изложенного следует, что идеальные газы — это такие газы, состояние которых описывается уравнением Клапейрона — Менделеева.

Относительно применимости законов идеального газа к реальным газам следует сделать следующее замечание. На рисунке 1.9 изображены изобары идеального газа, которые формально могут

доходить до точки на оси абсцисс, соответствующей температуре  $-273,15^{\circ}\text{C}$  или  $0\text{K}$ , что указано пунктиром. Для реальных газов пересечение изобар с осью абсцисс (температур) не имеет физического смысла. Реальный газ при больших охлаждениях конденсируется, поэтому свойства вещества вблизи абсолютного нуля температуры не могут быть сопоставлены со свойствами идеального газа. Это следует также из того, что согласно рисунку 1.9 при  $0\text{K}$  объем идеального газа равен нулю, что физически абсурдно. (Всякое материальное тело должно иметь пространственную протяженность.)

Есть еще и другая сторона рассматриваемого вопроса, заключающаяся в следующем. По современным представлениям нуль термодинамической температурной шкалы есть предел возможных низких температур и достигнуть такой температуры невозможно (одна из формулировок третьего начала термодинамики). Интересно отметить, что М. В. Ломоносов предсказал наличие такого предела и указал на его недостижимость. Абсолютный нуль температур он связывал с «наибольшей и последней степенью холода». При этом утверждал, что «нигде на нашем земном шаре не может быть абсолютного холода». В заключение отметим, что современная техника получения низких температур уже позволяет получать температуры порядка  $10^{-5}\text{K}$ . Конечно, дальнейшее ее совершенствование даст возможность физикам подойти еще ближе к состоянию «абсолютного холода».

## § 8

### РАБОТА РАСШИРЕНИЯ СИСТЕМЫ И ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ

На рисунке 1.10 изображена система в цилиндрическом сосуде с гладкими стенками и подвижным невесомым поршнем  $AA$ . Пусть внешние тела, которые на рисунке не показаны, через поршень оказывают на систему давление  $p$ , соответственно такое же давление оказывает система на поршень. Пусть, далее, произойдет расширение системы, при котором поршень поднимется на малую величину  $\Delta h$  так, что давление останется с большой точностью неизменным. (Расширение может произойти как вследствие нагревания, так и вследствие изменения нагрузки на поршень.) При этом система совершит работу по преодолению сопротивления внешних тел:  $\Delta A = f\Delta h$ , где  $f = F - p$  — сила, с которой рассматриваемая система действует на поршень ( $F$  — площадь поршня). Таким образом,  $\Delta A = pF\Delta h$ . Но  $F\Delta h$  представляет собой приращение объема  $\Delta V$ . Следовательно, выражение для элементарной работы расширения можно представить в виде:

$$\Delta A = p\Delta V \quad (8.1)$$

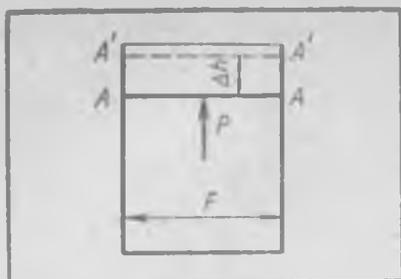


Рис. 1.10.

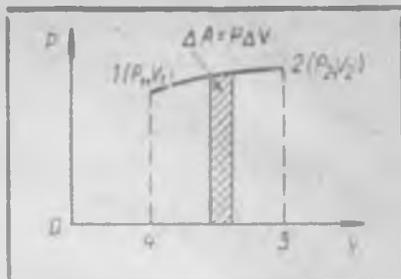


Рис. 1.11.

или, переходя к бесконечно малым величинам,

$$dA = p dV. \quad (8.2)$$

В общем случае при равновесных изменениях объема от  $V_1$  до  $V_2$  работа определяется интегралом:

$$A_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (8.3)$$

В частном случае при  $p = \text{const}$   $A = p(V_2 - V_1)$ .

На рисунке 1.11 в системе координат  $p, V$  представлен график процесса равновесного перехода тела из состояния 1 ( $p_1, V_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, V_2$ ). На этом же рисунке заштрихована площадь, соответствующая элементарной работе  $\Delta A = p \Delta V$ . Легко видеть, что в соответствии с изложенным работа конечного расширения (8.3) графически изображается площадью фигуры на диаграмме  $p, V$ , ограниченной кривой, изображающей процесс, вертикальными прямыми, соответствующими начальному и конечному значениям объемов ( $V_1$  и  $V_2$ ), и осью абсцисс (объемов). На рисунке 1.11 это площадь фигуры 1, 2, 3, 4.

Перейдем к рассмотрению физического смысла и величины универсальной газовой постоянной. Запишем уравнение Клапейрона — Менделеева для 1 моля газа:

$$pV = RT. \quad (8.4)$$

Продифференцировав его при постоянном давлении, получим:

$$p dV = R dT. \quad (8.5)$$

Но согласно (8.2)  $p dV = dA$ . Соответственно

$$R = \left( \frac{dA}{dT} \right)_p. \quad (8.6)$$

Таким образом, универсальная газовая постоянная численно равна работе изобарического расширения моля газа при его нагревании на один кельвин. Соответственно эта величина должна измеряться в эрг/(моль · К) или в Дж/(моль · К).

Величину  $R$  удобнее вычислять по уравнению (8.4), записанному для нормальных условий:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0}. \quad (8.7)$$

Нормальные условия определяются следующими значениями давления, температуры и объема 1 моля:  $p=101\,325$  Па,  $T_0=273,15$  К и  $V=0,022414$  м<sup>3</sup>/моль. Значения  $R$  в системе СИ и СГС равны:

$$\begin{aligned} R &= 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \\ R &= 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned} \quad (8.8)$$

Очень часто пользуются внесистемной единицей энергии — калорией (1 кал=4,1868 Дж), в этом случае

$$R = 1,987 \approx 2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (8.9)$$

## § 9

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для смеси идеальных газов справедлив опытный закон Дж. Дальтона (Англия, 1801 г.): *общее давление смеси химически не реагирующих газов равно сумме их парциальных давлений*. Парциальное давление — это давление, создаваемое каждой из компонент газовой смеси в отсутствие других компонент этой смеси. При  $z$  компонентах давление смеси согласно закону Дальтона определяется суммой:

$$p = \sum_{i=1}^{i=z} p_i, \quad (9.1)$$

где  $p_i$  — давление компоненты смеси с порядковым номером  $i$ . Уравнение (9.1) является хорошим приближением для смеси реальных газов, если они находятся при низких давлениях. Но когда давления становятся высокими, то наблюдаются заметные отклонения от законов идеального газового состояния, как и в случае чистых газов при высоких давлениях.

Проявление закономерности (9.1) качественно можно продемонстрировать с помощью устройства, состоящего из пористого сосуда  $A$  из необожженной глины (рис. 1.12, а), помещенного в перевернутый стеклянный сосуд  $C$  и соединенного с открытым манометром  $B$ . До производства эксперимента уровни жидкости в манометре одинаковы (давление воздуха внутри пористого сосуда равно наружному давлению). Если в сосуд  $C$  через трубку  $D$  подать легкий газ (метан, водород или гелий), то в сосуде  $A$  (рис. 1.12, б) довольно быстро возникнет повышенное давление, что фиксируется появлением разности уровней манометрической жидкости. Дополнитель-

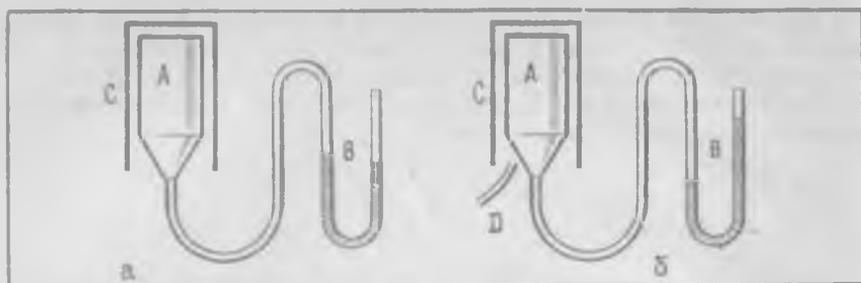


Рис. 1.12.

ное давление в приборе создается подводимой легкой газовой компонентой, скорость проникновения (диффузии) которой через пористые стенки в сосуд *A* больше скорости подобного процесса для молекул воздуха, выходящих через стенки сосуда *A* наружу.

Проявление закономерности (9.1) объясняется тем фактом, что в разреженных газах размеры молекул намного меньше средних расстояний между ними и молекулы любой из компонент смеси движутся как бы независимо от наличия других компонент. Именно поэтому давление на стенки сосуда какой-либо фиксированной компоненты будет таким, как если бы присутствовала только одна эта компонента, занимая весь объем, а все остальные газы были бы удалены.

Если объем сосуда *V*, то для каждой из компонент смеси, описываемой (9.1), справедливо

$$p_i V = \frac{m_i}{\mu_i} RT, \quad (9.2)$$

где  $m_i$ ,  $\mu_i$  — масса и молярная масса *i*-й компоненты. Записав выражения типа (9.2) для всех компонент и просуммировав их правые и левые части, получим:

$$V \sum_{i=1}^z p_i = \left( \sum_{i=1}^z \frac{m_i}{\mu_i} \right) RT. \quad (9.3)$$

Используя (9.1), перепишем (9.3):

$$pV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_z}{\mu_z} \right) RT. \quad (9.4)$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение состояния для смеси идеальных газов. Сумма  $\sum \frac{m_i}{\mu_i}$  определяет число молей газовой смеси. Смесь можно охарактеризовать некоторой эффективной молярной массой  $\bar{\mu}$ , определяемой из равенства

$$\sum \frac{m_i}{\mu_i} = \frac{\sum m_i}{\bar{\mu}}. \quad (9.5)$$

Обеими частями равенства (9.5) определяется число молей в смеси, при этом левой частью равенства число молей определяется по мольным массам компонент, правой же частью равенства эта величина выражается через эффективную мольную массу смеси. Из последнего уравнения получаем:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{\mu_i}}. \quad (9.6)$$

Введя общую массу  $m = \sum m_i$  и концентрации компонент  $a_i = m_i/m$ , можно представить (9.6) в иной форме:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{\sum a_i/\mu_i}. \quad (9.7)$$

Уравнение (9.4) с использованием (9.5) записывается так:

$$pV = \frac{m}{\bar{\mu}} RT. \quad (9.8)$$

Последнее уравнение показывает, что свойства газовой смеси можно отождествить со свойствами однородного газа, мольная масса которого равна эффективной мольной массе газовой смеси.

Воздух, как смесь газов, в основном определяется тремя компонентами: азотом ( $\mu = 0,028\ 016$  кг/моль, его концентрация в воздухе  $a = 0,781$ ), кислородом ( $\mu = 0,03200$  кг/моль,  $a = 0,21$ ) и аргоном ( $\mu = 0,004\ 003$  кг/моль,  $a = 0,009$ ). Согласно приведенным данным вычисления для воздуха по (9.7) дают:

$$\bar{\mu} = 0,02894 \text{ кг/моль}. \quad (9.9)$$

## § 10

### ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Диапазон давлений, в котором на практике исследуют физические явления, чрезвычайно широк. При этом наибольшие давления достигают значений  $\sim 10^7$  атм ( $\sim 10^{12}$  Па), наименьшие —  $10^{-16}$  мм рт. ст. ( $1,3 \cdot 10^{-14}$  Па). Понятно, что не может быть прибора, который одинаково точно измерял бы как высокие, так и низкие давления. Именно поэтому существует большое разнообразие измерителей давлений (манометров, барометров, специальных датчиков давления) как по принципам их действия, так и по конструктивным особенностям. Обычно выделяют вакуумметры — приборы, предназначенные для измерения давления ниже 760 мм рт. ст., манометры для измерения высоких давлений (до 1000 атм), манометры для измерения сверхвысоких давлений (свыше 1000 атм) и манометры для измерения давлений, близких к атмосферному (барометры). Существует специальная литература по технике измерения

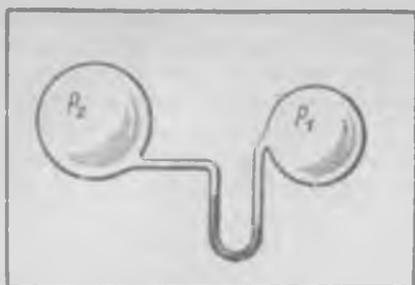


Рис. 1.12.

давлений, поэтому ниже рассматриваются только некоторые манометры.

Простейшим манометром для измерения давлений, как меньших, так и больших атмосферного, является ртутный открытый манометр, у которого изогнутая стеклянная трубка заполнена до половины ртутью (рис. 1.12). Одно из колен трубки соединяется с объемом,

в котором измеряется давление. Если разность уровней ртути в манометре будет  $\Delta h$ , то давление в сосуде определяется соотношением  $p = p_0 + \Delta h \rho g$ , где  $p$  — атмосферное давление (измеряется барометром),  $\rho$  — плотность ртути,  $g$  — ускорение свободного падения. Если  $\Delta h > 0$  (как изображено на рис. 1.12, б), то давление в приборе больше атмосферного, и наоборот.

Если U-образный манометр залить не ртутью, а легкой жидкостью, то с его помощью можно измерять весьма малые разности давлений (до 0,1 мм рт. ст.). Одна из схем включения такого манометра представлена на рисунке 1.13.

Для измерения давлений до  $10^9$  Н/м<sup>2</sup> употребляются предварительно проградуированные механические манометры с упругими элементами. Главной частью одного из таких манометров является трубка, имеющая форму витка (рис. 1.14). Один конец трубки прикреплен к корпусу прибора и соединен с сосудом, в котором измеряется давление. Другой ее конец закрыт и присоединен к стрелке прибора. (Чаше стрелка соединена с концом трубки через зубчатую передачу.) При увеличении давления виток раскручивается и перемещает стрелку вдоль шкалы прибора.



Рис. 1.14.



Рис. 1.15.

Для измерения малых давлений — от 0,1 до  $10^{-6}$  мм рт. ст. — часто применяют манометр Мак-Леода (рис. 1.15). Принцип его действия основан на законе Бойля — Мариотта. Указанные выше малые давления нельзя измерить U-образным открытым манометром. В манометре Мак-Леода перед измерением часть исследуемого газа сжимается до получения значительного давления, которое далее уже измеряется обычным способом. Трубка А манометра Мак-Леода

(рис. 1.15) соединяется с резервуаром, в котором нужно измерить малое давление. Сначала давление газа в баллоне  $C$  равно измеряемому давлению. В результате поднятия резервуара  $M$  ртуть поступает по резиновой трубке  $R$  в стеклянную  $G$  и поднимается до баллона  $C$ . При дальнейшем поднятии ртути одна ее часть пойдет по трубке  $L$ , другая часть заходит в баллон  $C$ , оканчивающийся капилляром  $K$  (запаянным сверху). В результате газ баллона  $C$  отделяется от исследуемого резервуара и сильно сжимается ртутью, которую поднимают до тех пор, пока в капилляре, припаянном к трубке  $L$ , она не дойдет до уровня  $N$ . Если ртуть дойдет в левой части прибора до какого-то уровня  $N$ , а в правом капилляре  $K$  остановится на уровне  $H$ , то в этом случае газ, заполнявший баллон, будет сжат во столько раз, во сколько раз объем капилляра между  $H$  и  $N$  меньше объема баллона. Давление при этом измеряется по разности уровней ртути  $h = N - H$ . Пусть объем баллона  $V$ . Тогда если исследуемое давление  $p_0$ , как и  $h$ , измеряется в миллиметрах (рт. ст.), то  $p_0 V = \pi r^2 h^2$ . Таким образом,

$$p_0 = \frac{\pi r^2}{V} h^2, \quad (10.1)$$

где  $r$  — радиус капилляра (в мм). Величина  $\pi r^2/V = c$  есть постоянная прибора, которую можно определить из предварительных измерений объема баллона и радиуса капилляра.

## § 11

### БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Изучение атмосферы Земли — важная научная проблема. Ее анализ чрезвычайно усложнен тем, что в атмосфере наблюдаются непрерывающиеся движения масс воздуха. В целях приближенного ознакомления с некоторыми свойствами реальной атмосферы полезно будет сперва рассмотреть идеализированную систему — изотермическую атмосферу в условиях ее механического равновесия.

На рисунке 1.16 схематически изображены Земля в виде шара с радиусом  $r_0 \approx 6400$  км и единица объема атмосферы (вблизи экваториальной плоскости) на расстоянии  $r$  от центра планеты. Давление атмосферы  $p$  представляет собой гидростатическое давление, возникающее благодаря действию земного притяжения (сил тяготения) на газы атмосферы, оно, как и давление жидкостей, убывает по мере удаления от Земли. Таким образом,  $p = p(r)$  и  $\frac{dp}{dr} < 0$ . На выделенную единицу объема действует сила  $f_1$  (рис. 1.16), обус-

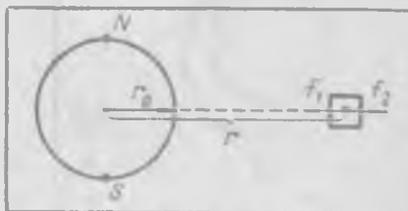


Рис. 1.16.

ловленная градиентом  $\frac{dp}{dr}$  и направленная по радиусу от центра Земли. Обратив внимание на то, что  $\frac{dp}{dr}$  есть изменение давления при перемещении на единицу длины вдоль радиуса, легко понять, что  $f_1 = -\frac{dp}{dr}$ . С другой стороны, на выделенный объем действует сила, равная  $f_1 = \rho g$  ( $g$  — ускорение свободного падения).

Для покоящейся атмосферы должно выполняться условие  $f_1 = f_2$ , или

$$\rho g = -\frac{dp}{dr}. \quad (11.1)$$

Атмосферный воздух достаточно точно описывается уравнением Клапейрона — Менделеева (7.14). Решив это уравнение относительно  $\rho = m/V$ , найдем плотность:

$$\rho = \mu \frac{p}{RT}. \quad (11.2)$$

Из (11.1) и (11.2), исключив плотность, получим:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu}{RT} g dr. \quad (11.3)$$

Уравнение (11.3) выражает механическое равновесие, которое может быть реализовано и в том случае, когда температура  $T$  будет некоторой функцией от  $r$ . Полагая, что атмосфера изотермична ( $T = \text{const}$ ) и  $g = \text{const}$  (последнее достаточно точно только при небольших изменениях  $r$ ), из (11.3) легко получить интегрированием

$$p = C e^{-\frac{\mu g}{RT} r}, \quad (11.4)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования (точнее, постоянной интегрирования является  $\ln C$ ). При начальных условиях  $r = r_0$  и  $p = p_0$  получим:

$$C = p_0 e^{\frac{\mu g}{RT} r_0}.$$

Таким образом,  $p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} (r - r_0)}$ . Если осуществить подстановку  $r - r_0 = h$  ( $h$  — высота поднятия над Землей), то получим:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (11.5)$$

При сделанных допущениях формулой (11.5) описывается зависимость давления от высоты в изотермической атмосфере при небольших поднятиях над Землей ( $h \ll r$ ). Эта формула называется барометрической. Из нее следует, что давление в атмосфере убывает по экспоненциальному закону, и тем быстрее, чем тяжелее газ и чем ниже температура. На рисунке 1.17 представлены две зависимости

вида (11.5) для двух температур:  $T_1 > T_2$ . (Их можно также трактовать как кривые, соответствующие разным газам ( $\mu_1 < \mu_2$ ) при одинаковой температуре.)

При получении формулы (11.5) полагалось, что  $g = \text{const}$ . Получим более точную барометрическую формулу с учетом зависимости  $g = g(r)$ . Для экваториальной плоскости можно записать:

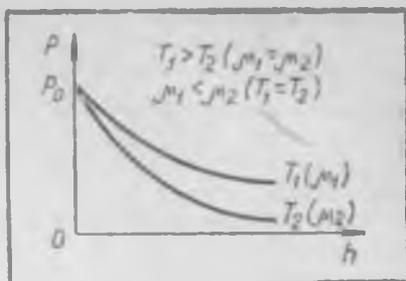


Рис. 1.17.

$$g = \gamma_0 \frac{M}{r^2} - \omega^2 r. \quad (11.6)$$

В последнем соотношении учтено действие тяготения ( $\gamma_0$  — гравитационная постоянная,  $M$  — масса Земли) и действие центробежных сил ( $\omega$  — угловая скорость Земли). Из (11.3) и (11.6) имеем:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu}{RT} \left( \omega^2 r - \gamma_0 \frac{M}{r^2} \right) dr. \quad (11.7)$$

При условии, что  $T = \text{const}$ , а также  $\omega = \text{const}$  интегрирование (11.7) приводит к выражению

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu}{RT} \left[ \frac{\omega^2}{2} (r_0^2 - r^2) + \gamma_0 M \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right]}. \quad (11.8)$$

Из (11.8) для давления атмосферы на бесконечном расстоянии от центра Земли результат получается явно парадоксальным:  $p(r \rightarrow \infty) = \infty$ <sup>1</sup>. Это означает, что в гравитационных полях вращающихся астрономических тел их газообразные атмосферы не могут находиться в равновесии и должны непрерывно рассеиваться в пространство.

Таким образом, в природе существуют системы (атмосферы планет, звезд), к которым понятие термодинамического равновесия заведомо неприменимо, так как для них не выполняется условие механического равновесия, необходимое для всякого термодинамического равновесия.



Рис. 1.18.

<sup>1</sup> Функция (11.8) имеет минимум при  $r \approx 4 \cdot 10^4$  км.

Обратимся теперь к опытным фактам. На рисунке 1.18 схематически изображена усредненная зависимость температуры атмосферы от высоты, снятая с помощью шаров-зондов, метеорологических спутников и ракет. Температура при подъеме до 11 км сначала резко падает. Этот слой атмосферы называется тропосферой. Почти изотермическая область над ней (от 11 до 25 км) с температурой 190—220 К — нижняя стратосфера. Выше, в верхней стратосфере (25—55 км), температура возрастает примерно до 270 К (область инверсии). В мезосфере (55—80 км) температура вновь падает примерно до 180—190 К. За мезосферой лежит термосфера, в ней температура вновь возрастает (до 1000 К и выше). Состав атмосферы до высот 90 км практически остается неизменным (так называемая гомосфера). В тропосфере падение температуры с высотой в среднем равно 6,5 К на 1000 м ( $\frac{dT}{dh} = -6,5 \text{ К/км}$ ). Следует отметить, что высота тропосферы зависит от широты. Для умеренных широт она простирается примерно до 11 км, на полюсах несколько ниже, на экваторе выше.

В настоящее время нет удовлетворительной теории, которая количественно описывала бы сложную зависимость температуры атмосферы Земли от высоты (рис. 1.18).

Как установлено, общая масса атмосферы составляет приблизительно  $5,15 \cdot 10^{18}$  кг, около 0,9 массы заключено в слое до высоты 16 км и лишь одна миллионная — выше 100 км.

Многими странами, в том числе и СССР, для характеристики изменения атмосферного давления с высотой принята так называемая международная стандартная атмосфера. Стандартная атмосфера — условное распределение давлений с высотой, получаемое из (11.3) в предположении, что давление на уровне моря при 15°C равно 1 атм = 101 325 Па, а падение температуры с высотой составляет 6,5 К/км до высоты  $h=11$  км. На высотах от 11 до 22 км давление в стандартной атмосфере рассчитано по формуле (11.5).

Следует отметить, что формула (11.5) в начале XX в. послужила основой фундаментальных исследований, сыгравших исключительно важную роль в окончательном торжестве молекулярной теории.

Оказалось, что зависимость (11.5) не реализуется в атмосфере, но легко воспроизводится в условиях лабораторного эксперимента над броуновскими частицами, взвешенными в жидкости. Экспериментальная проверка зависимости (11.5) была проведена французским ученым Ж. Перреном, о чем речь будет дальше (§ 36).

## ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 12

О ЗАКОНЕ СОХРАНЕНИЯ  
И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Первое начало термодинамики — это частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к системам, в которых существенную роль играет тепловое движение. Энергия является одной из мер движения, всегда присущего в тех или иных формах всем материальным объектам. Существуют механическая, внутренняя (тепловая), электромагнитная, ядерная и другие формы движения материи, которым присущи соответствующие виды энергии. Закон сохранения и превращения энергии выражает неуничтожимость и несотворимость движения вообще и, следовательно, подтверждает основное положение диалектического материализма о первичности материи и неуничтожимости основного ее атрибута — движения.

На существование законов сохранения материи и движения указывал еще М. В. Ломоносов (XVIII в.). Двести с лишним лет тому назад в письме к Л. Эйлеру гениальный ученый писал: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...» Окончательное же установление закона сохранения энергии связано с деятельностью таких крупных ученых середины прошлого века, как Д. Джоуля (Англия), Р. Майера (Германия) и Э. Х. Ленца (Россия).

Если изолированная система имеет  $z$  составляющих энергии, то для нее справедлив закон сохранения:

$$\sum_{i=1}^z W_i = \text{const}, \quad (12.1)$$

где  $W_i$  —  $i$ -я составляющая энергии.

Дифференцируя (12.1), получим:

$$\sum_{i=1}^2 \Delta W_i = 0 \quad (12.2)$$

( $\Delta W_i$  — изменение  $i$ -й составляющей энергии). Формулами (12.1) и (12.2) в наиболее общей форме выражается закон сохранения и превращения энергии, согласно первой из них сумма всех видов энергии изолированной системы есть величина постоянная, согласно второй алгебраическая сумма изменений всех видов энергий изолированной системы равна нулю.

Закон сохранения имеет количественную и качественную стороны. Количественная сторона этого закона отображается обоими написанными выше уравнениями. Качественная же его сторона заключается в том, что взаимная превращаемость различных видов энергии отображает внутреннее неотъемлемое свойство материальных объектов. Это качество материи проявляет себя в вечных изменениях следующим образом охарактеризовано Ф. Энгельсом: «Движение, которое потеряло способность превращаться в свойственные ему различные формы, хотя и обладает еще *dynamis* (возможностью), но не обладает уже *energeia* (действительностью) и, таким образом, частично уничтожено»<sup>1</sup>. Таким образом, движение неуничтожаемо не только в отношении количества, но и в отношении качества — его способности превращения в другие виды.

Из диалектико-материалистической трактовки закона сохранения, данного Энгельсом, следует, что понятие термодинамического равновесия может быть только приближенной характеристикой систем. Постулат термодинамики о выравнивании температуры и установлении термодинамического равновесия в изолированных системах хотя и отражает поведение изолированных систем ограниченных масштабов, но согласно диалектическому материализму не является абсолютным и всеобщим.

Понятие термодинамического равновесия, как и понятие механического равновесия, следует считать полезной абстракцией, позволяющей выявить некоторые общие свойства термодинамических систем. В то же время сводить все содержание термодинамики к изучению равновесных систем нельзя. И если в настоящее время в термодинамике наибольшие результаты достигнуты в описании свойств равновесных систем, то это объясняется прежде всего тем, что эта наука довольно молодая (ее основные принципы сложились немногим более ста лет назад) и в ней только начинают складываться методы изучения динамики процессов, протекающих с конечными скоростями (термодинамики неравновесных процессов). Именно поэтому термодинамику равновесных процессов иногда называют термостатикой, так как она во многом сходна с первым разделом механики — статикой.

<sup>1</sup> Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1969, с. 21.

### РАБОТА КАК МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

Работа всегда связана с перемещением тел или их частей под воздействием сил той или иной природы. Процесс совершения работы сопровождается как превращением, так и передачей энергии. Если, например, тело массой  $m$  поднимают в поле силы тяжести на высоту  $\Delta h$ , то по совершенной работе  $\Delta A = mg\Delta h$  оценивают количественно как передачу, так и превращение энергии. Действительно, в рассматриваемом примере потенциальная энергия поднятого тела увеличилась также на величину  $mg\Delta h$ . Соответственно тела, совершившие рассмотренную работу, потеряют такое же количество энергии (например, организм человека, поднявшего груз). При этом, очевидно, при поднятии груза происходит не только передача энергии, но и ее превращение (в потенциальную энергию). Связь работы с превращением энергии впервые была подмечена Ф. Энгельсом, который дал наиболее исчерпывающее определение этой величины: «...работа — это изменение формы движения, рассматриваемое с его количественной стороны»<sup>1</sup>.

На основании изложенного можно утверждать, что *работа есть макроскопический способ передачи энергии от одних тел к другим*. Термин «макроскопический» в приведенном определении подчеркивает тот факт, что работа всегда связана с макроскопическими перемещениями тел или их частей. Из изложенного также следует, что работу можно трактовать как энергию в процессе ее передачи.

В общем курсе физики мы в основном будем ограничиваться учетом работы системы, обусловленной изменением ее объема под воздействием давления, оказываемого системой на окружающие тела. Такого рода работа согласно (8.3) выражается интегралом:

$$A_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (13.1)$$

Переход из состояния 1 ( $p_1, V_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, V_2$ ) может произойти путем реализации одного из бесконечного множества возможных процессов, переводящих систему из начального состояния

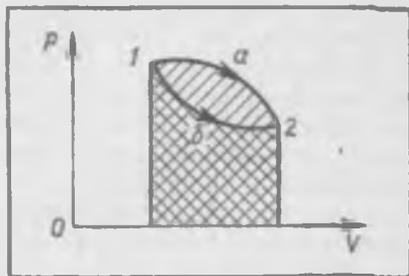


Рис. 2.1.

<sup>1</sup> Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1969, с. 78.

в конечное. На рисунке 2.1 графически изображены только два таких процесса. Работа при этих процессах численно равна площади, расположенной под кривой, характеризующей соответствующий процесс. Как видно из рисунка 2.1, совершаемые при этом работы различны. Из разобранного примера следует важное заключение: работа изменения объема системы зависит от вида процесса (пути) перехода из начального состояния в конечное.

## § 14

### ТЕПЛОТА КАК МИКРОФИЗИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Опыт показывает, что при контакте двух тел разной температуры происходит невидимый (микрофизический) процесс передачи энергии от более нагретого объекта к менее нагретому. Этот способ передачи энергии называют теплопередачей, количество же переданной при этом энергии называют количеством теплоты или просто теплотой. Обозначается эта величина через  $Q$ . На рисунке 2.2 схематически отображен процесс теплопередачи.

*Теплота есть микрофизический способ передачи энергии.* Как и о работе, о теплоте можно говорить как об энергии в процессе ее передачи. Но совершенно бессмысленно говорить о том, что в теле есть теплота или работа.

С понятием теплоты тесно связано понятие теплоемкости. Теплоемкость  $C$  тела численно равна количеству теплоты, необходимому для повышения его температуры на 1 К:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (14.1)$$

Приняты единицы теплоемкости: Дж/К; эрг/К. В теории очень большое значение имеют также молярные (молярные) теплоемкости: молярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

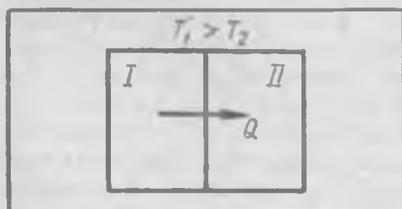


Рис. 2.2.

Единицами молярной теплоемкости служат: Дж/(моль · К), эрг/(моль · К). Очевидно,  $C_{\text{сист}} = \frac{m}{\mu} C_{\text{моль}}$ . Пользуются также понятием удельной теплоемкости: удельная теплоемкость определяется теплотой, необходимой для нагревания единицы массы веще-

ства на 1 К. Единицы удельной теплоемкости: Дж/(кг·К), эрг/(г·К). Легко получить, что  $C_{\text{сист}} = mC_{\text{уд}}$  и  $C_{\text{моль}} = \mu C_{\text{уд}}$ . Ниже мы не будем вводить особые обозначения для трех названных теплоемкостей. Из содержания рассматриваемых вопросов всегда будет ясно, какая из теплоемкостей используется в тех или иных соотношениях. Так, из соотношения (14.1) следует, что в равенство

$$dQ = CdT \quad (14.2)$$

входит теплоемкость системы. Но то же самое соотношение с введением мольной теплоемкости принимает вид

$$dQ = \frac{m}{\mu} C dT. \quad (14.3)$$

Если же используется удельная теплоемкость, то

$$dQ = mCdT. \quad (14.4)$$

Если при конечных изменениях температуры теплоемкости можно считать постоянными, то (14.2), (14.3) и (14.4) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta Q &= C\Delta T, \\ \text{б) } \Delta Q &= \frac{m}{\mu} C\Delta T, \\ \text{в) } \Delta Q &= mC\Delta T. \end{aligned} \quad (14.5)$$

В случае зависимости теплоемкости от температуры уравнения (14.5) также можно применять, только в этом случае теплоемкости, входящие в эти уравнения, будут иметь смысл средних теплоемкостей:

$$C_{\text{сред}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}; \quad C_{\text{сред}} = \frac{\Delta Q}{\nu \Delta T}; \quad C_{\text{сред}} = \frac{\Delta Q}{m \Delta T},$$

где  $\nu = \frac{m}{\mu}$ .

## § 15

### ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Измерение теплоемкостей тел проводится в калориметрах, наиболее простой из них (калориметр смешения) изображен на рисунке 2.3. Калориметрический сосуд  $B$  с водой (или иной жидкостью), снабженный термометром  $T$ , помещен в другой сосуд  $A$ , отделенный воздушной прослойкой  $W$ . Для улучшения теплоизоляции и предохранения от испарения жидкости используется крышка  $K$ . Калориметры характеризуются тепловым значением  $H$  — количеством теплоты, необходимым для нагревания калориметра (без жидкости), на 1 °С. Значение  $H$  определяется экспериментально. Для определения, например, теплоемкости твердого тела его нагревают до

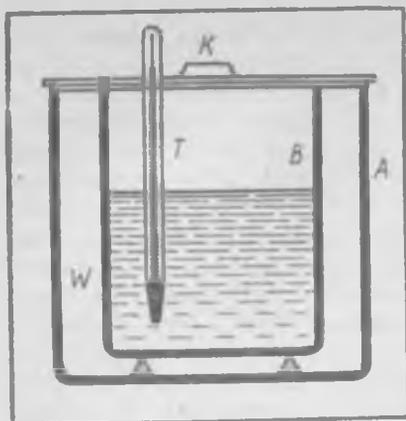


Рис. 2.3.

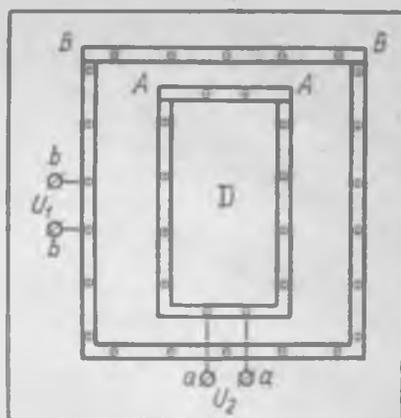


Рис. 2.4.

известной температуры и переносят в калориметр с жидкостью. Измерив после опыта общую для тела и калориметра температуру и зная начальные значения температуры, массы тела и жидкости, а также величину  $H$  и удельную теплоемкость жидкости, можно найти теплоемкость твердого тела из уравнения теплового баланса (известного из курса средней школы). Таким же образом определяют теплоемкость жидкости при известной теплоемкости твердого тела. Впервые калориметрический метод определения теплоемкостей (метод смешения) был разработан в 1750 г. Г. В. Рихманом, сотрудником М. В. Ломоносова.

Результаты таких измерений весьма неточны из-за трудностей учета тепловых потерь, связанных с наличием теплопередачи между внутренними и внешними стенками калориметра.

Для устранения тепловых потерь в калориметрах можно центральную часть прибора, где производятся измерения (например, внутренний стакан, рис. 2.3), окружить оболочкой, не проводящей теплоты. Такие идеализированные оболочки называются адиабатическими. Кажется бы, что так как все среды в той или иной мере теплопроводящи, подобного калориметра создать нельзя. Но физики использовали очень остроумную идею для реализации адиабатической оболочки. Поскольку все калориметрические измерения сопровождаются изменением температуры центральной части прибора, то при синхронном (одновременном) изменении температуры внешней оболочки устройства на величину, при которой в каждый момент времени градиент температуры внутри прибора (между оболочками) равен нулю, потери теплоты центральной частью калориметра будут практически отсутствовать. Такой калориметр называется адиабатическим.

Схема устройства адиабатического калориметра изображена на рисунке 2.4. Здесь  $BB$  и  $AA$  — съемные части внешней и внутренней оболочек прибора. Внутри оболочек смонтированы электрические

сопротивления (на рисунке 2.4 точками обозначены сечения проводов), концы которых присоединены к клеммам  $bb$  и  $aa$ . Исследуемое тело помещают в полость  $D$  внутренней части калориметра. При измерениях, пропуская ток по сопротивлению внутренней оболочки под напряжением  $U_2$ , повышают температуру исследуемой системы. При этом синхронно (обычно с помощью автоматических устройств) повышают температуру внешней оболочки действием электрического тока при напряжении  $U_1$  и устраняют тем самым градиент температуры. Теплота, идущая на нагревание внутренней части калориметра (исследуемой системы и внутренней оболочки), определяется по параметрам соответствующего тока  $\Delta Q = i_2 U_2 t$  ( $t$  — время пропускания электрического тока), при этом сила тока  $i_2$  подбирается достаточно малой, чтобы в полости  $D$  при ее прогревании градиенты температуры были бы минимальными. Зная массу исследуемой системы  $m$ , можно определить ее удельную теплоемкость  $C$  из равенства

$$i_2 U_2 t = mC\Delta T + C_k \Delta T, \quad (15.1)$$

где  $C_k$  — теплоемкость внутренней оболочки прибора, которая должна быть известной (из предварительных исследований),  $\Delta T$  — изменение температуры системы, которое обычно измеряется термомпарой.

## § 16

### ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Движение в тех или иных формах является неотъемлемым свойством материи, соответственно каждое физическое тело обладает определенной энергией. В теории относительности показывается, что между массой и энергией  $W$  тела имеется связь, выражаемая соотношением

$$W = mc_0^2, \quad (16.1)$$

где  $c_0 = 3 \cdot 10^8$  м/сек — скорость света в вакууме. Согласно (16.1) если телу сообщить энергию  $\Delta W$ , то масса изменится на величину  $\Delta m = \Delta W / c_0^2$ . В термодинамике оперируют такими изменениями энергии, которые оказываются недостаточными, чтобы можно было зафиксировать вызываемые ими изменения масс систем. Так, если телу массой 1 кг сообщить энергию  $\Delta Q = \Delta W = 9 \cdot 10^6$  Дж (эта величина, отнесенная к 1 кг, является довольно значительной), то его масса изменится на  $\Delta m \approx 10^{-10}$  кг, что далеко выходит за пределы точности современных методов определения массы макроскопических тел. Из разобранного примера видно, что в термодинамических соотношениях с высокой точностью можно считать массу постоян-

ной. Изменение энергии термодинамической системы рассматривают как результат совершения работы системой (или над системой) и подведения к системе теплоты (или отвода теплоты). Ниже рассматриваются свойства таких систем, которые испытывают со стороны окружающих тел (или оказывают на эти тела) лишь механическое воздействие (давление). Для них возможна лишь работа расширения или сжатия; работу перемагничивания, изменения диэлектрической поляризации и другие виды работы считают в этом случае пренебрежимо малыми. Если рассматриваемая система находится в относительном покое, то ее энергию можно изменить, либо сообщив ей теплоту, либо совершив над ней работу. Изменения, происходящие при этом в теле, фиксируются по изменениям температуры и объема. Например, если по гвоздю, лежащему на жесткой подставке, ударить несколько раз молотком, то можно заметить два эффекта: увеличение температуры гвоздя и уменьшение его объема (последнее определяется точными методами измерения плотности). Из рассмотренного следует, что при сообщении телу энергии изменяется его состояние, определяемое параметрами  $T$  и  $V$ . Соответственно можно утверждать, что при термодинамических (макроскопических) изменениях покоящегося тела изменяется та часть его энергии (16.1), которая функционально связана с параметрами  $T$  и  $V$ :

$$W = \text{const} + U(T, V), \quad (16.2)$$

где  $U(T, V)$  — так называемая внутренняя энергия (она представляет собой ту часть полной энергии тела, которая изменяется в тепловых процессах). Таким образом, внутренняя энергия является функцией состояния (функцией ее параметров  $T$  и  $V$ ).

Детальное изучение строения вещества показывает, что подавляющую долю энергии тела составляет ядерная энергия (энергия ядер атомов, образующих молекулы вещества), которая в тепловых и химических процессах остается неизменной. Именно эта часть энергии входит в уравнение (16.2) в качестве постоянной величины. Меньшая часть полной энергии тела является суммой кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии их взаимодействия, колебательной энергии атомов, образующих молекулы, и энергии электронов, заполняющих электронные уровни энергии атомов. В понятие внутренней энергии включаются именно эти виды энергий атомов и молекул вещества. Выше не была отмечена химическая энергия — энергия связи атомов, образующих молекулы. При обычных тепловых явлениях эта энергия остается неизменной и ее можно отнести к постоянной составляющей общей энергии тела. При рассмотрении же химических реакций энергию связи атомов следует, конечно, отнести к внутренней энергии тела. Исследование составляющих внутренней энергии можно сделать только в рамках молекулярно-кинетической теории.

Сформулированное выше понятие внутренней энергии часто подменяют понятиями молекулярно-кинетической энергии и тепловой энергии. Последнего термина следует избегать, так как он может привести к путанице. Дело в том, что понятие теплоты относится к способу передачи энергии, а количество теплоты представляет собой энергию, сообщаемую телу путем теплопередачи, поэтому не имеет смысла говорить о том, что в теле есть теплота. Кроме того, под термином «тепловая энергия» часто понимают энергию теплового (хаотического) движения частиц вещества. Все это (из-за сходности слов) может привести к неточному употреблению терминов и неправильной трактовке физических явлений.

В уравнении (16.2) внутренняя энергия выражается функцией параметров  $T$  и  $V$ :  $U=U(T, V)$ . Согласно термическому уравнению состояния  $f(p, V, T)=0$  внутреннюю энергию можно представить тремя зависимостями:

$$\begin{aligned} \text{а) } U &= U(T, V), \\ \text{б) } U &= U(T, p), \\ \text{в) } U &= U(p, V). \end{aligned} \quad (16.3)$$

Уравнения (16.3) называют калорическими уравнениями состояния тела. Выбор той или иной формы представления внутренней энергии зависит от содержания рассматриваемых задач.

Следует отметить, что внутреннюю энергию в литературе часто представляют суммой всех присущих телу видов энергии, связанных с массой покоящегося тела, включая внутриядерную энергию. Различные подходы к определению внутренней энергии не приводят к противоречиям, поскольку в тепловых процессах проявляется не абсолютное значение энергии, а ее изменение. Действительно, дифференцируя (16.2), получим:

$$dW = dU. \quad (16.4)$$

Последним равенством выражается тот факт, что в отсутствие ядерных реакций для описания термодинамических процессов в системе достаточно учитывать только переменную часть ее энергии, которую мы назвали внутренней энергией.

Пусть система имеет начальное состояние с параметрами  $T_1$  и  $V_1$ . Этому состоянию отвечает определенное значение внутренней энергии  $U_1(T_1, V_1)$ . Пусть, далее, система из состояния 1 ( $T_1, V_1$ ) переходит в состояние 2 ( $T_2, V_2$ ) с энергией  $U_2(T_2, V_2)$ . Очевидно, что изменение энергии при таком переходе  $\Delta U = U_2 - U_1$  не зависит от вида процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное (поскольку состояниям 1 и 2 однозначно соответствуют значения внутренней энергии  $U_1$  и  $U_2$ ).

Для анализа особенностей течения процесса его разбивают на ряд элементарных процессов, в каждом из которых изменение энергии будет бесконечно малой величиной  $dU$ . Тогда полное изме-

нение внутренней энергии в рассматриваемом процессе определяется интегралом

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad (16.5)$$

Внутренняя энергия  $U=U(T, V)$  есть функция состояния, величина же  $dU$  есть полный дифференциал этой функции. Именно поэтому согласно (16.5) конечные изменения внутренней энергии системы не зависят от пути процесса и определяются значениями энергии тела в начале и конце рассматриваемого процесса.

## § 17

### ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Одна из характерных черт термодинамического рассмотрения явлений заключается в выделении из множества тел, находящихся во взаимодействии, одного тела, которое называют исследуемой системой, остальные же тела называют внешней средой или внешними телами. В таком методе все внимание уделяется выделенной системе, ее геометрические границы часто выбираются условными и такими, чтобы они были удобными для решения рассматриваемой задачи. Система принимается покоящейся, поэтому энергетические изменения в ней сводятся полностью к изменению ее внутренней энергии. Взаимодействие с внешними телами устанавливается в наиболее общей форме: между системой и внешними телами возможна передача энергии в форме теплоты и работы.

На рисунке 2.5 схематически изображена исследуемая система *I* и внешние тела *II* и *III*. Система помещена в цилиндр с дном *BB* и подвижным поршнем *AA*. Пусть стенки и поршень цилиндра адиабатические, дно же цилиндра теплопроницаемо. Тогда, очевидно, выбранная система *I* находится с телом *II* в тепловом контакте (с этим телом возможен теплообмен), с телом же *III* — в механическом контакте (с этим телом возможен энергообмен через работу, совершаемую при перемещениях поршня).

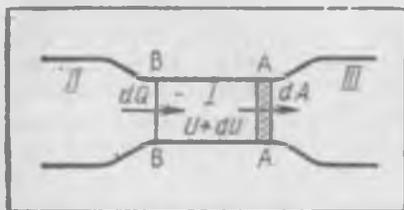


Рис. 2.5.

На рисунке стрелки показано, что от тела *II* элементарное количество теплоты  $dQ$  поступает в систему, система же, производя элементарную работу  $dA$  над телом *III*, передает ему энергию. В результате происходит изменение

внутренней энергии системы  $dU$ . Согласно схеме, изображенной на рисунке 2.5,

$$dQ = dU + dA. \quad (17.1)$$

Записанное уравнение выражает собой первое начало термодинамики: количество теплоты, полученное системой от окружающих тел, идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы над внешними телами.

Нужно иметь в виду, что величины  $dQ$  и  $dA$  являются алгебраическими, принято считать, что  $dQ > 0$ , если система получает эту теплоту, и  $dA > 0$ , если система совершает работу над внешними телами, передавая им энергию. При истолковании уравнения (17.1) для простоты говорилось, что  $dQ$  — это полученная теплота ( $dQ > 0$ ) и  $dA$  — совершенная работа ( $dA > 0$ ). Но в общем случае тело может отдавать теплоту, тогда  $dQ < 0$ , или получать энергию через работу ( $dA < 0$ ).

В системе, заключенной в адиабатическую оболочку, процессы не сопровождаются теплообменом с окружающими телами; такие процессы называются адиабатическими. Для адиабатических процессов  $dQ = 0$  и согласно (17.1)  $dA = -dU$ . Последнее выражение означает следующее: *работа в адиабатическом процессе происходит за счет убыли внутренней энергии*. Если  $dA < 0$  (внешние тела совершают работу над системой), то  $dU > 0$  (внутренняя энергия системы увеличивается).

Если оболочка системы жесткая (механическая изоляция), то механическая работа при всяких изменениях в системе равна нулю. Такие процессы называются изохорическими (изохорными), для них  $dA = 0$  и  $dQ = dU$ . Таким образом, при изохорических изменениях системы ее внутренняя энергия изменяется только за счет подводимой или отводимой теплоты.

Следует отметить еще одну особенность уравнения (17.1):  $dU$  есть дифференциал внутренней энергии исследуемого тела, величины же  $dQ$  и  $dA$  представляют собой элементарные (малые) значения теплоты и работы;  $dQ$  (см. рис. 2.5) — элементарное количество теплоты, переданное от тела II телу I,  $dA$  — работа тела I над телом III. Тело II при этом может обмениваться энергией еще с рядом других тел, именно поэтому  $dQ$  не может в общем случае быть дифференциалом энергии второго тела. Для исследуемой системы  $dQ$  есть часть  $dU$  и поэтому также не может быть полным дифференциалом какой-либо функции состояния исследуемой системы. Не является полным дифференциалом и элементарная работа  $dA$ , определяющая обмен энергией между системой и третьим телом.

При определении конечного изменения состояния системы, обусловленного ее переходом из состояния I в состояние 2, выражение

(17.1) интегрируют по линии перехода 1→2:  $\int_1^2 dQ = \int_1^2 dU + \int_1^2 dA$ ,  
или, что то же самое:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A. \quad (17.2)$$

Последним равенством выражают первое начало термодинамики для конечных изменений системы. Согласно изложенному выше  $\Delta Q$  и  $\Delta A$  — это конечные значения теплоты и работы (но не приращения чего-либо), величина же  $\Delta U$  есть приращение внутренней энергии.

Как указывалось ранее (§ 16, 13),  $\Delta U$  не зависит, а  $\Delta A$  зависит от вида процесса (от пути перехода системы из начального состояния в конечное). В связи с этим из уравнения (17.2) следует, что  $\Delta Q$  также зависит от вида процесса.

Если при изменении состояния системы происходит изменение ее температуры на  $\Delta T$ , то, деля (17.2) на  $\Delta T$ , получим:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta A}{\Delta T}. \quad (17.3)$$

Отношение  $\frac{\Delta Q}{\Delta T} = C$  определяет теплоемкость системы. Переходы между двумя состояниями могут происходить так, что изменение температуры  $\Delta T$  будет одним и тем же, однако величины  $\Delta Q$  для различных переходов будут различными (при различных работах  $\Delta A$ ). Отсюда следует, что теплоемкость системы (17.3) также будет зависеть от вида процесса.

Когда система совершает лишь механическую работу  $dA = pdV$  (§ 8), выражение (17.1) записывается в виде

$$dQ = dU + pdV. \quad (17.4)$$

Уравнение (17.4) выражает первое начало термодинамики для элементарных равновесных изменений состояния произвольной системы с учетом только механической работы (например, работы расширения против сил внешнего давления).

Остановимся на механизме теплообмена. При контакте двух тел, например термостата и рассматриваемой системы, обладающих разной температурой ( $T_2 > T_1$ ), возникает теплопередача от тела с  $T_2$  к телу с  $T_1$ . Она обусловлена различием интенсивностей теплового движения молекул рассматриваемого тела и термостата — теплота передается от тела с более интенсивным движением молекул к телу с менее интенсивным движением. Для реализации равновесных изменений состояния тела необходимо, чтобы его температура отличалась на бесконечно малую величину от температуры термостата, с которым происходит теплообмен:  $T_{\text{сист}} = T_{\text{терм}} \pm dT$ . При этом для описания свойств системы можно положить  $T_{\text{сист}} \approx T_{\text{терм}}$ .

## § 18

### ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В общем случае внутренняя энергия, дифференциал которой  $dU$  входит в выражение первого начала термодинамики

$$dQ = dU + pdV, \quad (18.1)$$

является функцией температуры и объема  $U = U(T, V)$  и приближенно выражается суммой двух слагаемых, одно из которых зависит только от температуры, другое — от объема:

$$U = U(T) + W(V). \quad (18.2)$$

Смысл последнего выражения заключается в следующем. Внутренняя энергия обусловлена наличием теплового движения частиц и их потенциальным взаимодействием. Потенциальная составляющая энергии зависит от средних расстояний между частицами, которые в свою очередь зависят от объема системы (при увеличении объема увеличиваются расстояния между частицами, и наоборот). Величина  $W(V)$  в (18.2) определяет потенциальную составляющую внутренней энергии. Следует подчеркнуть, что разделение внутренней энергии на составляющие весьма условно, так как кинетическая и потенциальная энергии молекул тесно взаимосвязаны.

В молекулярной теории показывается, что энергия теплового движения частиц определяется температурой, что и учитывается первым слагаемым правой части уравнения (18.2).

В идеальном газе размеры молекул намного меньше средних расстояний между ними, вследствие чего их энергией взаимодействия можно пренебречь. Полагая  $W(V) = 0$ , что справедливо для идеальных газов, перепишем (18.2):

$$U = U(T). \quad (18.3)$$

В явном виде зависимость (18.3) от температуры можно получить только в рамках молекулярной теории, при этом получают, что  $U \sim T$  (внутренняя энергия пропорциональна температуре). Введя коэффициент пропорциональности, запишем:

$$U = C_V T, \quad (18.4)$$

где

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (18.5)$$

— постоянная, имеющая размерность теплоемкости и измеряемая в тех же единицах (Дж/К).

Используя соотношение  $dU = C_V dT$ , перепишем (18.1):

$$dQ = C_V dT + pdV. \quad (18.6)$$

Уравнение (18.6) выражает первое начало термодинамики для идеальных газов.

Рассмотрим изохорический процесс ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ). Согласно (18.1) в изохорическом процессе теплота расходуется только на увеличение внутренней энергии (работа равна нулю):  $dQ = dU$ . Соответственно можно ввести понятие теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V. \quad (18.7)$$

В написанном выражении  $\frac{dQ}{dT}$  есть отношение бесконечно малого количества теплоты, поглощенного телом, к бесконечно малому изменению температуры, которым сопровождается процесс поглощения теплоты. Хотя  $dT$  есть дифференциал, но так как  $dQ$  в общем случае не является полным дифференциалом какой-либо функции, отношение  $\frac{dQ}{dT}$  нельзя считать производной.

Из (18.7) и  $dQ = dU$  (при постоянном объеме) получим:

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (18.8)$$

В последнем выражении  $\frac{dU}{dT}$  есть также отношение бесконечно малых величин, но так как в общем случае  $U = U(T, V)$ , то (18.8) определяет теплоемкость как частную производную внутренней энергии по температуре при постоянном объеме.

Соотношение (18.8) определяет теплоемкость при  $V = \text{const}$  любой системы. Для идеального же газа внутренняя энергия зависит лишь от температуры  $U = U(T)$ , и поэтому  $C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$ . Таким образом, введенная ранее величина (18.5) имеет смысл теплоемкости идеального газа при постоянном объеме.

Уравнение (18.6) обычно записывается для произвольной массы газа. Если ввести мольную теплоемкость (§ 14), то можно записать:

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV. \quad (18.9)$$

## § 19

### ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Рассмотрим изобарический процесс, который можно продемонстрировать с помощью устройства, изображенного на рисунке 2.6. При нагревании газа в таком приборе (термоскопе) его объем увеличивается (жидкость  $A$  в горизонтальной трубке смещается

вправо), а внешнее давление остается неизменным.

Запишем первое начало для идеальных газов:

$$dQ = C_V dT + p dV. \quad (19.1)$$

Если масса газа равна 1 моль, то, продифференцировав уравнение состояния для моля идеального газа  $pV = RT$  при постоянном давлении, получим:

$p dV = R dT$ , что позволяет представить первое начало для рассматриваемого случая в форме  $dQ = C_V dT + R dT$ . Деля на  $dT$ , получим:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_V + R. \quad (19.2)$$

Величина  $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$  характеризует теплоемкость газа при постоянном давлении, и так как по условию был выбран моль газа, то в рассматриваемом случае  $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$  есть мольная теплоемкость при постоянном давлении. Обозначая эту величину через  $C_p$ , перепишем (19.2) в виде

$$C_p = C_V + R. \quad (19.3)$$

Соотношение (19.3) является одним из наиболее важных результатов теории разреженных (идеальных) газов, его введение связано главным образом с именем немецкого ученого Роберта Майера (1842 г.), который на его основе осуществил расчет механического эквивалента теплоты при установлении закона сохранения энергии.

Из изложенного следует, что при изохорических и изобарических процессах в идеальных газах при использовании мольных теплоемкостей тепловые эффекты рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} \text{если } V = \text{const, то } \Delta Q &= \frac{m}{\mu} C_V \Delta T, \\ \text{если } p = \text{const, то } \Delta Q &= \frac{m}{\mu} C_p \Delta T. \end{aligned} \quad (19.4)$$

В термодинамике этим заканчивается исследование калорических свойств идеальных газов. Полученный результат весьма важен, но он обладает и известной неполнотой: методами термодинамики нельзя рассчитать значение  $C_V$ . Молекулярно-кинетическая теория в этом отношении дополняет термодинамическую теорию, она раскрывает связь теплоемкости при постоянном объеме с внутренним строением молекул.

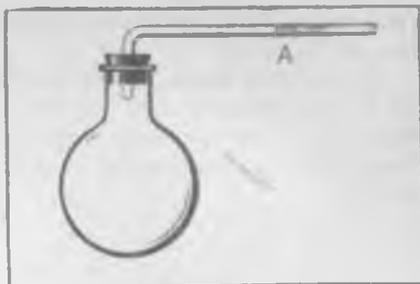


Рис. 2.6.

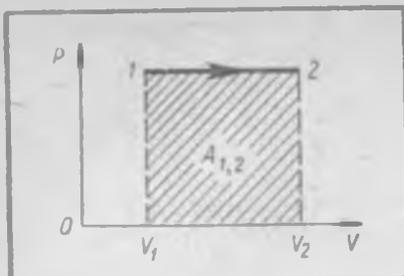


Рис. 2.7.

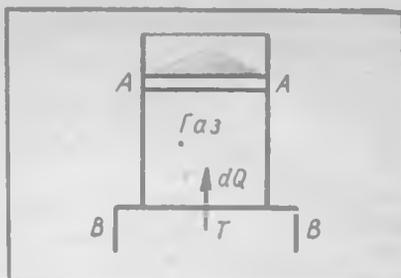


Рис. 2.8.

Рассмотрим работу газа в изобарическом процессе. Согласно (8.3) при постоянном давлении

$$A_{1,2} = p(V_2 - V_1), \quad (19.5)$$

где  $V_2$  и  $V_1$  — конечный и начальный объемы системы.

На рисунке 2.7 представлена изобара в системе координат  $p$  и  $V$  и площадь прямоугольника, изображающего совершенную работу  $A_{1,2}$ .

Используя уравнение состояния идеального газа, выражение (19.5) можно представить в форме

$$A_{1,2} = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1). \quad (19.6)$$

## § 20

### ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Изотермический равновесный процесс удобнее всего описать с помощью схемы, представленной на рисунке 2.8. В изображенном идеализированном устройстве газ находится в цилиндре с поршнем  $AA$ , который может двигаться без трения. Дно цилиндра теплопроводящее и находится в тепловом контакте с термостатом  $BB$ .

В стационарном состоянии в указанных условиях температуры газа и термостата равны, давление поршня с грузом на газ уравновешивается давлением газа. Если, далее, снять с поршня одну из песчинок, то механическое равновесие нарушится — давление поршня с грузом уменьшится на весьма малую величину. В результате произойдет бесконечно малое расширение газа до уравновешивания давлений.

Из первого начала термодинамики для идеальных газов (18.6), записанного в форме

$$dQ = C_V dT + dA \quad (20.1)$$

( $dA = p dV$  — элементарная работа), следует, что в изотермическом процессе ( $dT = 0$ ):

$$\begin{aligned} \text{а) } dQ &= dA, \\ \text{б) } \Delta Q &= \Delta A. \end{aligned} \quad (20.2)$$

Равенство (20.2, а) относится к бесконечно малым перемещениям поршня, величины же, входящие в (20.2, б), характеризуют изотермический процесс при конечных перемещениях поршня (конечных изменениях состояния газа).

Изотермический процесс в газе сопровождается теплообменом с термостатом, при этом работа, совершаемая газом, выполняется за счет теплоты, получаемой от термостата. (На рис. 2.8 показано направление теплопередачи при расширении газа.)

Из (20.2) видно, что знак теплоты совпадает со знаком работы. При расширении  $\Delta A > 0$  теплота поглощается из термостата ( $\Delta Q > 0$ ). При сжатии газа  $\Delta A < 0$  и  $\Delta Q < 0$  теплота выделяется в термостат за счет работы внешних сил. Следует отметить, что при изотермических изменениях внутренняя энергия идеального газа остается неизменной.

При изотермическом равновесном расширении идеального газа происходит как бы своеобразная трансформация теплоты в работу, при этом процессы могут быть проведены и в обратном направлении (трансформация работы в теплоту). Механизм превращения теплоты в работу может быть вскрыт только в рамках кинетической теории. Если в схеме, изображенной на рисунке 2.8, дно цилиндра принять адиабатическим (не проводящим теплоту), то при расширении газ совершал бы работу поднятия поршня с грузом за счет энергии движения молекул (внутренней энергии), при этом энергия молекул уменьшалась бы (температура газа падала). При изотермическом расширении поршень поднимается также под воздействием движения (ударов) молекул, молекулы при этом также теряют энергию, но эта потеря непрерывно пополняется притоком теплоты из термостата вследствие появления бесконечно малой разности температур между термостатом и газом.

Работа в изотермическом процессе может быть определена общим выражением (8.3):

$$A_{1,2} = \int_1^2 p dV. \quad (20.3)$$

Используя выражение  $p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$ , запишем:  $A_{1,2} = \frac{m}{\mu} RT \int_1^2 \frac{dV}{V}$ .

В результате интегрирования получим:  $A_{1,2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

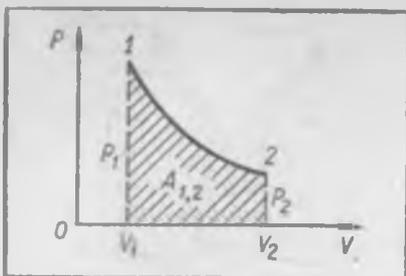


Рис. 2.9.

Так как  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , то возможны две формы записи работы изотермического расширения газа:

$$A_{1,2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (20.4)$$

$$A_{1,2} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Работа, рассчитанная по любой из формул (20.4), численно равна заштрихованной площади на

рисунке 2.9, ограниченной изотермой, изображающей процесс, координатами  $p_1$  и  $p_2$  и осью объемов.

Как указывалось выше, теплообмен при изотермическом процессе возникает вследствие появления бесконечно малой разности температур между газом и термостатом. При этом теплоемкость системы определится пределом отношения  $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$  при  $\Delta Q \neq 0$ :

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \pm \infty, \quad (20.5)$$

В изотермическом процессе теплообмен не сопровождается изменением температуры исследуемой системы, именно поэтому ее теплоемкость делается равной бесконечности ( $C = +\infty$  при расширении,  $C = -\infty$  при сжатии).

## § 21

### АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Адиабатическим называется процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее. В адиабатическом процессе работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Для идеальных газов при  $dQ=0$  (условие адиабатичности) из (18.6) следует, что  $p dV = -C_V dT$ . При адиабатическом расширении газа знаки приращений  $dV$  и  $dT$  противоположны. Так, при адиабатическом расширении  $dV > 0$ , изменение же температуры  $dT < 0$  (с расширением происходит охлаждение газа). При сжатии имеет место обратный температурный эффект (адиабатический нагрев).

Адиабатическое охлаждение воздуха легко демонстрируется с помощью устройства, изображенного на рисунке 2.10. В стеклянную бутылку, содержащую на дне небольшое количество смеси воды и спирта, нагнетается воздух через трубку, вставленную в резиновую пробку. Если затем пробку вынуть из отверстия бутылки, то в

ней появится туман как результат конденсации паров при их охлаждении.

Равновесный адиабатический процесс можно осуществить с помощью идеализированного устройства, подобного изображенному на рисунке 2.8. Для адиабатичности в этом устройстве цилиндр с газом должен быть изолирован от термостата. (Дно цилиндра должно быть адиабатным.) Если в таком устройстве убрать нагрузку на поршень (убрать несколько песчинок), то удары молекул о поршень вызовут его перемещение, при этом молекулы при ударе об удаляющийся от них поршень теряют часть своей кинетической энергии. (При упругом отражении от удаляющегося поршня, имеющего большую массу, нормальная составляющая скорости молекул уменьшается на удвоенную величину скорости поршня.) При сжатии газа (при увеличении нагрузки на поршень), наоборот, молекулы газа, ударяясь о приближающийся к ним поршень, приобретают дополнительную энергию.

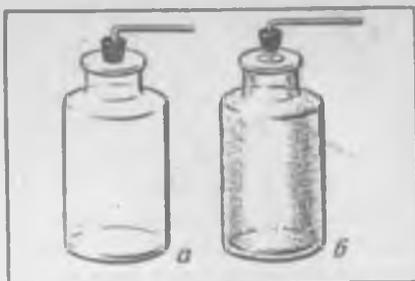


Рис. 2.10.

Адиабатический процесс, как и любой процесс в идеальном газе, описывается уравнением Клапейрона — Менделеева, он характеризуется изменением температуры, объема и давления газа. Использование же первого начала термодинамики в случае адиабатического процесса позволяет найти функции, связывающие только два термических параметра:

$$f(p, V)=0, f(V, T)=0 \text{ или } f(p, T)=0.$$

Все три разновидности функциональной связи называются уравнениями Пуассона. Линии, изображающие указанные функции в координатах  $(p, V)$ ,  $(V, T)$ ,  $(p, T)$ , называют адиабатами. Приведем вывод уравнений Пуассона.

Первое начало для идеальных газов при  $dQ=0$  имеет вид

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (21.1)$$

В уравнение состояния

$$pV = RT \quad (21.2)$$

и уравнение (21.1) входят три переменные величины. Исключая из этих соотношений одну переменную, можно получить уравнение, связывающее две переменные. Так, дифференцируя (21.2):

$$V dp + p dV = R dT \quad (21.3)$$

и исключая температуру путем подстановки из (21.1):

$dT = -\frac{1}{C_V} p dV$ , найдем:

$$\frac{C_V + R}{C_V} p dV + V dp = 0. \quad (21.4)$$

В полученное уравнение входит отношение теплоемкостей

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} > 1, \quad (21.5)$$

которое играет чрезвычайно большую роль при описании термодинамических свойств как газов, так и жидкостей и твердых тел. Деля (21.4) на произведение  $pV$ , легко прийти к выражению

$$d(\ln pV^\gamma) = 0.$$

Из последнего выражения следует, что

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (21.6)$$

Это и есть уравнение адиабаты идеального газа (уравнение Пуассона) в переменных  $p$  и  $V$ .

Сравним уравнение адиабаты (21.6) с уравнением изотермы  $pV = \text{const}$ . Дифференцирование последнего дает:

$$pdV + Vdp = 0,$$

или

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}. \quad (21.7)$$

Продифференцировав (21.6), получим:

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (21.8)$$

Из данного фиксированного состояния с параметрами  $p$  и  $V$  можно провести как изотерму, так и адиабату (рис. 2.11, а). При этом из сравнений (21.8) с (21.7) видно, что в точке пересечения рассматри-

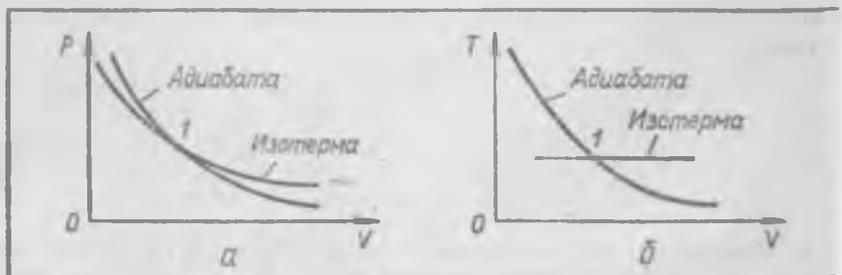


Рис. 2.11.

ваемых кривых тангенс угла наклона адиабаты в  $\gamma$  раз больше, чем изотермы (по абсолютному значению).

При увеличениях объема более значительный спад давления по адиабате по сравнению с изотермическим спадом объясняется тем, что при адиабатических изменениях на давление влияет как увеличение объема, так и снижение температуры. При изотермических же изменениях давление зависит только от объема.

Два других уравнения Пуассона можно получить несколькими способами. Так, исключая из (21.2) и (21.6) параметр  $p$ , получим:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (21.9)$$

(сравнение адиабаты (21.9) с изотермой дано на рис. 2.11, б). Подобным же образом, исключив из названных уравнений параметр  $V$  (предварительно возведя (21.2) в степень  $\gamma$ ), найдем:

$$\frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T} = \text{const}. \quad (21.10)$$

Рассмотрим работу адиабатического расширения газа. Для этого перепишем (21.1) в форме

$$dA = -C_V dT, \quad (21.11)$$

где  $dA = pdV$ . Для конечных адиабатических изменений следует взять интеграл  $A_{1,2} = -C_V \int_1^2 dT$ , в результате будем иметь:

$$A_{1,2} = C_V (T_1 - T_2). \quad (21.12)$$

Полагая, что (21.12) относится к произвольной массе газа, и вводя мольную теплоемкость, перепишем предыдущее уравнение в виде

$$A_{1,2} = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2). \quad (21.13)$$

Формула (21.13) является основной при расчетах работы в адиабатическом процессе. С использованием же (21.9) и (21.10) и вынесением  $T_1$  за скобки можно получить две другие формулы для работы адиабатического расширения газа, полезные при рассмотрении частных случаев:

$$\begin{aligned} \text{а) } A_{1,2} &= \frac{m}{\mu} C_V T_1 \left[ 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right], \\ \text{б) } A_{1,2} &= \frac{m}{\mu} C_V T_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]. \end{aligned} \quad (21.14)$$

Теплоемкость, как неоднократно указывалось ранее, зависит от вида процесса. Так, при анализе свойств идеальных газов были введены теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и при постоянном да-

лении  $C_p$ . Теплоемкость же в изотермическом процессе может принимать значения  $\pm\infty$ . Детальный анализ этого вопроса показывает, что теплоемкость любой системы в зависимости от процесса может принимать значения от  $+\infty$  до  $-\infty$  с прохождением через нуль. Нулевая теплоемкость присуща всем телам, испытывающим адиабатические изменения. Действительно, при  $\Delta Q=0$  (условие адиабатичности) имеем:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = 0.$$

В заключение заметим, что реализовать равновесный адиабатический процесс в условиях лабораторной практики чрезвычайно затруднительно из-за отсутствия материалов, которые бы совсем не проводили теплоту. Легче осуществить неравновесное (нестатическое) адиабатное сжатие или расширение газа. При этом стараются процесс провести как можно быстрее, чтобы за время его течения теплообменом через стенки сосуда можно было пренебречь (см. рис. 2.10). На этом основании, например, процесс сжатия горючей смеси в двигателе внутреннего сгорания можно считать близким к адиабатическому, что упрощает многие технические расчеты.

## § 22

### ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Политропические процессы — это такие процессы, в которых теплоемкость системы остается постоянной. Частными случаями таких процессов, очевидно, должны быть ранее изученные изопроцессы. Вывод уравнения политропы для идеальных газов аналогичен выводу уравнения адиабаты (§ 21). Для политропических процессов  $dQ=CdT$ , где теплоемкость  $C=\text{const}$ . Первое начало для идеальных газов можно записать в этом случае в виде

$$CdT = C_v dT + pdV. \quad (22.1)$$

Используем также уравнение состояния в дифференциальной форме:

$$Vdp + pdV = RdT. \quad (22.2)$$

Исключив  $dT$  из написанных уравнений, найдем:

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} p dV + V dp = 0, \quad (22.3)$$

где  $C_p = C_v + R$ . В полученное уравнение входит величина

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}, \quad (22.4)$$

называемая показателем политропы. Уравнение (22.3) при условии  $C = \text{const}$  ( $n = \text{const}$ ) приводится к виду  $d(\ln pV^n) = 0$ , откуда следует, что

$$pV^n = \text{const.} \quad (22.5)$$

Перепишем последнее с использованием (22.4):

$$pV^{\frac{C-C_p}{C-C_v}} = \text{const.} \quad (22.6)$$

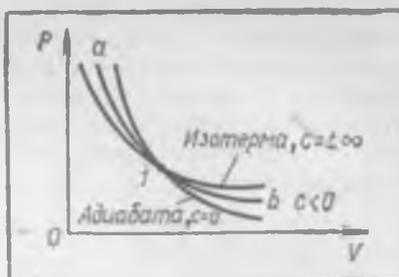


Рис. 2.12.

Покажем, что ранее изученные процессы являются частными случаями семейства политропических процессов, описываемых уравнением (22.6). Так, при  $C = C_p$  получим уравнение для изобар:  $p = \text{const}$ . При  $C = \pm\infty$  уравнение (22.6) описывает семейство изотерм:  $pV = \text{const}$ . Адиабатические процессы соответствуют нулевой теплоемкости:  $C = 0$  ( $n = C_p/C_v = \gamma$ ). Уравнение изохорических процессов получается из (22.6) при извлечении корня степени  $\frac{C-C_p}{C-C_v}$ :

$$Vp^{\frac{C-C_v}{C-C_p}} = \text{const.}$$

При  $C = C_v$  согласно последнему уравнению  $V = \text{const}$ .

В общем случае возможны процессы с отрицательной теплоемкостью:  $C = \frac{dQ}{dT} < 0$ . При таких процессах поглощение теплоты сопровождается понижением температуры. Возможность подобного процесса легко поясняется первым началом термодинамики:  $dQ = C_v dT + p dV$ . Действительно, если при  $dQ > 0$  и  $dV > 0$  поглощаемая теплота  $dQ$  меньше работы  $p dV$ , то  $dT < 0$  и  $C = \frac{dQ}{dT} < 0$ . Иначе говоря, в процессе с отрицательной теплоемкостью тело совершает работу за счет притока теплоты и убыли его внутренней энергии.

Кривые политропических изменений с отрицательной теплоемкостью в системе координат  $p$  и  $V$  расположены между пересекающимися изотермой и адиабатой (рис. 2.12). Так, при переходе из точки 1 в точку b (рис. 2.12) кривая, изображающая процесс, лежит выше адиабаты, следовательно, при таких переходах теплота поглощается ( $dQ > 0$ ). Но так как рассматриваемый участок кривой лежит ниже изотермы, то процесс идет с понижением температуры:

$$dT < 0 \text{ и } C = \frac{dQ}{dT} < 0.$$

## § 23

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ $C_p/C_v$

Отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме играет большую роль при термодинамическом описании свойств газов, жидкостей и твердых тел. Для примера укажем, что отношение теплоемкостей определенным образом связано со скоростью распространения звука в газах, с модулями упругости, от него зависит скорость течения газов по трубам. Значение величины

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (23.1)$$

позволяет также по теплоемкости  $C_p$  (для жидкостей и твердых тел она легче поддается измерению) определить  $C_v$ . Для достаточно разреженных газов по отношению (23.1) и уравнению Майера

$$C_p = C_v + R \quad (23.2)$$

легко определить теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (23.3)$$

Выражение (23.3) позволяет, в частности, представить работу идеального газа в адиабатическом процессе (21.13) в виде

$$A_{1,2} = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

Для опытного определения отношения  $C_p/C_v$  в газах можно воспользоваться прибором, представленным на рисунке 2.13. На этом рисунке изображен стеклянный баллон, соединенный с манометром  $M$ . Баллон может сообщаться с воздушным насосом через кран  $K_1$  и атмосферным воздухом через кран  $K_2$ . Приготовление к опыту заключается в накачивании воздуха в баллон при открытом кране  $K_1$  и закрытом кране  $K_2$ . (После накачивания кран  $K_1$  также закрывается.) Начальное состояние исследуемого газа в баллоне — это состояние с повышенным давлением (по сравнению с атмосферным) и температурой, равной комнатной температуре. Так как при сжатии воздух в баллоне нагревался, то после накачивания следует выждать некоторое время, чтобы температура сжатого воздуха вследствие теплообмена вновь стала бы комнатной. После этого измеряют начальное давление в баллоне. Пусть оно оказалось  $p_1$ .

Первая часть эксперимента заключается в следующем. Экспериментатор открывает кран  $K_2$  и предоставляет возможность воздуху выходить из баллона (расширяться), пока давление в нем не сравняется с атмосферным давлением  $p$ , после чего кран  $K_2$  вновь закрывается.

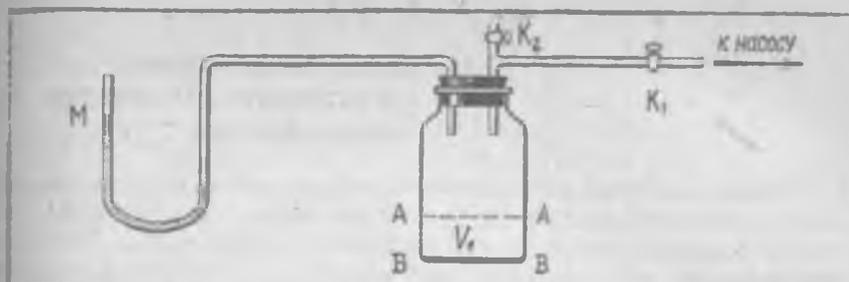


Рис. 2.13.

Процесс расширения газа можно считать адиабатическим, так как он происходит достаточно быстро и теплообменом его с внешней средой через стенки можно пренебречь. Закрытие крана  $K_2$  производится в момент выравнивания давлений. Газ же в баллоне в момент перекрытия крана окажется охлажденным вследствие адиабатичности расширения.

Вторая часть эксперимента заключается в том, что экспериментатор выжидает, пока газ благодаря теплообмену нагреется до исходной комнатной температуры. При этом давление в баллоне поднимется до некоторой величины  $p_2$ , о чем можно судить по показанию манометра.

Мысленно в конце первой части опыта выделим в баллоне часть газа объемом  $V_1$ , именно ту часть, которая после расширения (перед закрытием крана) займет весь объем баллона  $V$  (на рис. 2.13 эта часть выделена плоскостями  $AA$  и  $BB$ ). Тогда изменение состояния выделенной части воздуха в первой стадии опыта (до момента перекрытия крана  $K_2$ ) определяется уравнением Пуассона

$$p_1 V_1^\gamma = p V^\gamma. \quad (23.4)$$

Сравнивая окончательное состояние газа, оставшегося в баллоне, с начальным его состоянием (перед открытием крана  $K_2$ ), легко видеть, что оба они относятся к одной и той же температуре и описываются законом Бойля — Мариотта:

$$p_1 V_1 = p_2 V. \quad (23.5)$$

Из последних двух уравнений можно исключить объем  $V_1$ , не поддающийся измерению. Для этого следует уравнение (23.5) возвести в степень  $\gamma$  и поделить его на (23.4).

В результате получим:  $\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p}$ . Логарифмируя последнее, найдем:

$$\gamma = \frac{\lg \frac{p_1}{p}}{\lg \frac{p_1}{p_2}}. \quad (23.6)$$

Стало быть, определение  $\gamma$  в данном опыте сводится к измерениям  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  и  $\rho$ .

В основе другого метода определения  $\gamma$  лежит исследование распространения ультразвуковых волн в упругих средах. Ультразвуками, как известно, называют волны, порождаемые в средах механическими колебаниями, частота которых превышает  $2 \cdot 10^4$  герц. В одном из разделов молекулярной физики — молекулярной акустике — устанавливается связь акустических свойств веществ (скорости распространения и поглощения ультразвука) с особенностями их молекулярного строения.

При использовании ультраакустических методов исследования свойств веществ источниками ультразвука, как правило, являются пьезоэлектрические излучатели. Для излучателей обычно используют круглые пластинки из кварца с гранями, ориентированными определенным образом по отношению осей кристалла. Если такую пластинку поместить в переменное электрическое поле (перпендикулярное граням пластинки), то ее грани будут совершать поршнеобразные движения, создавая в окружающей среде продольную упругую волну с частотой, равной частоте электрических колебаний. Источником высокочастотных электрических колебаний может служить, например, обычный ламповый генератор.

Для описания изменений в среде при распространении в ней ультразвука используют так называемый точечный метод: среду разбивают на элементарные объемы (физические точки), которые содержат еще достаточное число молекул, чтобы можно было им приписать такие параметры, как давление и температура. В каждом элементарном объеме среды, через которую проходит ультразвук, периодически меняются такие параметры, как плотность, давление и температура. Из-за быстрого изменения параметров процесс распространения ультразвука можно считать адиабатическим. Кроме того, из-за малости размеров нельзя говорить о какой-либо разности температур или давлений внутри элементарных объемов. Поэтому при быстрых изменениях любой фиксированный элементарный объем среды испытывает изменения, подобные равновесным изменениям (квазиравновесный процесс). При квазиравновесном распространении звука его скорость  $a_0$  в газах и жидкостях определяется формулой

$$a_0 = \sqrt{\gamma \frac{1}{\rho_0 \alpha_t}}, \quad (23.7)$$

где  $\rho_0$  — плотность невозмущенной среды,  $\alpha_t = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_t$  — изотермический коэффициент сжатия. Зная  $a_0$ ,  $\rho_0$  и  $\alpha_t$ , из (23.7) легко определить  $\gamma$ . Для жидкостей это практически единственный метод опытного определения  $\gamma$ , так как для них нет надежных методов измерения теплоемкости при постоянном объеме. (На практике обычно измеряется теплоемкость жидкостей при постоянном давлении.)

Для идеальных газов  $\alpha_1 = \frac{1}{\rho}$  (7.3), что позволяет переписать (23.7):  $a_0 = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$ . Далее, используя уравнение состояния для идеальных газов в форме  $\rho = \frac{pM}{RT}$ , получим:

$$a_0 = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \quad (23.8)$$

Эта формула позволяет определять величину  $\gamma$  для газов по скорости ультразвука, мольной массе и температуре, при которой исследуется распространение ультразвука.

В таблице II приведены опытные данные по определению  $\gamma$  при 20°C для некоторых газов ультразвуковыми методами.

Таблица II

Значения  $\gamma$  для некоторых газов

Газы	$\gamma$	Газы	$\gamma$
He	1,630	O <sub>2</sub>	1,410
Ar	1,667	H <sub>2</sub>	1,408
Ne	1,642	CH <sub>4</sub>	1,32
Xe	1,666	H <sub>2</sub> O	1,33

Согласно опытным данным для одноатомных газов значение  $\gamma$  близко к 1,6, для двухатомных — к 1,4 и для некоторых многоатомных — к 1,3. Причины этого различия объясняет молекулярно-кинетическая теория.

## § 24

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ СМЕСИ ГАЗОВ

Теплоемкость газовой смеси определяется суммой теплоемкостей ее компонент. Так, если число компонент смеси  $z$ , их массы  $m_1, m_2, \dots, m_z$ , удельные теплоемкости компонент ( $C_p, C_v$  или любые другие) соответственно  $C_1, C_2, \dots, C_z$ , то теплоемкость системы определится суммой

$$m_1 C_1 + m_2 C_2 + \dots + m_z C_z = \sum_{i=1}^z m_i \bar{C}_i. \quad (24.1)$$

Введем эффективную удельную теплоемкость  $\bar{C}$  газовой смеси согласно определению

$$\sum_{i=1}^z m_i C_i = \bar{C} \sum_{i=1}^z m_i. \quad (24.2)$$

Откуда следует, что

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^z m_i c_i}{\sum_{i=1}^z m_i}. \quad (24.3)$$

Как из (24.2), так и из (24.3) видно, что удельную эффективную теплоемкость можно рассматривать как удельную теплоемкость некоторого однородного газа, который по своим тепловым свойствам эквивалентен свойствам газовой смеси.

Аналогично можно ввести понятие эффективных молярных теплоемкостей газовой смеси. Если задать значения масс компонент  $m_1, m_2, \dots, m_z$ , значения их молярных масс  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_z$  и значения их молярных теплоемкостей ( $C_V, C_p$  или любые другие), то теплоемкость системы определится суммой

$$\frac{m_1}{\mu_1} C_1 + \frac{m_2}{\mu_2} C_2 + \dots + \frac{m_z}{\mu_z} C_z = \sum_{i=1}^z \frac{m_i}{\mu_i} C_i. \quad (24.4)$$

Введя эффективную молярную теплоемкость  $\bar{C}$  газовой смеси согласно определению

$$\sum_i \frac{m_i}{\mu_i} C_i = \bar{C} \sum_i \frac{m_i}{\mu_i}, \quad (24.5)$$

найдем:

$$\bar{C} = \frac{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i} C_i}{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}}. \quad (24.6)$$

Таким образом, *эффективная молярная теплоемкость есть молярная теплоемкость некоторого однородного газа, который по своим тепловым свойствам эквивалентен свойствам газовой смеси.*

Соотношение (24.4) с использованием понятия эффективной молярной массы (9.5) можно записать в форме

$$\sum_i \frac{m_i}{\mu_i} C_i = \bar{C} \frac{\sum_i m_i}{\mu}. \quad (24.7)$$

Для жидких смесей можно, так же как и для газов, вводить эффективные молярные массы, но для них уже нельзя определять эффективную теплоемкость, исходя из аддитивности теплоемкостей компонент смеси. В таких смесях движение молекул одних компонент нельзя считать независимыми от движения молекул других компонент из-за сильных межмолекулярных взаимодействий.

## § 25

### ЭНТАЛЬПИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Ранее была введена внутренняя энергия как функция состояния системы. Введем еще одну функцию состояния, очень важную для ряда практических приложений, особенно в термодинамике потоков газов и жидкостей. Эту функцию называют энтальпией, обозначают через  $H$  и определяют соотношением

$$H = U + pV. \quad (25.1)$$

Энтальпию называют иногда тепловой функцией или теплосодержанием, но эти термины выходят из употребления. Поскольку  $dH = dU + pdV + Vdp$ , то, учитывая первое начало  $dQ = dU + pdV$ , можно дифференциал энтальпии записать в виде

$$dH = dQ + Vdp. \quad (25.2)$$

Таким образом, при постоянном давлении ( $dp=0$ ) приращение  $dH$  равно количеству теплоты, сообщенной системе извне, чем и объясняется название «тепловая функция».

Из (25.2) следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p. \quad (25.3)$$

Это равенство аналогично (18.8):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Для идеальных газов внутренняя энергия является функцией температуры:

$$U = C_V T, \quad (25.4)$$

и для них  $pV = RT$ , что позволяет (25.1) представить в виде  $H = C_V T + RT$ . Учитывая, что  $C_p = C_V + R$ , запишем выражение для энтальпии идеального газа в окончательной форме

$$H = C_p T. \quad (25.5)$$

Энтальпия идеальных газов, как и их внутренняя энергия, является функцией только температуры.

Из (25.5) следует, что теплоемкость при постоянном давлении для идеального газа определяется полной производной энтальпии по температуре:

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \quad (25.6)$$

Аналогичным образом определяется теплоемкость газов при постоянном объеме по производной от внутренней энергии:

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

Уравнение (25.5) было получено с использованием выражения  $pV=RT$ , справедливого для моля газа. Для произвольной массы газа энтальпия будет определяться аналогичным соотношением.

## Глава

### III

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ

### § 26

#### ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

Молекулярная теория основывается главным образом на трех основных положениях: 1) всякое вещество состоит из молекул, 2) молекулы находятся в непрерывном (тепловом) движении, 3) существует межмолекулярное взаимодействие. Перечисленные исходные положения теории являются обобщением результатов наблюдений и экспериментов над газами, жидкостями и твердыми телами.

Под воздействием внешних сил или при изменении температуры объем тел изменяется, что объясняется их дискретным строением (уменьшение объема связано со сближением частиц вещества). Особенно убедительным в этом отношении является эксперимент со смесью воды и спирта (рис. 3.1). Нижняя половина стеклянной мензурки заполняется водой, верхняя — подкрашенным спиртом (рис. 3.1, а). Плотнo закрыв отверстие мензурки и перевернув ее несколько раз, перемешивают жидкости и получают однородную смесь спирта с водой, объем которой меньше суммы исходных объемов спирта и воды (рис. 3.1, б;  $\Delta h$  — понижение уровня жидкостей при их смешивании). Результаты опыта объясняются тем, что при образовании смеси спирта и воды их молекулы перемешиваются, и вследствие проявления более значительных сил взаимодействия между разнородными молекулами молекулы сближаются и свободный объем смеси уменьшается. (Свободный объем — это объем, в котором движутся центры масс молекул.)

Межмолекулярные взаимодействия особенно ясно проявляются в упругости твердых тел при их деформации под действием внешних сил. При сжатии твердых тел проявляются межмолекулярные силы отталкивания, препятствующие уменьшению расстояний между частицами, и, наоборот, при растяжении обнаруживаются силы, препятствующие растяжению (увеличению межмолекулярных расстояний), т. е. силы межмолекулярного притяжения.

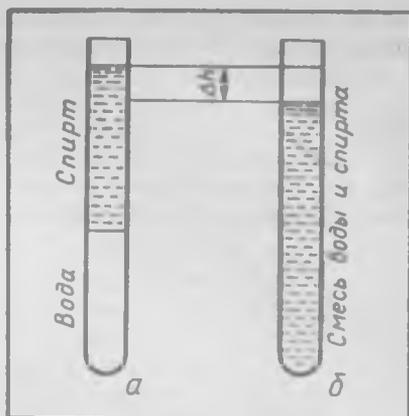


Рис. 3.1.

Тепловое движение проявляется в диффузии—во взаимном проникновении веществ, приведенных в непосредственный контакт. Диффузия наблюдается в газах, жидкостях и твердых телах. Наиболее медленно она протекает в твердых телах. Удалось, например, наблюдать, что свинец и золото, приведенные в соприкосновение друг с другом и оставшиеся в таком виде очень долгое время, взаимно диффундировали: пограничный тонкий слой представлял собой как бы сплав двух металлов. С молекулярной точки зрения диффузия объясняется проникновением молекул одного вещества в другое вследствие теплового движения молекул и существования между ними промежутков.

Особое место в обосновании молекулярно-кинетической теории занимает так называемое броуновское (правильнее брауновское) движение — движение взвешенных частиц вещества в жидкостях и газах. Это явление было впервые подробно изучено Р. Брауном (1827 г., Англия) и известно учащимся из курса средней школы. Подробнее оно будет рассмотрено в § 36, здесь же только напомним, что движение броуновских частиц наблюдается под микроскопом и объясняется различием в силе ударов молекул по частице с разных сторон.

Согласно определению молекула — это наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Сами молекулы состоят из более простых частиц — атомов. Существуют одно-

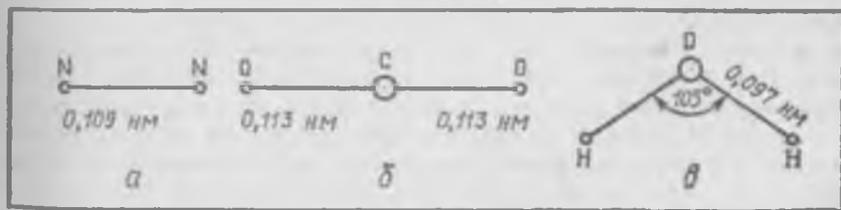


Рис. 3.2.

атомные молекулы, к ним относятся прежде всего молекулы инертных газов. В настоящее время известно 105 видов атомов различных химических элементов, в природе их встречается всего только 88, а остальные получены искусственным путем. Комбинации сравнительно небольшого числа атомов химических элементов образуют большое разнообразие веществ как природных, так и получаемых искусственно.

Строение молекул характеризуется средними расстояниями между центрами атомов в молекуле и углами, которые образуют прямые, проходящие через различные пары атомов. В качестве примера на рисунке 3.2 показана структура некоторых простейших молекул, установленная главным образом по их спектрам излучения. (На этом рисунке расстояния между атомами указаны в нанометрах:  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ .)

## § 27

### СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ В ОПИСАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Основная задача молекулярно-кинетической теории состоит в установлении количественных связей между макроскопическими свойствами физических систем (сжимаемостью, давлением, температурой и др.) и особенностями теплового движения образующих систему молекул.

Механическое описание отдельно взятого тела как целого сводится к установлению зависимости его движения от действия внешних сил. В молекулярной же физике рассматривают явления, связанные с движением и взаимодействием колоссального числа частиц. Так, при нормальных условиях в  $1 \text{ см}^3$  газа содержится приблизительно  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Каждая из них испытывает около миллиарда столкновений в секунду с другими молекулами. При столкновениях меняются скорости молекул (по величине и направлению), траектории молекул представляют собой сложные ломаные линии. Предугадать траектории и скорости всех отдельно взятых молекул практически невозможно, да в этом и нет необходимости. Дело в том, что свойства систем, обусловленные взаимодействием и движением огромного числа частиц, нельзя описать механически: в системах с большим числом частиц возникают новые качества и новые свойства, которые чужды механике. Так, например, движения одной молекулы в пространстве описываются полностью в терминах и понятиях механики. Но если взять систему из множества частиц, то она уже требует для своего описания таких понятий и представлений, как температура и уравнение состояния, которые бессмысленно относить к отдельно взятым молекулам.

Для решения задач молекулярной физики пользуются методами статистической физики. Статистическая физика оперирует средними значениями величин, характеризующих свойства отдельных молекул: средним размером молекул, средним расстоянием между ними и средней скоростью молекул.

В предыдущем параграфе отмечалось, что сложные молекулы имеют определенную структуру, форма многих молекул заведомо отличается от сферической. Для описания же усредненной картины столкновения частиц довольно сложные молекулы (такие, как молекулы бензола, гексана и др.) можно считать сферическими с диаметром  $d$ . Дело в том, что молекулы, начиная с двухатомных, имеют, кроме поступательного движения, еще и вращательное движение — вращение молекул вокруг осей, проходящих через центр их масс. Наличие вращений не позволяет молекулам определенным образом ориентироваться при соударениях: при соударениях реализуются самые различные ориентации одной молекулы по отношению к другой. Диаметры молекул — это средние расстояния, на которые они сближаются при соударениях.

Если известен объем системы  $V$  и число частиц в ней  $N$ , то легко найти среднее расстояние между ними. Отношение  $V/N$  определяет объем, приходящийся на одну частицу. Полагая, что элементарные объемы  $V/N$  являются кубиками, содержащими внутри по одной молекуле, найдем среднее расстояние между частицами:

$$\bar{l} = \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (27.1)$$

Плоская модель, иллюстрирующая нахождение межмолекулярных расстояний по (27.1), изображена на рисунке 3.3. На этом рисунке большой квадрат символизирует объем  $V$ , маленькие квадратики — элементарные объемы  $V/N$ . Легко видеть, что ребра элементарных кубиков (27.1) будут определять расстояния между молекулами, если последние располагаются в центрах кубиков.

Следует отметить, что величина (27.1) не определяет каких-либо действительных расстояний между любыми двумя фиксированными частицами. Так, если взять газ и разбить его объем на  $N$  элементарных объемов  $V/N$ , то многие элементарные объемы окажутся пустыми (в данный момент), в других объемах будет по две, три и более молекул. При этом картина заполнения элементарных объ-

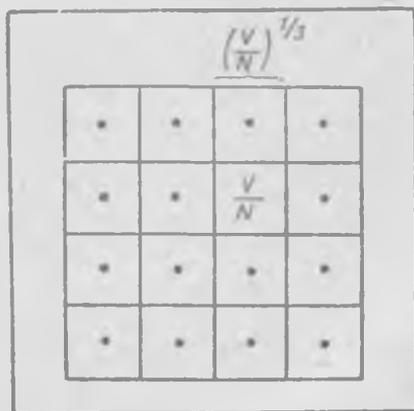


Рис. 3.3.

атомные молекулы, к ним относятся прежде всего молекулы инертных газов. В настоящее время известно 105 видов атомов различных химических элементов, в природе их встречается всего только 88, а остальные получены искусственным путем. Комбинации сравнительно небольшого числа атомов химических элементов образуют большое разнообразие веществ как природных, так и получаемых искусственно.

Строение молекул характеризуется средними расстояниями между центрами атомов в молекуле и углами, которые образуют прямые, проходящие через различные пары атомов. В качестве примера на рисунке 3.2 показана структура некоторых простейших молекул, установленная главным образом по их спектрам излучения. (На этом рисунке расстояния между атомами указаны в нанометрах:  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ .)

## § 27

### СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ В ОПИСАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Основная задача молекулярно-кинетической теории состоит в установлении количественных связей между макроскопическими свойствами физических систем (сжимаемостью, давлением, температурой и др.) и особенностями теплового движения образующих систему молекул.

Механическое описание отдельно взятого тела как целого сводится к установлению зависимости его движения от действия внешних сил. В молекулярной же физике рассматривают явления, связанные с движением и взаимодействием колоссального числа частиц. Так, при нормальных условиях в  $1 \text{ см}^3$  газа содержится приблизительно  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Каждая из них испытывает около миллиарда столкновений в секунду с другими молекулами. При столкновениях меняются скорости молекул (по величине и направлению), траектории молекул представляют собой сложные ломаные линии. Предугадать траектории и скорости всех отдельно взятых молекул практически невозможно, да в этом и нет необходимости. Дело в том, что свойства систем, обусловленные взаимодействием и движением огромного числа частиц, нельзя описать механически: в системах с большим числом частиц возникают новые качества и новые свойства, которые чужды механике. Так, например, движения одной молекулы в пространстве описываются полностью в терминах и понятиях механики. Но если взять систему из множества частиц, то она уже требует для своего описания таких понятий и представлений, как температура и уравнение состояния, которые бессмысленно относить к отдельно взятым молекулам.

Для решения задач молекулярной физики пользуются методами статистической физики. Статистическая физика оперирует средними значениями величин, характеризующих свойства отдельных молекул: средним размером молекул, средним расстоянием между ними и средней скоростью молекул.

В предыдущем параграфе отмечалось, что сложные молекулы имеют определенную структуру, форма многих молекул заведомо отличается от сферической. Для описания же усредненной картины столкновения частиц довольно сложные молекулы (такие, как молекулы бензола, гексана и др.) можно считать сферическими с диаметром  $d$ . Дело в том, что молекулы, начиная с двухатомных, имеют, кроме поступательного движения, еще и вращательное движение — вращение молекул вокруг осей, проходящих через центр их масс. Наличие вращений не позволяет молекулам определенным образом ориентироваться при соударениях: при соударениях реализуются самые различные ориентации одной молекулы по отношению к другой. Диаметры молекул — это средние расстояния, на которые они сближаются при соударениях.

Если известен объем системы  $V$  и число частиц в ней  $N$ , то легко найти среднее расстояние между ними. Отношение  $V/N$  определяет объем, приходящийся на одну частицу. Полагая, что элементарные объемы  $V/N$  являются кубиками, содержащими внутри по одной молекуле, найдем среднее расстояние между частицами:

$$\bar{l} = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (27.1)$$

Плоская модель, иллюстрирующая нахождение межмолекулярных расстояний по (27.1), изображена на рисунке 3.3. На этом рисунке большой квадрат символизирует объем  $V$ , маленькие квадратiki — элементарные объемы  $V/N$ . Легко видеть, что ребра элементарных кубиков (27.1) будут определять расстояния между молекулами, если последние располагаются в центрах кубиков.

Следует отметить, что величина (27.1) не определяет каких-либо действительных расстояний между любыми двумя фиксированными частицами. Так, если взять газ и разбить его объем на  $N$  элементарных объемов  $V/N$ , то многие элементарные объемы окажутся пустыми (в данный момент), в других объемах будет по две, три и более молекул. При этом картина заполнения элементарных объ-

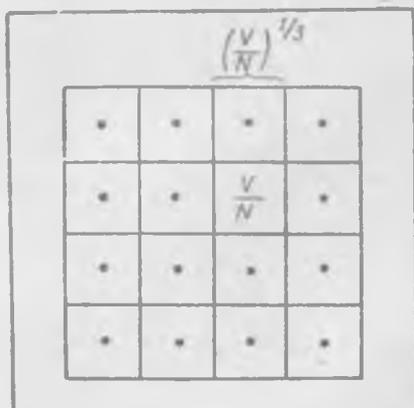


Рис. 3.3.

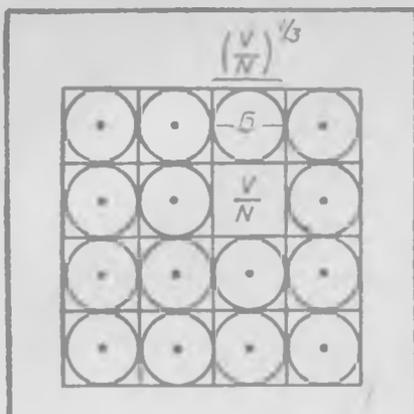


Рис. 3.4.

много больше таких же расстояний в жидкостях, именно поэтому газы намного легче сжать, чем жидкости. В первом приближении будем полагать (а это в действительности так и есть), что молекулы жидкостей столь тесно примыкают друг к другу, что свободные промежутки между ними пренебрежительно малы. Тогда при разбиении жидкости на  $N$  элементарных кубиков величиной  $V/N$  в каждом кубике будет находиться только одна молекула, и при этом ее диаметр будет примерно равен ребру кубика (27.1). Таким образом, по объему жидкостей можно судить о размерах молекул:

$$d = \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (27.2)$$

Рисунок 3.4 раскрывает содержание соотношения (27.2). Следует отметить, что, несмотря на грубое усреднение, картина, соответствующая рисунку 3.4, позволяет правильно оценить размеры молекул.

Плотность воды  $\rho$  при комнатной температуре близка к  $1 \text{ г/см}^3$ , соответственно при молярной массе воды  $\mu = 18 \text{ г/моль}$  ее молярный объем равен:  $V = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Так как моль вещества содержит  $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$  молекул, то согласно (27.2) диаметр молекул воды примерно равен:

$$d = \left( \frac{18}{6 \cdot 10^{23}} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

что близко к результатам других способов определения этой величины. Заметим, что молекулы обычных веществ (исключая полимеры) имеют размеры порядка  $10^{-8} \text{ см}$  и что при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое размеры молекул практически сохраняются.

Моль любого газа при нормальных условиях ( $p = 101325 \text{ Па}$ ,

емов с течением времени будет меняться. Тем не менее величина (27.1) будет являться некоторой усредненной характеристикой распределения молекул в пространстве. Можно ставить более сложную задачу — отыскание возможного числа пустых элементарных объемов или заселенных по две или три молекулы. Такая задача позднее будет также рассмотрена (§ 39).

Из сопоставления свойств газов и жидкостей легко сделать заключение, что средние межмолекулярные расстояния в газах на-

$T_0 = 273,15 \text{ K}$ ) занимает объем  $V_0 = 22\,414 \text{ см}^3$ . При таких условиях среднее расстояние между молекулами согласно (27.1)  $l \approx \left(\frac{22400}{6 \cdot 10^{23}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . Полученные результаты позволяют заключить, что средние расстояния между молекулами в газах значительно превышают размеры молекул.

Выше отмечалась сложность детальной картины теплового движения. Скорости молекул могут резко различаться как по величине, так и по направлению, при этом распределение фиксированных молекул по скоростям с течением времени из-за столкновений меняется. Можно ввести среднюю скорость теплового движения молекул, которая в равновесных условиях остается неизменной.

Если известны скорости всех молекул в данный момент времени, то среднее арифметическое значение скорости или просто средняя скорость  $c_a = (v_1 + v_2 + \dots + v_N)/N$ , или

$$c_a = \frac{1}{N} \sum_i v_i, \quad (27.3)$$

где  $v_i$  — скорость молекулы с порядковым номером  $i$ .

Кроме средней скорости, для характеристики теплового движения вводят еще среднюю квадратичную скорость молекул, квадрат которой согласно определению равен:

$$c^2 = (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2)/N,$$

или

$$c^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2. \quad (27.4)$$

Для выяснения смысла соотношения (27.4) найдем энергию поступательного движения всех молекул. Искомая величина определяется как сумма кинетических энергий отдельных молекул системы:

$$W_k = \frac{m}{2} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2),$$

где  $m$  — масса одной молекулы,

или

$$W_k = \frac{m}{2} \sum_i v_i^2. \quad (27.5)$$

Используя (27.4), перепишем (27.5) в виде

$$W_k = N \frac{mc^2}{2}. \quad (27.6)$$

Таким образом, суммарная энергия поступательного движения всех молекул выражается через среднюю квадратичную скорость их теплового движения. Из (27.6) следует также, что

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{W_k}{N}, \quad (27.7)$$

т. е. средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы  $W_k/N$  определяется через среднюю квадратичную скорость молекул.

Для более детального усредненного описания теплового движения ансамбля частиц рассматривают три составляющие скорости каждой молекулы по трем взаимно перпендикулярным осям  $x, y, z$ . Тогда для молекулы с порядковым номером  $i$  можно записать:

$$v^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2, \quad (27.8)$$

где  $v_x, v_y, v_z$  — составляющие скорости выбранной молекулы. Используя (27.8), перепишем (27.4):

$$c^2 = \frac{(v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2) + (v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2) + \dots + (v_{Nx}^2 + v_{Ny}^2 + v_{Nz}^2)}{N}$$

Это выражение представляет собой сумму вида:

$$c^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2 + \frac{1}{N} \sum_i v_{iy}^2 + \frac{1}{N} \sum_i v_{iz}^2. \quad (27.9)$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned} c_x^2 &= \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2, \\ c_y^2 &= \frac{1}{N} \sum_i v_{iy}^2, \\ c_z^2 &= \frac{1}{N} \sum_i v_{iz}^2. \end{aligned} \quad (27.10)$$

Величины  $c_x, c_y, c_z$  являются средними квадратичными скоростями движения молекул по осям  $x, y, z$ . Таким образом,

$$c^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2. \quad (27.11)$$

Отметим, что в правой части (27.11) стоят величины, которые не являются компонентами каких-либо скоростей, они характеризуют усредненное движение молекул по осям  $x, y, z$ . Для теплового движения нет преимущественных направлений, поэтому средние квадратичные скорости движения молекул по любой из осей будут одинаковыми. Соответственно (27.11) можно представить в форме

$$c^2 = 3c_x^2 = 3c_y^2 = 3c_z^2. \quad (27.12)$$

Полученные результаты позволяют доказать возможность представления сложного теплового движения упорядоченным, что упрощает рассмотрение многих конкретных задач молекулярной физики. Из (27.12) и (27.6) легко получить:

$$N \frac{mc_x^2}{2} = \frac{N}{3} \frac{mc^2}{2}. \quad (27.13)$$

Левая часть (27.13) характеризует тепловое движение относительно одной из осей прямоугольной системы координат. Согласно последнему выражению сложное тепловое движение молекул в условиях равновесия можно рассматривать как упорядоченное, при этом молекулам приписывается одна и та же скорость, равная средней квадратичной скорости, и все они движутся по трем взаимно перпендикулярным осям так, что по одной из осей (в обоих направлениях) движется третья часть всех частиц.

Как показывает исследование диффузии и броуновского движения, средние скорости движения молекул зависят от температуры. Раскрытие этой зависимости возможно только с использованием более сложных методов статистической физики.

## § 28

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

В практике очень часто приходится встречаться с так называемыми случайными событиями, которые при данных условиях могут произойти, а могут и не произойти. Понятие о случайности события равнозначно представлению о его возможности.

Для примера рассмотрим результаты бросаний игральной кости — кубика с номерованными гранями 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — на горизонтальную поверхность. Под событием здесь следует понимать появление сверху той или иной номерованной грани. Ход события от начала броска до выпадания определенной грани вполне определен: он обусловлен положением граней при броске, направлением начального импульса и др. Но так как эти величины могут быть различными и неконтролируемыми в эксперименте, то заранее нельзя предсказать результаты бросаний (появлений той или иной грани сверху). В то же время, если произвести большое число бросаний, окажется, что примерно  $\frac{1}{6}$  всех бросаний приведет к появлению сверху одной из шести граней. И чем больше бросаний  $Z$ , тем число выпаданий любой фиксированной грани будет ближе к  $n = \frac{Z}{6}$ .

Частота появления тех или иных случайных событий характеризуется их вероятностью: *вероятность ожидаемого события  $W$  определяется пределом отношения числа появлений этого события  $n$  к общему числу всех событий  $Z$ , когда последнее неограниченно возрастает:*

$$W = \lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{n}{Z}. \quad (28.1)$$

В приведенном выше примере вероятность (возможность) появления любой из шести граней сверху равна  $\frac{1}{6}$ .

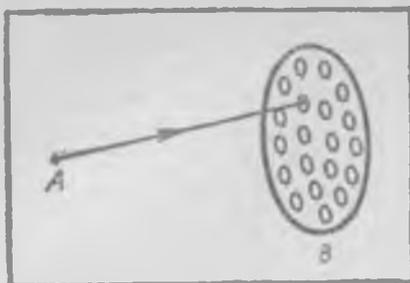


Рис. 3.5.

Рассмотрим другой пример. Пусть из точки  $A$  обстреливают диск  $B$  с отверстиями (рис. 3.5), при этом каждая из пуль попадает в диск, но из-за различия в начальных условиях (возможны различные начальные скорости пуль) нельзя предугадать в каждом из отдельных опытов, произойдет ли попадание в одно из отверстий диска. Вероятность же попаданий в отверстия согласно (28.1) будет

вполне определенной (в рассматриваемом примере  $n$  — число попаданий в отверстия) и равна отношению площади всех отверстий к площади диска:

$$W = F_{\text{отв}}/F.$$

В обоих приведенных примерах вероятность рассмотренных событий определяется и без проведения большого числа опытов. В самом деле, в случае бросания кубика можно утверждать, что нет каких-либо преимуществ в выпадании любой из граней, поэтому вероятность появления сверху каждой из шести граней равна  $1/6$ . Во втором случае можно утверждать, что нет каких-либо преимуществ в попадании пули в то или иное место диска. Все части диска для пули одинаково доступны, именно поэтому вероятность попадания пули в отверстия определяется отношением указанных выше площадей.

Таким образом, могут быть ситуации, когда для установления вероятности тех или иных событий достаточным оказывается анализ некоторых их особенностей. Приведем еще пример (очень важный для теории газообразного состояния вещества). Пусть в достаточно большом сосуде объемом  $V$  движется одна молекула и необходимо определить вероятность ее попадания в объем  $v$ , который является частью объема  $V$ . Если мы весь объем разделим на  $y = V/v$  равных частей, то через любые достаточно большие промежутки времени (через промежутки времени, достаточные для нескольких отражений молекулы от стенок сосуда) молекула может оказаться с одинаковой вероятностью в любой из  $y$  ячеек, так как нет преимуществ ее попадания в какую-либо часть объема  $V$ . На основании изложенного можно утверждать, что вероятность нахождения молекулы в выбранной части объема равна отношению  $W = v/V$ .

Из определения вероятности (28.1) следует, что  $0 \leq W \leq 1$ , так как  $0 \leq n \leq Z$ . Таким образом, вероятность есть безразмерная величина, она не бывает отрицательной и не может быть больше единицы. Если  $W = 1$ , то это значит, что любое событие дает ожидаемый результат (достоверное событие). Если  $W = 0$ , то ожидаемое событие не реализуется. Если вероятность интересующего нас собы-

тия  $W$ , то при осуществлении  $Z$  событий число ожидаемых событий может составить  $ZW$ . При этом число фиксируемых ожидаемых событий окажется тем ближе к  $ZW$ , чем больше значение  $Z$ . Так, в примере с кубиком при  $Z$  бросаниях  $ZW$  есть ожидаемое число появлений одной из шести граней. В примере с диском при  $Z$  выстрелах  $ZW$  даст ожидаемое число попаданий в отверстие. В последнем примере  $Z$  имеет смысл числа фиксации молекулы в различных частях объема сосуда, при этом  $ZW$  даст возможное число фиксации молекулы в выбранной части объема сосуда.

Пусть случайные события не могут происходить одновременно (несовместимые события). Тогда *вероятность появления одного из двух несовместимых событий (A или B) равна сумме вероятностей каждого из этих событий* (закон сложения вероятностей):

$$W(A+B) = W(A) + W(B). \quad (28.2)$$

Так, при метании игральной кости вероятность выпадания метки 1 или метки 2 равна сумме вероятностей выпадания каждой из них:  $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$ . Закон сложения вероятностей распространяется на любое число несовместимых событий. В общем случае вероятность появления одного из  $X$  несовместимых событий равна:

$$W(1+2+3+\dots+X) = \sum_{i=1}^X W_i. \quad (28.3)$$

Последнее выражение можно проиллюстрировать при помощи устройства, называемого доской Гальтона (рис. 3.6). Устройство состоит из двух плоских прозрачных стенок из плексигласа, между которыми в их верхней части находится большое число шпильек (гвоздей). В нижней части доски Гальтона расположено определенное число одинаковых вертикальных камер, открытых сверху. Если в устройство через отверстие  $A$  бросить дробинку, то из-за столкновений ее со шпильками, носящих случайный характер, нельзя предсказать, в какую камеру она попадет. Если последовательно бросить большое число дробинок, то их распределение по камерам будет подчинено определенной закономерности: дробинок будет больше в тех камерах, которые ближе к середине прибора (вероятность попадания в эти камеры больше). Если  $Z$  — число всех дробинок, то  $Z = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ , где  $n_1$  — число дробинок в первой камере (например, в первой

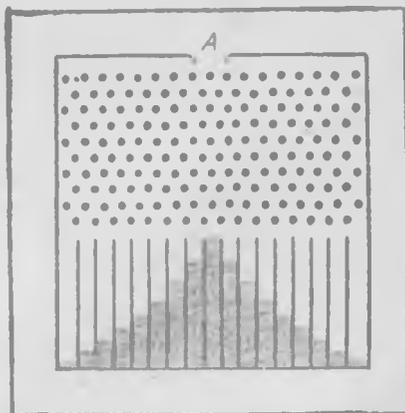


Рис. 3.6.

камере слева),  $n_2$  — во второй и т. д. до камеры  $k$ . Деля на  $Z$  это выражение, получим:

$$\frac{n_1}{Z} + \frac{n_2}{Z} + \dots + \frac{n_k}{Z} = 1. \quad (28.4)$$

При большом числе  $Z$  отношение  $n_1/Z$  согласно (28.1) достаточно точно определяет вероятность попадания дробинок в первую камеру,  $n_2/Z$  — во вторую и т. д. Соотношением (28.4) описывается полная система случайных событий, приводящих к определенному распределению дробинок по камерам.

Среди случайных событий особое место занимают статистически независимые события. В природе явления взаимосвязаны, но часто связи между событиями столь отдалены и ослаблены, что наступление одного явления оказывается практически независимым от наступления или ненаступления другого.

Статистически независимые события могут совпадать по времени. Сложное событие — это такое, которое обусловлено проявлением нескольких простых (статистически независимых) событий. Вероятность сложного события равна произведению вероятностей независимых событий, через которые оно реализуется (закон умножения вероятностей). Например, для сложного события, обусловленного совпадением двух простых событий  $A$  и  $B$ , справедливо

$$W(A, B) = W(A) \cdot W(B). \quad (28.5)$$

Так, при метании двух игральных костей с мечеными гранями вероятность выпадения, например, грани с номером  $1$  для каждого из кубиков равна  $1/6$ . Вероятность же одновременного появления этой грани на обоих кубиках равна  $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$ . Если следить за одновременным выпадением граней с разными номерами на двух кубиках, например граней  $1$  и  $2$ , и при этом условиться о том, что безразлично, на каком из кубиков появится один из двух номеров, то вероятность такого рода ожидаемых событий будет в два раза больше вероятности появления граней с одинаковыми номерами, в чем легко могут убедиться сами читатели, если правильно используют соотношение (28.5).

Для иллюстрации (28.5) рассмотрим вероятность одновременного пребывания двух молекул  $a$  и  $b$  в элементе объема  $v$ , являющемся частью объема газа  $V$ . Вероятности простых событий, через которые реализуется анализируемое сложное событие, одинаковы и равны:  $W(b) = v/V$ ,  $W(a) = v/V$ . Искомая вероятность определится произведением:

$$W(a, b) = W(a) \cdot W(b) = \left(\frac{v}{V}\right)^2.$$

В термодинамических системах всегда имеется большое число молекул (порядка  $10^{20}$  и более), координаты и скорости которых ме-

няются вследствие многочисленных неконтролируемых взаимодействий (столкновений) частиц. Соответственно в любой фиксированный момент времени значение скорости отдельно взятой частицы будет случайной величиной. Задача статистической физики заключается в раскрытии статистических закономерностей, характеризующих совокупность случайных значений молекулярных параметров (микроскопическое состояние системы), и в установлении связи между микросостояниями системы и ее макроскопическим состоянием.

## § 29

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО ЭНЕРГИЯМ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА)

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  одинаковых частиц и находящуюся в термодинамическом равновесии. Вследствие теплового движения и межмолекулярных взаимодействий энергия каждой из частиц (при неизменной общей энергии системы) с течением времени меняется, отдельные же акты изменения энергии молекул — случайные события. Для описания свойств системы предполагается, что энергия каждой из частиц через случайные взаимодействия может изменяться от 0 до  $\infty$ .

Для описания распределения частиц по энергиям рассмотрим ось координат, на которой будем откладывать значения энергии частиц, и разобьем ее на интервалы  $\Delta \epsilon$  (рис. 3.7). Точки этой оси соответствуют различным возможным значениям энергии молекул. В пределах каждого интервала энергия меняется от  $\epsilon$  до  $\epsilon + \Delta \epsilon$ . Мысленно зафиксируем для данного момента времени распределение всех  $N$  частиц по энергиям. Фиксированное состояние системы будет характеризоваться определенным расположением  $N$  точек на оси энергий. Пусть эти точки чем-либо выделяются, например свечением. Тогда совокупностью темных точек, а их будет большинство, на оси энергии определятся только возможные, но не реализовавшиеся энергетические состояния молекул. Вслед за фиксированным моментом времени энергия молекул из-за случайных взаимодействий будет меняться: число изображающих точек останется то же, но их положения на оси изменятся. В таком мысленном эксперименте изображающие точки скачками и очень часто будут менять свое

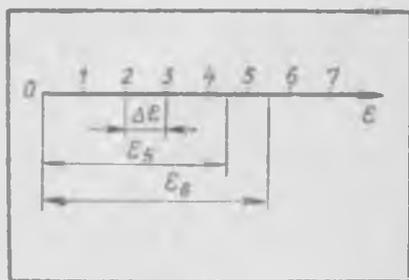


Рис. 3.7.

место на оси энергии. Фиксируя их через определенные промежутки времени, наблюдатель пришел бы к следующему заключению: при термодинамическом равновесии число изображающих точек на каждом из выделенных участков энергии остается с достаточной точностью одинаковым. Числа же заполнений энергетических интервалов зависят от их положения на выбранной оси.

Пусть все выделенные энергетические интервалы пронумерованы. Тогда на  $i$ -й интервал с энергией от  $\epsilon_i$  до  $\epsilon_i + \Delta\epsilon$  придется среднее число частиц  $\Delta N_i$ . Число частиц системы  $N$  и их общая (внутренняя) энергия  $U$  определяются суммированием по всем энергетическим интервалам:

$$\begin{aligned} \text{а) } N &= \sum_i \Delta N_i, \\ \text{б) } U &= \sum_i \epsilon_i \Delta N_i. \end{aligned} \quad (29.1)$$

Отношение  $\Delta N_i/N$  есть вероятностная характеристика  $i$ -го интервала энергии. Естественно предположить, что при данной температуре вероятность  $\Delta N_i/N$  есть функция энергии молекул (зависит от положения интервала  $\Delta\epsilon$  на оси энергии). В общем случае указанная вероятность зависит также от температуры. Отыскание зависимости  $\Delta N_i/N = f(\epsilon_i, T)$  является одной из основных задач статистической физики.

Функция  $\Delta N_i/N = f(\epsilon_i, T)$  называется функцией распределения частиц по энергиям. Методами статистической физики с введением определенных предположений найдено:

$$\Delta N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (29.2)$$

где  $A$  — постоянная величина,  $k = R/N_0$  — постоянная Больцмана ( $R$  — универсальная газовая постоянная,  $N_0$  — число Авогадро),  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Согласно (29.2) для любой системы, находящейся в равновесии и подчиняющейся законам классической статистики, число молекул, обладающих энергией  $\epsilon + \Delta\epsilon$ , пропорционально экспоненциальному множителю  $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ .

Просуммировав правую и левую части равенства (29.2) по всем энергетическим интервалам, найдем:  $A = N / \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ , что позволяет переписать выражение (29.2) в ином виде:

$$\frac{\Delta N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}. \quad (29.3)$$

Величина  $\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$  называется статистической суммой. Как (29.2), так и (29.3) имеют фундаментальное значение для решения ряда физических задач методами статистической физики. Если выражением (29.2) определяются заполнения молекулами энергетических интервалов в условиях термодинамического равновесия системы при данной температуре, то (29.3) дает нам сведения о вероятности таких заполнений. Оба соотношения носят название формул Больцмана.

Разделим (29.3) на  $\Delta\epsilon/kT$ :

$$\frac{\Delta N_i}{N \cdot \frac{\Delta\epsilon}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon}{kT} \frac{\Delta\epsilon}{kT}}}, \quad (29.4)$$

Если  $\Delta\epsilon$  есть выбранный интервал энергии, то  $\frac{\Delta\epsilon}{kT}$  — интервал энергии в единицах  $kT$ , т. е. безразмерный интервал энергии. Как указывалось выше,  $\Delta N_i/N$  есть вероятность, величину же  $\Delta N_i/N \frac{\Delta\epsilon}{kT}$  следует трактовать как плотность вероятности — вероятность попадания молекул в единичный безразмерный энергетический интервал  $(\epsilon_i/kT, \frac{\epsilon_i}{kT} + 1)$ . Перейдя к пределу  $\frac{\Delta\epsilon}{kT} \rightarrow d\frac{\epsilon}{kT}$  (при  $T = \text{const}$ ), получим:

$$dN/N d\frac{\epsilon}{kT} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\frac{\epsilon}{kT}.$$

Интеграл, входящий в последнее выражение, равен единице, поэтому

$$W = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (29.5)$$

где  $W$  — обозначение плотности вероятности  $\frac{dN}{Nd \frac{\epsilon}{kT}}$ .

В общем случае энергия частицы  $\epsilon$  может иметь ряд слагаемых, при  $z$  слагаемых  $\epsilon = \sum_{j=1}^z \epsilon_j$ .

Соответственно (29.5) принимает вид

$$W = e^{-\frac{\sum \epsilon_j}{kT}},$$

или

$$W = e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \cdot \dots \cdot e^{-\frac{\epsilon_z}{kT}}. \quad (29.6)$$

Таким образом, вероятность распределения частиц по их полной энергии определяется произведением величин  $W_x = e^{-\frac{\epsilon_x}{kT}}$ , каждое из которых согласно закону умножения вероятностей следует трактовать как вероятность распределения по одной из слагаемых энергии ( $x=1, 2, \dots, z$ ). Вывод можно сформулировать так: *при термодинамическом равновесии распределения частиц по слагаемым энергии являются статистически независимыми и выражаются формулами Больцмана.*

На основе сделанного вывода можно расчленить сложную картину движения и взаимодействия молекул и рассматривать ее по частям, выделяя отдельные составляющие энергии. Так, при наличии гравитационного поля можно рассматривать распределение частиц в этом поле независимо от их распределения по кинетической энергии. Точно так же можно независимо исследовать вращательное движение сложных молекул и колебательное движение их атомов.

Формула Больцмана (29.2) является основой так называемой классической статистической физики, в которой считается, что энергия частиц может принимать непрерывный ряд значений. Оказывается, что поступательное движение молекул газов и жидкостей, за исключением молекул жидкого гелия, достаточно точно описывается классической статистикой вплоть до температур, близких к 1 К. Некоторые свойства твердых тел при достаточно высоких температурах также поддаются анализу с помощью формул Больцмана. Классические распределения являются частными случаями более общих квантовых статистических закономерностей. Применимость формул Больцмана в такой же мере ограничена квантовыми явлениями, как и применимость классической механики к явлениям микромира.

В основе больцмановской статистики лежит предположение о том, что изменение энергии молекулы является случайным событием и что попадание молекулы в тот или иной энергетический интервал не зависит от заполнения интервала другими частицами. Соответственно формулы Больцмана можно применять только к решению таких задач, для которых выполняется указанное условие.

В заключение используем выражение (29.5) для определения числа молекул, которые могут обладать энергией, равной или большей  $\epsilon/kT$ . Для этого необходимо определить интеграл:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{\epsilon/kT}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d \frac{\epsilon}{kT}.$$

Интегрирование приводит к соотношению

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}. \quad (29.7)$$

Таким образом, по плотности вероятности можно определить число молекул с энергиями  $\geq \epsilon$ , что важно для ряда приложений.

## § 30

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО КОМПОНЕНТАМ СКОРОСТЕЙ ИХ ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА)

Кинетическая энергия поступательного движения любой молекулы представляется тремя слагаемыми, соответствующими ее движениям относительно трех осей координат:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}.$$

Это позволяет согласно (29.6) вводить распределения, характеризующие движение молекул по любой из осей  $x$ ,  $y$  или  $z$ .

Рассмотрим распределение по оси  $x$ , для этого зафиксируем векторы скоростей молекул в данный момент времени и сведем их начала в точку  $A$  (рис. 3.8). Вокруг этой точки образуется пространственный «еж скоростей», «иглы» которого (векторы скоростей) могут быть как малыми, так и чрезвычайно большими. Молекулы движутся хаотично, для их движения все направления равновероятны. Именно поэтому «еж скоростей» должен обладать сферической симметрией, которая заключается в следующем. Если вокруг точки выделить шаровой слой произвольного радиуса  $v$  и толщиной  $\Delta v$  (его объем  $4\pi v^2 \Delta v$ ), то часть векторов скоростей будет оканчиваться в этом шаровом слое, при этом в любом месте этого слоя на единицу его объема будет приходиться примерно одинаковое число концов векторов скоростей.

Спроецируем концы векторов скоростей, сведенных началами в одну точку (рис. 3.8), на ось  $x$ . Если молекул  $N$ , то и проекций векторов  $v_x$  будет также  $N$  (на рисунке 3.8 отмечены проекции только двух молекул 1 и 2). Совокупность полученных таким образом точек на оси  $x$  ( $v_x$ ) будет характеризовать распределение молекул по компонентам скоростей их теплового движения вдоль оси  $x$ .

Выделим на оси  $v_x$  интервал от  $v_x$  до  $v_x + \Delta v_x$ . На этот интервал скоростей приходится некоторое число молекул  $\Delta N$ . Отношение  $\Delta N/N$  есть вероятность нахождения молекул в выделенном интервале скоростей. Согласно (29.3) при замене  $\epsilon_i$  на  $mv_x^2/2$  можно записать:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\sum \epsilon^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}. \quad (30.1)$$

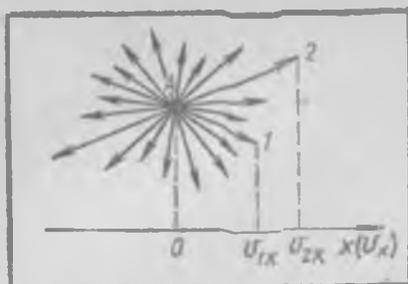


Рис. 3.8.

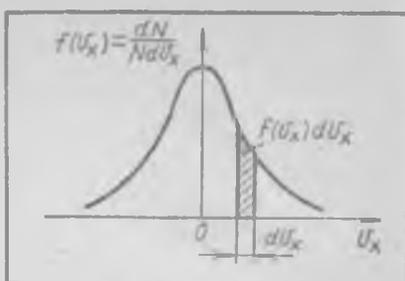


Рис. 3.9.

Разделив правую и левую части (30.1) на  $\Delta v_x$  и перейдя к пределу, получим:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}$$

Интеграл вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

В нашем случае  $a = \frac{m}{2kT}$ , поэтому

$$f(v_x) = \frac{dN}{N dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (30.2)$$

Это выражение — искомое распределение по скоростям (распределение Максвелла). Функция  $dN/N dv_x$  при данной температуре зависит только от скорости молекул и выражает собой вероятность нахождения молекул в единичном интервале скорости от  $v_x$  до  $v_x+1$  (плотность вероятности). Для других компонент скоростей молекул получаются выражения, аналогичные (30.2) (с заменой индекса  $x$  на  $y$  или  $z$ ).

Зависимость  $f(v_x)$  представлена графически на рисунке 3.9. Значения  $v_x$  могут быть как положительными, так и отрицательными. Вероятности же обнаружения очень больших скоростей для обоих направлений очень малы (график функции  $f(v_x)$  быстро спадает при удалении от начала координат).

Произведение  $f(v_x) dv_x$ , равное  $\frac{dN}{N}$  (вероятности нахождения молекул в интервале скоростей от  $v_x$  до  $v_x+dv_x$ ), графически изображается площадью элементарной фигуры, имеющей основание  $dv_x$  и ограниченной сверху графиком функции  $f(v_x)$  (рис. 3.9).

## Интеграл

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} f(v_x) dv_x$$

даст относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей от  $v_{1x}$  до  $v_{2x}$ . Интеграл такого же вида, взятый от  $-\infty$  до  $+\infty$ , равен, очевидно, единице:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1. \quad (30.3)$$

(Вероятность нахождения молекул в интервале скоростей от  $-\infty$  до  $+\infty$  равна единице.)

Повышение температуры системы приводит к снижению максимума функции (30.2), график зависимости  $f(v_x)$  деформируется за счет увеличения числа молекул с большими скоростями, но при этом площадь, ограничиваемая кривой (30.2), сохраняется.

Зная распределение по скоростям (30.2), можно найти среднее значение скорости  $v_x$ , а также любой величины, являющейся функцией скорости  $v_x$ , например  $v_x^2$ .

Найдем среднее значение квадратов компонент скоростей по заданной оси, например оси  $x$  (среднюю квадратичную скорость теплового движения молекул по заданной оси):  $c_x^2 = \overline{v_x^2}$ . Согласно (27.10)

$$c_x^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2. \quad (30.4)$$

Разобьем ось  $v_x$  на малые интервалы  $dv_x$ . На каждый такой интервал придется число частиц  $dN$ . Произведение  $v_x^2 dN$  определит сумму квадратов компонент скоростей молекул по оси  $x$  для фиксированного их количества  $dN$ . (Для этих молекул компоненты скоростей лежат в интервале от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ .) Интеграл  $\int v_x^2 dN$  дает сумму квадратов компонент скоростей всех молекул; при делении на  $N$  получим другое выражение для (30.4):

$$c_x^2 = \frac{1}{N} \int v_x^2 dN. \quad (30.5)$$

Используя (30.2), получим:

$$c_x^2 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (30.6)$$

Значение интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi \cdot 2k^3 T^3}{m^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Следовательно,

$$c_x^2 = \frac{kT}{m}. \quad (30.7)$$

Обратив внимание на рисунок 3.9, легко заметить его симметрию: вероятность обнаружения положительных и отрицательных компонент скоростей молекул ( $\pm v_x$ ) равнозначных интервалов одинакова. Это означает, что относительно какой-либо оси (например,  $x$ ) половина частиц движется в положительном направлении ( $v_x$  положительные), другая же половина — в отрицательном направлении. Именно поэтому средняя скорость частиц относительно любой оси (с учетом движения как в одну, так и в другую сторону) всегда равна нулю (для теплового движения все направления равновероятны).

Найдем среднее значение компонент скоростей молекул по заданному направлению (среднюю арифметическую скорость по заданному направлению). В качестве заданного направления выберем положительное направление оси  $x$ . Учитывая, что в рассматриваемом случае  $v_x > 0$ , на основе соотношения (27.3), записанного в интегральной форме, найдем:

$$c_{ax} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v_x dN. \quad (30.8)$$

На основе (30.2) получим:

$$c_{ax} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (30.9)$$

Интеграл  $\int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m}$ , следовательно,

$$c_{ax} = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (30.10)$$

## § 31

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ ИХ ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА)

Для вывода распределения молекул по скоростям удобно воспользоваться следующим приемом: скорости молекул изображать векторами с общим для всех началом в центре декартовой системы координат  $v_x, v_y, v_z$ . Такая система координат изображена на рисунке 3.10. В этой системе величина и направление вектора

скорости определяются положением точки, в которой вектор кончается. Модуль скорости

$$|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

или

$$|v|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (31.1)$$

Системой координат  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  выделяется так называемое пространство скоростей, элемент объема которого равен:

$$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z.$$

Произведение трех функций вида (30.2)

$$f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

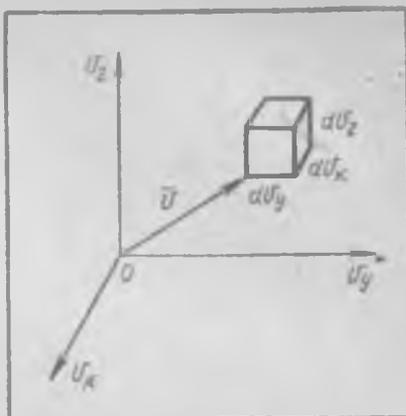


Рис. 3.10.

определяет вероятность попадания молекул в единичный объем пространства скоростей:

$$f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}. \quad (31.2)$$

Так как эта функция зависит только от модулей скоростей, то для определения ее правой части можно поступить следующим образом. Вокруг начала координат в пространстве скоростей выделим две сферы радиусами  $v$  и  $v+dv$ . Объем шарового слоя между указанными сферами равен  $4\pi v^2 dv$ . В выделенном шаровом слое окончится некоторое определенное число векторов скоростей молекул. Обозначив это число через  $dN$ , введем отношение

$$\frac{dN}{N \cdot 4\pi v^2 dv},$$

которое, как и (31.2), определяет вероятность попадания молекул в единичный объем пространства скоростей. Приравнявая правую часть (31.2) полученному отношению и учитывая (31.1), найдем:

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv} = \frac{4}{V\pi} \frac{v^2}{\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (31.3)$$

Уравнение (31.3) было впервые получено Дж. К. Максвеллом и имеет фундаментальное значение в молекулярной теории газообразного и жидкого состояний вещества. Функция (31.3) определяет вероятность нахождения молекул в единичном интервале скоростей (от  $v$  до  $v+1$ ).

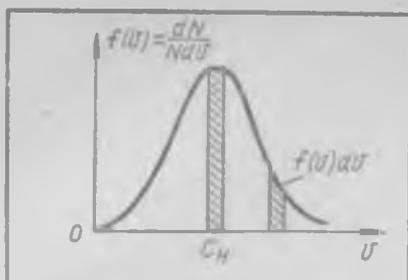


Рис. 3.11.

Как и следовало ожидать, функция (31.3) стремится к нулю при  $v \rightarrow 0$  и при  $v \rightarrow \infty$ , т. е. вероятность обнаружения покоящихся молекул и молекул, движущихся с очень большой скоростью, близка к нулю. Из графика 3.11 видно, что существует такая скорость, которой отвечает максимум функции распределения. Эту скорость называют наиболее вероятной и обозначают  $c_n$ . Исследуя функцию (31.3) на экстремум, легко найти, что

$$c_n = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (31.4)$$

с учетом (31.4) функцию (31.3) можно представить в ином виде:

$$\frac{dN}{N dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{c_n^3} e^{-\left(\frac{v}{c_n}\right)^2}. \quad (31.5)$$

Пользуясь кривой распределения Максвелла (рис. 3.11), можно графически определить относительное число молекул  $\frac{dN}{N} = f(v)dv$ , обладающих скоростями, лежащими в заданном интервале от  $v$  до  $v+dv$ . На рисунке 3.11 изображены два таких интервала с одинаковыми основаниями, но взятые в различных местах оси скоростей (один из них включает наиболее вероятную скорость). Из сравнения заштрихованных элементарных площадей видно, что вероятность обнаружения молекул в интервале скоростей максимальна, когда этот интервал включает наиболее вероятную скорость.

Часто встречающееся утверждение о том, что «наиболее вероятная скорость — это та скорость, которой обладает большая доля молекул», ошибочно. Действительно,  $\frac{dN}{N} = f(v) dv$ , и при  $dv \rightarrow 0$  всегда  $\frac{dN}{N} \rightarrow 0$ . Таким образом, вероятность обнаружения молекул с точно заданной скоростью ( $dv=0$ , в том числе и наиболее вероятной) заведомо равна нулю.

Согласно (31.3)

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (31.6)$$

Геометрически интеграл (31.6) изображается площадью, ограниченной графиком функции распределения Максвелла (31.3) (рис. 3.11). Соответственно вероятность обнаружения молекулы в интервале скоростей от 0 до  $\infty$  равна единице. Из (31.4) и (31.6) следует, что при повышении температуры максимум функции распределения Максвелла должен сдвигаться в сторону больших скоростей, высота же максимума при этом уменьшается (рис. 3.12).

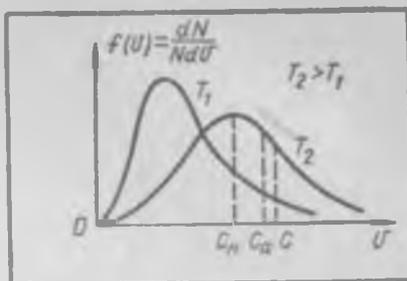


Рис. 3.12.

Зная распределение (31.3), можно найти среднее значение скоростей теплового движения молекул (среднюю арифметическую скорость) и среднее значение квадрата скорости.

Средняя скорость теплового движения молекул согласно (27.3) равна:

$$c_a = \frac{1}{N} \sum_i v_i. \quad (31.7)$$

Повторяя рассуждения, аналогичные тем, которые использовались для получения (30.5), получим:

$$c_a = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN. \quad (31.8)$$

Подставив  $dN$  из (31.3), получим:

$$c_a = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Интеграл  $\int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}$ , следовательно,

$$c_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (31.9)$$

Для средней квадратичной скорости  $c^2 = \frac{1}{N} \int v^2 dN$ .

Подставив  $dN$  из (31.3), найдем:

$$c^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Определенный интеграл в этом выражении равен  $\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{m}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}$ , следовательно,

$$c^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (31.10)$$

Из (31.10), (31.9) и (31.4) следует, что

$$c:c_a:c_n = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2} \approx 1,2:1,1:1. \quad (31.11)$$

Таким образом,  $c > c_a > c_n$ . При этом средняя квадратичная скорость на 9% больше средней арифметической и на 22% больше наиболее вероятной скорости.

Ранее (§ 30) были получены значения средней квадратичной и средней арифметической скоростей теплового движения молекул в заданном направлении (вдоль оси  $x$ ). Сравнивая (30.7) с (31.10) и (30.10) с (31.9), получим:

$$\begin{aligned} \text{а) } c &= \sqrt{3} c_x, \\ \text{б) } c_a &= 4c_{ax}. \end{aligned} \quad (31.12)$$

Напомним, что полученное из распределения Максвелла следствие (31.12, а) совпадает с тем, которое было получено ранее из определения средних величин.

Чрезвычайно важным следствием молекулярно-кинетической теории является установление связи между температурой и средней энергией поступательного движения молекул. Так, из (31.10) следует, что

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (31.13)$$

Согласно (31.13) значение средней кинетической энергии поступательного движения молекул отличается от значения термодинамической температуры только на множитель  $3/2 k$ . Таким образом, *термодинамическая температура — это величина, пропорциональная средней энергии теплового движения молекул.*

Утверждение «тела  $A$  и  $B$  имеют одинаковую температуру» означает, что средние энергии теплового движения молекул тел  $A$  и  $B$  одинаковы. Утверждение «тело  $A$  более нагрето, чем тело  $B$ » означает, что молекулы тела  $A$  имеют в среднем большую энергию теплового движения, чем молекулы тела  $B$ .

## § 32

### ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

Выпишем выражения (§ 31) для наиболее вероятной, средней арифметической и средней квадратичной скоростей теплового движения молекул:

$$\begin{aligned} \text{а) } c_n &= \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \\ \text{б) } c_a &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \\ \text{в) } c &= \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \end{aligned} \quad (32.1)$$

Умножив числитель и знаменатель подкоренных выражений на число Авогадро  $N_0$  ( $kN_0=R$ ,  $mN_0=\mu$ ), получим формулы, удобные для расчетных целей:

$$\begin{aligned} \text{а) } c_n &= \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \\ \text{б) } c_a &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \\ \text{в) } c &= \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \end{aligned} \quad (32.2)$$

Из приведенных соотношений видно, что при одной и той же температуре характерные скорости молекул различных газов находятся в обратной зависимости от  $\sqrt{\mu}$ : при  $T=\text{const}$  отношение скоростей  $c_1/c_2=\sqrt{\mu_2/\mu_1}$ , где  $c_1$  и  $c_2$ — любые из скоростей (32.2) для двух газов, молярные массы которых  $\mu_1$  и  $\mu_2$ .

Сравним скорости теплового движения молекул кислорода и водорода при комнатной температуре ( $T \approx 300$  К). Для кислорода ( $\mu_r=32$ ) средняя арифметическая скорость

$$c_a = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{3,14 \cdot 0,032}} \approx 500 \text{ (м/с)}.$$

Таким образом, молекула кислорода при комнатной температуре в среднем за 1 с проходит путь около 0,5 км. Из-за частых межмолекулярных соударений этот путь представляет собой ломаную линию, состоящую из чрезвычайно большого числа прямолинейных отрезков.

Молекулы водорода ( $\mu_r=2$ ) имеют массу, в 16 раз меньшую, чем молекулы кислорода ( $\mu_2/\mu_1=32/2=16$ ), вследствие чего средняя скорость молекул водорода при той же температуре будет в 4 раза больше скорости молекул кислорода и при комнатной температуре составит примерно 2000 м/с.

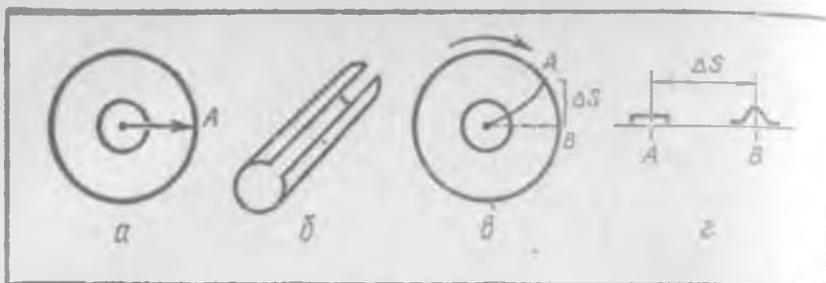


Рис. 3.13.

Первое опытное определение скоростей молекул было осуществлено Штерном (1920 г.). Прибор, использованный для этих целей, состоял из двух полых коаксиальных цилиндров (рис. 3.13, а), по оси которых была натянута платиновая нить, покрытая серебром. Внутренний цилиндр имел прорезь (щель) вдоль образующей (рис. 3.13, б). В приборе создавался высокий вакуум (давление  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  атм).

В первой стадии опыта прибор находился в покое. Нить нагревалась электрическим током до определенной температуры, которая определялась по ее свечению. При достаточно высокой температуре с поверхности нити испарялось серебро. В полости внутреннего цилиндра образовывался одноатомный газ серебра. Часть атомов серебра через щель проникала в пространство между цилиндрами, образуя молекулярный пучок. Достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседали, создавая слой в виде узкой полоски, ширина которой была близка к ширине щели (на рис. 3.13, г точка А).

Во второй части опыта внешний цилиндр прибора приводился во вращение, при этом атомы серебра осаждались в другом месте, отмеченном на рисунке 3.13, г точкой В. Различие положений осажденных полосок серебра В и А характеризуется величиной  $\Delta s$ .

Обозначив через  $r$  и  $\omega$  радиус внешнего цилиндра и угловую скорость его вращения, запишем:

$$\Delta s = \omega r \Delta t, \quad (32.3)$$

где  $\Delta t$  — время смещения точки внешнего цилиндра на величину  $\Delta s$ . Так как в приборе радиус внутреннего цилиндра был намного меньше радиуса внешнего цилиндра, то время прохождения атомами пространства между цилиндрами можно было принять равным:

$$\Delta t = \frac{r}{v}, \quad (32.4)$$

Здесь  $v$  — скорость атомов серебра.

Очевидно, промежутки времени, входящие в оба уравнения, должны быть одинаковыми. Исключая из этих уравнений  $\Delta t$ , получим:

$$v = \frac{\omega r^2}{\Delta s}. \quad (32.5)$$

Измерив расстояние между полосками  $\Delta s$  и скорость вращения прибора, можно определить скорость атомов серебра. В действительности положение осложнялось тем фактом, что смещенная полоска оказывалась размытой (рис. 3.13). Этого следовало ожидать, так как вылетающие из щели атомы имеют различные скорости. Очевидно, что более быстрым атомам будут соответствовать меньшие, а медленными — большие смещения. Если определять  $\Delta s$  от середины полоски  $A$  до наиболее плотной части полоски  $B$  (рис. 3.13,  $z$ ), то можно по формуле (32.3) вычислять наиболее вероятную скорость молекул в молекулярном пучке. Для понимания результатов эксперимента следует найти распределение молекул по их скоростям в молекулярном пучке.

Запишем распределение Максвелла (31.3):

$$\frac{dn}{ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (32.6)$$

Здесь  $n = N/V$  — плотность газа. Ранее при получении этого уравнения предполагалось, что молекулы газа не имеют преимущественных направлений. В рассматриваемом же случае атомы серебра, имея скорости, определяемые законом (32.6), вылетают с поверхности раскаленной нити и двигаются по радиальным направлениям, в частности к щели, практически без столкновений. Пусть через единицу площади щели за единицу времени пролетает  $z$  атомов. Если на интервал скоростей от  $v$  до  $v+dv$  и единицу объема в пучке  $u$  щели приходится  $dn$  такого рода атомов, то число пролетевших через щель атомов (через единицу площади за единицу времени) будет:  $dz = vdn$ . Определяя  $dn$  из (32.6), запишем:

$$dz = n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv.$$

Деля это выражение на  $z$ , найдем:

$$\frac{dz}{z dv} = \frac{n}{z} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3. \quad (32.7)$$

Полученное выражение определяет вероятность распределения атомов серебра по их скоростям в молекулярном пучке. Исследуя (32.7) на экстремум, найдем, что наиболее вероятная скорость атомов в молекулярном пучке равна:

$$c_{\text{нп}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (32.8)$$

Сравнение теоретического результата (32.8) с данными эксперимента (32.5) подтвердило правильность картины теплового движения атомов, которая получается из распределения Максвелла.

Более совершенная проверка закона распределения молекул по их скоростям в молекулярном пучке была осуществлена Ламертом

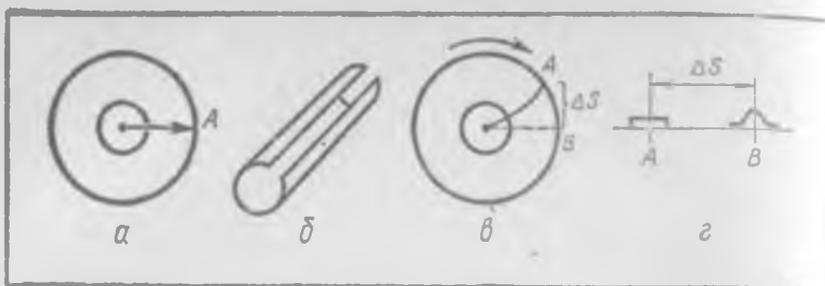


Рис. 3.13.

Первое опытное определение скоростей молекул было осуществлено Штерном (1920 г.). Прибор, использованный для этих целей, состоял из двух полых коаксиальных цилиндров (рис. 3.13, а), по оси которых была натянута платиновая нить, покрытая серебром. Внутренний цилиндр имел прорезь (щель) вдоль образующей (рис. 3.13, б). В приборе создавался высокий вакуум (давление  $10^{-13}$ — $10^{-12}$  атм).

В первой стадии опыта прибор находился в покое. Нить нагревалась электрическим током до определенной температуры, которая определялась по ее свечению. При достаточно высокой температуре с поверхности нити испарялось серебро. В полости внутреннего цилиндра образовывался одноатомный газ серебра. Часть атомов серебра через щель проникала в пространство между цилиндрами, образуя молекулярный пучок. Достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседали, создавая слой в виде узкой полоски, ширина которой была близка к ширине щели (на рис. 3.13, г точка А).

Во второй части опыта внешний цилиндр прибора приводился во вращение, при этом атомы серебра осаждались в другом месте, отмеченном на рисунке 3.13, г точкой В. Различие положений осажденных полосок серебра В и А характеризуется величиной  $\Delta s$ .

Обозначив через  $r$  и  $\omega$  радиус внешнего цилиндра и угловую скорость его вращения, запишем:

$$\Delta s = \omega r \Delta t, \quad (32.3)$$

где  $\Delta t$  — время смещения точки внешнего цилиндра на величину  $\Delta s$ . Так как в приборе радиус внутреннего цилиндра был намного меньше радиуса внешнего цилиндра, то время прохождения атомами пространства между цилиндрами можно было принять равным:

$$\Delta t = \frac{r}{v}. \quad (32.4)$$

Здесь  $v$  — скорость атомов серебра.

Очевидно, промежутки времени, входящие в оба уравнения, должны быть одинаковыми. Исключая из этих уравнений  $\Delta t$ , получим:

$$v = \frac{\omega r^2}{\Delta s}. \quad (32.5)$$

Измерив расстояние между полосками  $\Delta s$  и скорость вращения прибора, можно определить скорость атомов серебра. В действительности положение осложнялось тем фактом, что смещенная полоска оказывалась размытой (рис. 3.13). Этого следовало ожидать, так как вылетающие из щели атомы имеют различные скорости. Очевидно, что более быстрым атомам будут соответствовать меньшие, а медленным — большие смещения. Если определять  $\Delta s$  от середины полоски  $A$  до наиболее плотной части полоски  $B$  (рис. 3.13,  $z$ ), то можно по формуле (32.3) вычислять наиболее вероятную скорость молекул в молекулярном пучке. Для понимания результатов эксперимента следует найти распределение молекул по их скоростям в молекулярном пучке.

Запишем распределение Максвелла (31.3):

$$\frac{dn}{ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (32.6)$$

Здесь  $n = N/V$  — плотность газа. Ранее при получении этого уравнения предполагалось, что молекулы газа не имеют преимущественных направлений. В рассматриваемом же случае атомы серебра, имея скорости, определяемые законом (32.6), вылетают с поверхности раскаленной нити и двигаются по радиальным направлениям, в частности к щели, практически без столкновений. Пусть через единицу площади щели за единицу времени пролетает  $z$  атомов. Если на интервал скоростей от  $v$  до  $v+dv$  и единицу объема в пучке у щели приходится  $dn$  такого рода атомов, то число пролетевших через щель атомов (через единицу площади за единицу времени) будет:  $dz = vdn$ . Определяя  $dn$  из (32.6), запишем:

$$dz = n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Деля это выражение на  $z$ , найдем:

$$\frac{dz}{z} = \frac{n}{z} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (32.7)$$

Полученное выражение определяет вероятность распределения атомов серебра по их скоростям в молекулярном пучке. Исследуя (32.7) на экстремум, найдем, что наиболее вероятная скорость атомов в молекулярном пучке равна:

$$v_{\text{ма}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (32.8)$$

Сравнение теоретического результата (32.8) с данными эксперимента (32.5) подтвердило правильность картины теплового движения атомов, которая получается из распределения Максвелла.

Более совершенная проверка закона распределения молекул по их скоростям в молекулярном пучке была осуществлена Ламертом

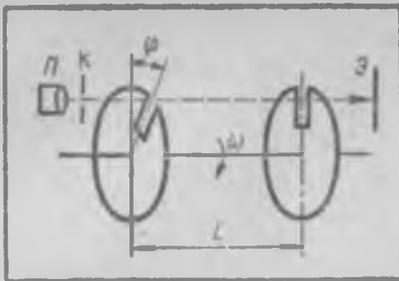


Рис. 3.14.

(1929 г.). Идея опыта Ламерта заключается в следующем. В разреженном пространстве вращаются насаженные на общую ось два круглых диска с радиальными прорезями, смещенными друг относительно друга на угол  $\varphi$  (рис. 3.14). На диски из источника  $\Pi$  через диафрагму  $K$  направляется молекулярный пучок, часть которого достигает экрана  $\mathcal{E}$ . Очевидно, что только те молекулы, пролетев-

шие первый диск, смогут проникнуть к экрану через прорезь второго-диска, перед которыми окажется щель, когда они подлетят ко второму диску. Более быстрые частицы достигнут диска слишком рано, а более медленные — слишком поздно, чтобы пройти через щель. Небольшая ширина щели позволяет выделить пучок молекул, скорости которых находятся в пределах некоторого интервала скоростей  $\Delta v$ . Для молекул, проходящих обе щели, время перемещения между дисками ( $t_1 = l/v$ ) должно совпадать с временем поворота дисков на угол  $\varphi$  ( $t_2 = \varphi/\omega$ ). Из равенства  $t_1 = t_2$  следует, что

$$v = \frac{\omega l}{\varphi}. \quad (32.9)$$

Меняя скорость вращения прибора  $\omega$  или угол между щелями  $\varphi$ , можно выделять молекулы с различными скоростями. Улавливая молекулы, движущиеся с разными скоростями в течение равных промежутков времени, можно было определять их относительное количество в пучке, что позволило с достаточно высокой точностью проверить закон распределения (32.7).

## § 33

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В молекулярной теории большие успехи достигнуты в исследовании наиболее простого состояния веществ — разреженных газов, приближающихся по своим свойствам к идеальным газам. В рамках молекулярной теории для нахождения уравнения состояния идеального газа вводятся следующие упрощения: размеры молекул идеального газа считают пренебрежимо малыми по сравнению со средними расстояниями между молекулами, межмолекулярные взаимодействия — несущественными.

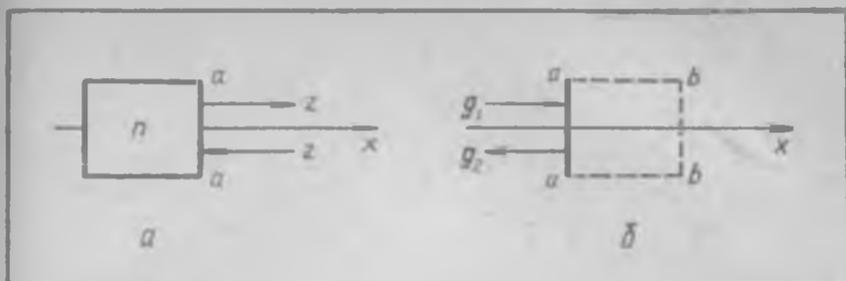


Рис. 3.15.

Запишем выражение для кинетической энергии  $W_k$  поступательного движения  $N$  однородных частиц, образующих термодинамическую систему (27.6):

$$W_k = N \frac{mc^2}{2}, \quad (33.1)$$

где  $c$  — средняя квадратичная скорость теплового движения молекул. Используя выражение  $c^2 = 3c_x^2$  (31.12, а), найдем:

$$N \cdot \frac{mc_x^2}{2} = \frac{N}{3} \frac{mc^2}{2}, \quad (33.2)$$

здесь  $c_x$  — средняя квадратичная скорость теплового движения молекул относительно оси  $x$ . Введение усредненных характеристик молекул  $c_x$  и  $c$  позволяет беспорядочное (тепловое) движение молекул представить как «упорядоченное», при котором все молекулы движутся по трем взаимно перпендикулярным осям с одной и той же скоростью, равной их средней квадратичной скорости.

Рассмотрим равновесное состояние идеального газа при температуре  $T$ , содержащего в единице объема  $n$  молекул ( $n = N/V$ ) массой  $m$ . В целях нахождения уравнения состояния обратимся к рисунку 3.15. На этом рисунке изображена единица объема газа в форме кубика, две противоположные грани которого перпендикулярны оси  $x$ . Припишем всем молекулам одну и ту же скорость, равную средней квадратичной скорости. Тогда согласно вышеизложенному  $n/3$  молекул, находящихся в единице объема, можно считать движущимися по оси  $x$ . Из них в положительном направлении оси  $x$  (через грань  $aa$ , рис. 3.15) будет двигаться половина (т. е.  $n/6$ ). Движущиеся в положительном направлении оси  $x$  молекулы создают плотность потока (число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени):

$$Z = \frac{n}{6} c. \quad (33.3)$$

Каждая из молекул потока (33.3) несет импульс (количество движения)  $mc$ . Поэтому плотность потока импульса  $g$  (перенос им-

пульса через единицу площади за единицу времени) в идеальном газе определится произведением  $Zmc$ :

$$g = \frac{1}{6} nmc^2. \quad (33.4)$$

Уравнение (33.4) получено с использованием усредненных молекулярных характеристик и для идеальных газов является точным. Использованное же при выводе выражение (33.3) не отражает действительного переноса молекул (§ 34). Дело в том, что уравнение (33.3) определяет не истинный перенос молекул через единицу площади за единицу времени, а некоторую эффективную величину, правильно передающую значение плотности потока импульса (33.4). (В механике средняя скорость переменного движения также является эффективной величиной, правильно отражающей конечные перемещения тела, но ее значения не совпадают с действительными значениями скорости перемещения.)

Поток (33.4) характеризует тепловое движение по любому из направлений в идеальном газе. Так, если фиксируется ось  $x$ , то в двух ее направлениях существуют потоки  $g_1 = -g_2$  (рис. 3.15, б): через единичную площадку в положительном направлении — поток  $g_1$ , в обратном направлении —  $g_2$ . Если площадка непроницаема для молекул, то она отражает частицы, при этом в условиях термодинамического равновесия потоки импульсов к площадке и от нее должны быть равными. Детальный же механизм взаимодействия площадки с молекулами газа чрезвычайно сложен. Во-первых, из-за ее неровностей отражение от нее молекул будет диффузным, во-вторых, акты столкновений молекул часто будут неупругими. (В одних случаях молекулы газа, сталкиваясь с молекулами стенки, будут терять энергию, в других случаях имеет место обратный эффект.) В среднем в состоянии термодинамического равновесия взаимодействие стенки с газом характеризуется равенством  $g_1 = -g_2$ . Изменение же плотности потока импульса при отражении молекул от твердой стенки окажется равным  $\Delta g = g_2 - g_1$ . Беря модуль этой величины  $|\Delta g| = 2g$  и используя (33.4), запишем:

$$\Delta g = \frac{1}{3} nmc^2. \quad (33.5)$$

Так определяется изменение импульсов газовых молекул при взаимодействии с единичной площадкой стенки сосуда за единицу времени. Согласно второму закону механики сила определяется изменением количества движения за единицу времени, поэтому (33.5) определяет силу, действующую со стороны газа на единицу площади стенки (с такой же силой, очевидно, стенка действует на газ). Сила, действующая на единицу площади, как известно, есть давление. Таким образом, давление  $p$  идеального газа согласно (33.5) равно:

$$p = \frac{1}{3} nmc^2. \quad (33.6)$$

Используя выражение  $c^2 = \frac{3kT}{m}$ , найдем;

$$p = nkT. \quad (33.7)$$

Из полученного уравнения следует, что давление в идеальном газе пропорционально плотности газа и температуре.

Если умножить (33.7) на мольный объем  $V$ , то получим соотношение  $pV = N_0 kT$ , где  $N_0 = nV$  — число Авогадро. Учитывая, что  $N_0 k = R$ , перепишем уравнение состояния для моля идеального газа в виде

$$pV = RT. \quad (33.8)$$

Уравнение для давления газа (33.7) интересно тем, что в нем отсутствуют какие-либо индивидуальные характеристики молекул. Именно поэтому можно утверждать, что оно применимо и для смеси газов. Для смеси общая концентрация молекул определяется суммой концентраций молекул отдельных компонент смеси:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_s = \sum_{i=1}^s n_i, \quad (33.9)$$

где  $n_i$  — концентрация компоненты смеси с  $i$ -м порядковым номером. Перепишем (33.7):  $p = (n_1 + n_2 + \dots + n_s) kT$ , или

$$p = n_1 kT + n_2 kT + \dots + n_s kT. \quad (33.10)$$

Но  $n_1 kT$  есть давление  $p_1$ , которое создает первая компонента газовой смеси,  $n_2 kT = p_2$  — давление второй компоненты и т. д. Соответственно (33.10) можно записать в форме, выражающей закон Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_s = \sum_i p_i, \quad (33.11)$$

согласно которому давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений его компонент. Этот закон ранее рассматривался как опытный (§ 9). Здесь же он нашел свое теоретическое обоснование.

## § 34

### ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА МОЛЕКУЛ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Рассмотрим тепловое движение в идеальном газе относительно заданной оси, например оси  $x$  (рис. 3.15). Представим хаотическое тепловое движение как упорядоченное, при котором молекулы движутся со средней скоростью  $c_{0x}$  относительно оси  $x$  (30.10).

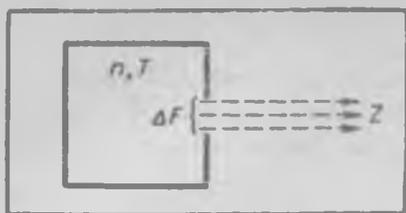


Рис. 3.16.

При таком представлении из  $n$  частиц, заключенных в единице объема газа,  $n/2$  молекул будут двигаться в положительном направлении оси  $x$  (рис. 3.15). Эти молекулы создадут плотность потока (число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени), равную

$$Z = nc_{ax}. \quad (34.1)$$

Учитывая соотношение (31.12, б)  $c_{ax} = c_a/4$ , запишем:

$$Z = \frac{1}{4} nc_a, \quad (34.2)$$

где  $c_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  — средняя скорость теплового движения молекул.

Ранее была введена эффективная плотность потока молекул (33.3), с помощью которой удалось правильно выразить перенос импульса. Формула же (34.2) отражает истинную картину переноса числа частиц через единицу площади за единицу времени. В то же время соотношение (34.2) определяет число ударов молекул, приходящихся на единицу площади твердого тела за единицу времени.

Формула (34.2) проверялась датским физиком М. Кнудсеном (1909 г.). Методика исследований Кнудсена заключалась в следующем. В вакуумированное пространство помещался сосуд с газом. Если в сосуде сделать отверстие, то будет наблюдаться истечение газа (рис. 3.16). Истечение газа из отверстия — сложный процесс. Если отверстие достаточно велико, то истечение будет обусловлено главным образом разностью давлений по обе стороны отверстия в стенке сосуда. Но давление имеет статистический смысл, о нем можно говорить только относительно достаточно большой площади стенки сосуда. В этом случае о выделенную площадь одновременно будет ударяться достаточно большое число молекул, изменением импульсов которых в среднем и создается давление как постоянная сила, приходящаяся на единицу площади. Если взять достаточно малую площадь стенки, так чтобы о нее ударялись лишь отдельные молекулы или небольшое их число, то нельзя говорить о давлении газа на такую площадку. В этих условиях площадку испытывает удары отдельных частиц, постоянно же действующей силы не будет, следовательно, не будет и давления на выделенную площадку. Как будет показано ниже (§ 43), при данной плотности газа существует такое предельно малое значение площади, меньше которой на площадку не будет действовать давление газа. В опытах Кнудсена площадь отверстия  $F$  в стенке сосуда с газом выбиралась меньше указанного предела, и он наблюдал молекулярное истечение газа, которое не зависит от давления. Полученные Кнудсеном данные хорошо согласуются с формулой (34.2).

## § 35

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В ПОЛЕ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

Запишем формулу Больцмана (29.2) для распределения частиц по энергиям:

$$\Delta N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (35.1)$$

где  $\Delta N_i$  — число частиц в интервале энергий от  $\epsilon_i$  до  $\epsilon_i + \Delta \epsilon_i$ ,  $A$  — постоянная величина. Выделим два энергетических уровня  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , на которых соответственно находятся  $\Delta N_1 = A e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}$  и  $\Delta N_2 = A e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}$ . Из отношения  $\Delta N_2 / \Delta N_1$  найдем:

$$\Delta N_2 = \Delta N_1 e^{-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}}. \quad (35.2)$$

Используем (35.2) для рассмотрения распределения молекул изотермической системы в поле силы тяжести. В этом случае  $\epsilon$  — потенциальная энергия молекулы. Принимая, что поле силы тяжести однородно (ускорение свободного падения в рассматриваемом диапазоне высот — постоянная величина), можно записать:  $\epsilon_1 = mgh_1$  и  $\epsilon_2 = mgh_2$ . Для рассматриваемого случая (35.2) принимает вид

$$\Delta N_2 = \Delta N_1 e^{-\frac{mg(h_2 - h_1)}{kT}}. \quad (35.3)$$

Как указывалось ранее (§ 29), формулу Больцмана можно применять для рассмотрения таких задач, в которых попадания молекул на те или иные энергетические уровни не зависят от заполнения уровней. Возвращаясь к нашей задаче, отметим, что в (35.3)  $\Delta N_2$  и  $\Delta N_1$  — числа молекул, находящихся на высотах  $h_2$  и  $h_1$ . Но эти молекулы должны находиться в определенных объемах. Представим себе, что исследуемая система, две небольшие части которой связаны соотношением (35.3), является вертикальным столбом газа, заполняющего бесконечный цилиндр с сечением  $F$ , основание которого находится на Земле (рис. 3.17). Во всем цилиндре заключено  $N$  молекул, из них  $\Delta N_1$  находятся в объеме  $\Delta V_1$  на высоте  $h_1$ , а  $\Delta N_2$  расположены в другом объеме  $\Delta V_2$  на высоте  $h_2$ . Вероятности попадания молекул на энергетические уровни  $mgh_1$  и  $mgh_2$  зависят не только от их значений, но и от величин объемов  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$ . Пусть эти объемы одинаковы:  $\Delta V_1 = \Delta V_2$ . Кажется бы, что теперь мы приблизились к решению задачи. Но мы упустили одно существенное обстоятельство: когда одна из молекул попала, например,

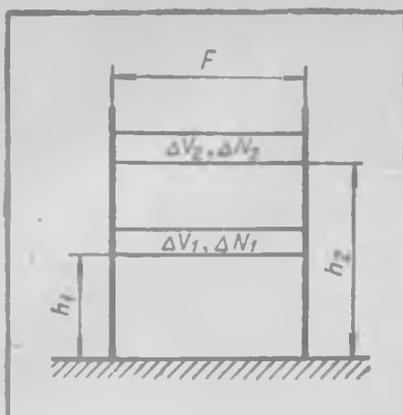


Рис. 3.17.

в объем  $\Delta V_1$ , то она из-за конечности своих размеров занимает часть этого объема и другая молекула уже не может попасть на занятое место. Следовательно, вероятность попадания молекул в выделенные равные объемы в реальных случаях зависит от их заполнений. (Заметим, что такая трудность не встречалась при рассмотрении распределений молекул по скоростям; для этой задачи геометрия расположения молекул не связана с вероятностью распределения по кинетическим энергиям.)

Возникла следующая ситуация: мы написали соотношение (35.3) и не можем пока сказать, как его применять для рассмотрения распределения молекул реальных систем в поле силы тяжести. Оставим тогда реальные системы, например плотные газы, и перейдем к идеальным газам, молекулы которых имеют пренебрежимо малые размеры. Очевидно, в этом случае при  $\Delta V_1 = \Delta V_2 \equiv \Delta V$  можно утверждать, что вероятность попадания точечных частиц в равные объемы не зависит от их заполнения другими частицами.

Из изложенного следует, что формулу (35.3) можно использовать для описания распределения молекул в изотермической атмосфере, образованной идеальным газом, на основе сравнения числа частиц в одинаковых элементарных объемах, расположенных на разных высотах. Деля (35.3) на  $\Delta V$  и определяя число частиц в равных объемах  $\Delta N_1 / \Delta V_1 = n_1$  и  $\Delta N_2 / \Delta V_2 = n_2$ , запишем:

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{mg(h_2 - h_1)}{kT}}. \quad (35.4)$$

Для случая  $h_1 = 0$  имеем:  $n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$ . (35.5)

Здесь  $n_0$  — число молекул в единичном объеме у поверхности Земли,  $n$  — на высоте  $h$ . Последние формулы определяют распределение молекул идеального газа по высоте в однородном поле тяготения.

Умножив (35.5) на  $kT$  и учтя, что  $nkT = p$  и  $n_0 kT = p_0$ , найдем распределение давления по высоте в изотермической атмосфере в предположении об однородности поля тяготения:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (35.6)$$

Эта формула (барометрическая формула 11.5) ранее была получена из условия механического равновесия изотермической атмосферы.

## § 36

### БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРРЕНОМ ЧИСЛА АВОГАДРО

Молекулярно-кинетическая теория особенно бурно развивалась во второй половине XIX в., главным образом благодаря работам Дж. К. Максвелла и Л. Больцмана. Хотя она удовлетворительно объясняла многие явления, но из-за отсутствия непосредственных доказательств существования молекул и их движения эта теория не была общепризнанной до начала XX в. Полное признание молекулярной теории связано с детальным изучением так называемого броуновского движения.

Английский ботаник Роберт Браун в 1827 г. наблюдал под микроскопом движение в жидкости пыльцы растений и других микроскопических частиц. Движение имеет беспорядочный характер, частицы движутся совершенно независимо друг от друга, описывая сложные зигзагообразные траектории. Интенсивность броуновского движения возрастает с температурой среды, с уменьшением ее вязкости и размеров самих частиц. Химическая природа среды на движении частиц не сказывается. В свете господствовавших в первой половине XIX в. физических воззрений броуновское движение было необъяснимо. К концу же XIX в., в пору становления молекулярно-кинетической теории, ряд ученых дал правильное объяснение природе беспорядочного движения броуновских частиц. Так, один из физиков этого периода, Дельсо (1877 г.), следующим образом объяснял броуновское движение: «В случае большой поверхности у частицы молекулярные удары, являющиеся причиной давления, не производят никакого действия на взвешенное тело, так как в общем они совершенно равномерно толкают тело со всех сторон. Если же поверхность тела так мала, что неправильности толчков уже не могут уравновеситься, то мы будем иметь дело с давлениями, меняющимися от точки к точке. Тогда закон больших чисел уже не приводит к выравниванию давлений и их равнодействующая уже не будет равна нулю; она все время будет меняться как по величине, так и по направлению».

Первая количественная теория броуновского движения появилась в 1905 г., ее автором был А. Эйнштейн. Опытное подтверждение теории Эйнштейна, а вместе с тем и молекулярно-кинетической теории было дано французским физиком Ж. Перреном и его сотрудниками. Выдающиеся экспериментальные исследования этого ученого, начатые в 1906 г. и продолжавшиеся несколько лет, заставили непримиримых противников кинетической теории поверить в реальность атомов и молекул.

Возможность экспериментального обоснования теории Эйнштейна Перрен выразил следующим образом: «Если, на самом деле,

молекулярное движение является причиной броуновского движения, если это явление оказывается как бы некоторым посредником, который связывает нас с миром молекул, то должны существовать способы, которые позволили бы нам к ним подойти вплотную».

Если в газе или в жидкости находятся посторонние частицы настолько большие, что за ними можно следить с помощью микроскопа, то эти частицы, благодаря ударам о них невидимых молекул среды, будут участвовать в тепловом движении. Естественно применить к скоростям броуновских частиц, как и к скоростям молекул, распределение Максвелла. Поскольку средняя энергия поступательного движения молекул определяется соотношением (31.13):

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (36.1)$$

то таким же выражением должна определяться средняя кинетическая энергия броуновских частиц. При данной температуре средняя кинетическая энергия броуновских частиц  $m_0 c_0^2/2$  равна средней кинетической энергии молекул среды  $mc^2/2$ . Соответственно средние квадратичные скорости броуновских частиц и молекул связаны соотношением  $c_0/c = \sqrt{m/m_0}$ . Подобного рода представления о броуновском движении позволили Перрену прийти к заключению о том, что если размеры броуновских частиц намного меньше средних расстояний между ними, то к ним можно применять законы идеального газового состояния.

Согласно такой идее совокупность броуновских частиц должна распределяться в поле силы тяжести по закону, подобному (35.4):

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{mg(h_2 - h_1)}{kT}}, \quad (36.2)$$

здесь  $mg$  — вес молекулы. Если же (36.2) применять для броуновских частиц, то нужно учесть выталкивающие силы, действующие на эти частицы со стороны среды, в которой они находятся. Иначе говоря, в формуле (36.2) вместо  $mg$  следует подставить  $\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)g$ , где  $\rho$  — плотность броуновских частиц,  $r$  — их радиус,  $\rho_0$  — плотность жидкости. Далее, с учетом равенства  $k = R/N_0$  выражение (36.2) можно записать в виде

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g (h_2 - h_1) N_0}{RT}}. \quad (36.3)$$

Из (36.3) следует, что

$$N_0 = \frac{3RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{4\pi r^3 (\rho - \rho_0) g (h_1 - h_2)}. \quad (36.4)$$

Такой метод определения числа Авогадро был разработан и осуществлен Перреном. Основная трудность в его опытах заключалась в приготовлении эмульсии из одинаковых частиц. Эта трудность была преодолена: однородная эмульсия была получена из смолистых веществ центрифугированием. Эмульсию помещали в плоскую кювету с прозрачными стенками и тщательно термостатировали. При помощи микроскопа исследовали распределение взвешенных частиц по высоте и по данным измерений определяли число Авогадро. Из подобного рода опытов Перрен нашел, что  $N_0 \approx 6,5 \cdot 10^{23}$ . Это значение оказалось в достаточно хорошем согласии с результатами других методов определения числа Авогадро.

Итоги своей работы Перрен выразил следующим образом: «Атомная теория торжествует. Многочисленные ее противники признают себя побежденными и один за другим отрекаются от того недоверия, которое представлялось им долгие годы законным...»

## § 37

### ТЕОРЕМА О РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИИ И ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Одной из главных задач молекулярно-кинетической теории является определение в явном виде зависимости внутренней энергии от параметров системы:  $U = U(V, T)$ . Наиболее просто эта задача решается для идеального газа, обладающего наименьшим числом степеней свободы.

*Числом степеней свободы механической системы называют число независимых координат, с помощью которых определяется ее положение (а следовательно, и движение) в пространстве.*

Если материальная точка может перемещаться только вдоль одной оси, например оси  $x$ , то ее положение на этой оси определяется одной координатой. В соответствии с этим такая материальная точка имеет одну степень свободы поступательного движения.

• Если материальная точка при своем движении не может покинуть плоскость (двумерное движение), то ее положение на этой плоскости в декартовой системе координат может быть определено координатами  $x$  и  $y$ . Такая материальная точка имеет две степени свободы поступательного движения.

Свободное движение материальной точки в пространстве определяется заданием трех координат, например в декартовой системе координат значениями  $x$ ,  $y$  и  $z$ . В соответствии с этим свободная ма-

териальная точка имеет три степени свободы поступательного движения.

Рассмотрим движение свободного абсолютно твердого тела. На рисунке 3.18 изображена система координат  $x, y$  и  $z$ , относительно которой определяется положение центра масс твердого тела  $A$ . На этом же рисунке показана подвижная система координат  $x', y'$  и  $z'$ , начало которой  $O'$  совмещено с центром масс тела  $A$ . В общем случае при движении свободного твердого тела возможно его вращение около мгновенной оси, проходящей через центр инерции. На указанном выше рисунке изображена угловая скорость вращения твердого тела, совпадающая с мгновенной осью вращения. Эту скорость можно представить тремя компонентами:

$$\vec{\omega} = \vec{\omega}_x + \vec{\omega}_y + \vec{\omega}_z, \quad (37.1)$$

где  $\vec{\omega}_x, \vec{\omega}_y, \vec{\omega}_z$  — компоненты угловой скорости по осям  $x, y$  и  $z$ . Следовательно, вращающееся твердое тело обладает тремя вращательными степенями свободы в соответствии с возможностью выражения его угловой скорости тремя компонентами.

Три координатами  $x, y, z$  центра инерции тела определяются его три поступательные степени свободы. Таким образом, абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы, из которых три являются поступательными и три — вращательными. Материальная точка не обладает вращательными степенями свободы, она участвует только в поступательном движении.

Из опытов по измерению теплоемкости газов вытекает, что при определении числа степеней свободы молекул атомы следует рассматривать как материальные точки. Именно поэтому одноатомной молекуле приписывают только три степени свободы поступательного движения.

В качестве определения примем, что двухатомные и многоатомные молекулы идеального газа являются абсолютно жесткими образованиями (межатомные расстояния неизменны). Такого рода представления помогают создать приближенную (так называемую классическую) теорию калорических свойств газов.

На рисунке 3.19 изображена двухатомная молекула  $aa$  в системе координат  $x, y, z$ . Поступательное движение центра инерции такой молекулы связано с изменениями координат  $x, y, z$ . Для описания вращения молекулы введена подвижная система координат  $x', y', z'$  с началом в центре инерции молекулы, причем ось  $x'$  совпадает с осью молекулы. Вращение молекулы около этой оси лишено смысла (нельзя говорить о вращении материальных точек, находящихся на оси вращения). Вращательные степени свободы молекулы соответствуют возможным поворотам только около осей  $y'$  и  $z'$ .

Таким образом, двухатомные жесткие молекулы имеют пять сте-

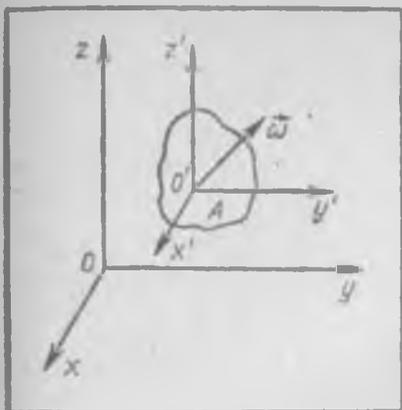


Рис. 3.18.

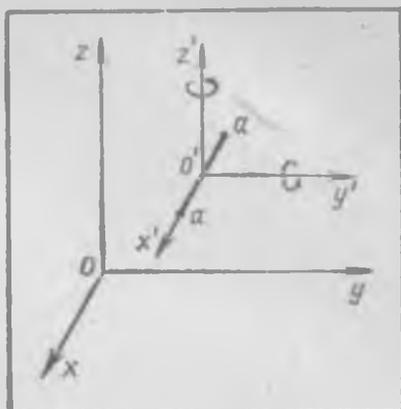


Рис. 3.19.

пений свободы, из которых три являются поступательными, а две — вращательными. Двухатомные молекулы характерны для водорода  $H_2$ , азота  $N_2$ , кислорода  $O_2$ , окиси углерода  $CO$  и других газов. Следует заметить, что трехатомные линейные жесткие молекулы также имеют пять степеней свободы. К таким молекулам относятся, например, молекулы углекислого газа  $CO_2$ .

Жесткие трехатомные нелинейные молекулы (центры их атомов не находятся на одной прямой) имеют шесть степеней свободы; из них три поступательных и три вращательных. Эти же шесть степеней свободы присущи всякой молекуле, содержащей более трех атомов.

Заметим, что, сколько бы степеней свободы ни имела молекула, три из них — поступательные.

Пусть  $v$  — мгновенная скорость поступательного движения одной из молекул. Скорость можно выразить через компоненты  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  и записать кинетическую энергию молекулы в виде суммы:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}.$$

Таким образом, энергию поступательного движения молекулы можно представить суммой трех слагаемых, каждое из которых представляет кинетическую энергию, приходящуюся на соответствующую степень свободы. Так,  $mv_x^2/2$  есть кинетическая энергия, приходящаяся на  $x$ -ю степень свободы поступательного движения молекулы. Поскольку ни одна из поступательных степеней свободы молекулы не имеет преимуществ перед остальными, на каждую из них должна приходиться в среднем одинаковая энергия.

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну молекулу, определяется выражением

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (37.2)$$

Деля полную кинетическую энергию молекулы на три, получим:

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} kT, \quad (37.3)$$

где  $\epsilon_1$  — средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы поступательного движения молекулы.

Можно предположить, что трансляционное и вращательное движения не имеют каких-либо преимуществ в отношении распределения энергии. При таком предположении на каждую степень свободы движения молекулы в среднем приходится энергия, равная  $1/2 kT$  (закон равномерного распределения энергии по степеням свободы). Насколько справедлив этот закон, будет выяснено позднее.

Обозначим через  $i$  число степеней свободы одной молекулы. На основании закона равнораспределения средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, равна:

$$e = \frac{i}{2} kT. \quad (37.4)$$

Умножая (37.4) на число Авогадро  $N_0$  и заменяя  $kN_0 = R$ , получим выражение для внутренней энергии моля идеального газа (газа с жесткими молекулами):

$$U = \frac{i}{2} RT. \quad (37.5)$$

Соответственно для произвольной массы идеального газа

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT. \quad (37.6)$$

Из последних соотношений видно, что внутренняя энергия идеальных газов пропорциональна термодинамической температуре, чем и обосновывается ранее введенное выражение (18.4).

Теплоемкость идеальных газов при постоянном объеме определяется производной

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (37.7)$$

Из (37.5) и (37.7) следует, что мольная теплоемкость газов при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (37.8)$$

Используя соотношение Майера (19.3), запишем выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (37.9)$$

Почленно разделив (37.9), найдем отношение теплоемкостей:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (37.10)$$

Из полученных формул следует, что для газа с жесткими молекулами как теплоемкости  $C_v$  и  $C_p$ , так и их отношение  $C_p/C_v$  определяются только числом степеней свободы молекул и не зависят от температуры.

В таблице III приведены значения  $C_v$ ,  $C_p$  и  $\gamma$ , получающиеся для газов с молекулами различной структуры по формулам (37.8), (37.9) и (37.10).

Таблица III

Значения  $C_v$ ,  $C_p$  и  $\gamma$  для газов с молекулами различной структуры

Молекулы	$i$	$C_v$	$C_p$	$\gamma$
Одноатомные	3	$3/2R$	$5/2R$	1,67
Двухатомные	5	$5/2R$	$7/2R$	1,40
Многоатомные	6	$3R$	$4R$	1,33

Для одноатомных газов рассмотренная упрощенная теория теплоемкости хорошо согласуется с опытом. Имеется также удовлетворительное согласие теории с опытом для двухатомных газов при комнатных температурах. Для подавляющего большинства многоатомных газов теория не согласуется с опытом. Так, пары этилового спирта  $C_2H_5O$  имеют теплоемкость при постоянном объеме, близкую к  $8R$  вместо  $C_v=3R$ .

Особенно резкое расхождение между теорией и экспериментом наблюдается в температурной зависимости теплоемкости. Согласно рассмотренной теории теплоемкость газов не должна зависеть от температуры. На рисунке 3.20 приведены в схематической форме

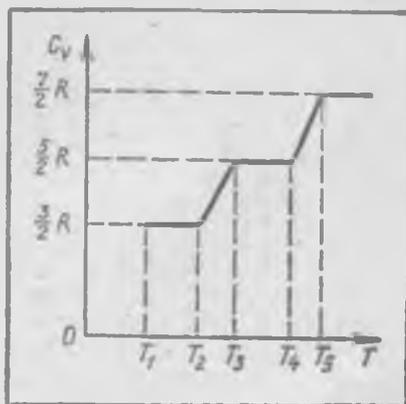


Рис. 3.20.

результаты исследований мольной теплоемкости при постоянном объеме двухатомных газов. Как видно из рисунка, теплоемкость остается постоянной только в пределах отдельных температурных интервалов, причем в различных интервалах теплоемкость соответствует различным числам степеней свободы молекул. Так, на рисунке 3.20 температурному участку от  $T_1$  до  $T_2$  соответствует  $C_V=3/2R$ . При этом двухатомная молекула ведет себя так, как если бы она имела только поступательные степени свободы. На участке температур от  $T_2$  до  $T_3$   $C_V=5/2R$  молекулы имеют пять степеней свободы. При температурах  $T>T_3$   $C_V=\frac{7}{2}R$ .

Представление о молекулах как жестких образованиях правильно описывает калорические свойства одноатомных газов, а для двухатомных газов это представление оказалось удовлетворительным лишь в определенных интервалах температур. Расхождение опыта и теории связано с тем, что при определенных условиях молекулы ведут себя не как жесткие, а как упругие образования, обладающие дополнительными степенями свободы.

Упругие молекулы, кроме трансляционных и вращательных степеней свободы, имеют еще колебательные степени свободы. Если молекула состоит из  $Z$  атомов, между которыми нет жестких связей, то общее число степеней свободы  $3Z$  (положение каждого из атомов определяется тремя координатами). В общем случае число степеней свободы упругой молекулы определится суммой:

$$3Z=3+i_r+j,$$

где  $i_r$  — вращательные степени свободы (две или три в зависимости от структуры молекулы),  $j$  — колебательные степени свободы. Первое слагаемое в правой части равенства определяет трансляционные степени свободы. Таким образом, число колебательных степеней свободы

$$j=3Z-3-i_r. \quad (37.11)$$

Для иллюстрации определим число колебательных степеней свободы некоторых сложных молекул. Так, для двухатомной молекулы ( $i_r=2$ ) из (37.11) получим, что  $j=1$ . Для линейной трехатомной молекулы типа  $\text{CO}_2$  ( $i_r=2$ ) легко найти, что  $j=4$ . На рисунке 3.21 представлены колебания линейной трехатомной молекулы:  $a$  — несимметричные колебания,  $b$  — симметричные колебания,  $v$  — деформационные колебания. Существуют два деформационных колебания одинаковой частоты (вырожденные колебания), они реализуются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$  имеет треугольную форму. Для такой молекулы  $i_r=3$ , и, следовательно, согласно (37.11) для нее  $j=3$ . Колебания молекулы воды представлены на рисунке 3.22.

Если исходить из принципа равнораспределения, то колебательная степень свободы должна иметь энергию, вдвое большую по сравнению с поступательной или вращательной. Это связано с тем,

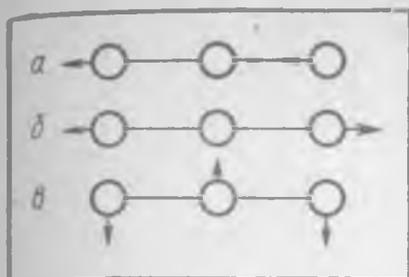


Рис. 3.21.

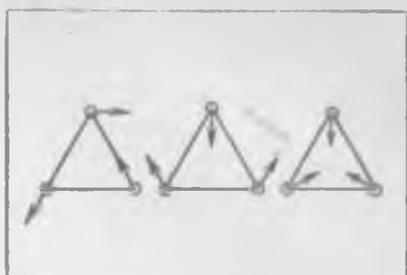


Рис. 3.22.

что последние могут иметь только кинетическую энергию, в то время как колебательное движение связано с наличием кинетической и потенциальной энергий, причем их средние значения при гармонических колебаниях равны. Соответственно на каждую степень свободы колебательного движения должно приходиться удвоенное значение  $kT/2$ . Средняя энергия, приходящаяся на одну частицу с учетом наличия внутримолекулярных колебаний, согласно закону равнораспределения определится суммой:

$$\epsilon = (3 + i_r) \frac{kT}{2} + jkT = (3 + i_r + 2j) \frac{kT}{2}.$$

Используя значения  $j$  из (37.11), найдем:

$$\epsilon = (6Z - 3 - i_r) \frac{kT}{2}. \quad (37.12)$$

Внутренняя энергия  $U$  и теплоемкость  $C_V$  такого газа определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \text{а) } U &= (6Z - 3 - i_r) \frac{RT}{2}, \\ \text{б) } C_V &= (6Z - 3 - i_r) \frac{R}{2}. \end{aligned} \quad (37.13)$$

Вычисления теплоемкости многоатомных газов по (37.13) дают чрезвычайно завышенные результаты. Так, для этилового спирта  $C_2H_5O$  согласно последней теории  $C_V = 24R$ , из данных опыта  $C_V \approx 8R$ . Теория жестких молекул дает:  $C_V = 3R$ . Таким образом, оба варианта классического описания теплоемкости многоатомных газов оказались неудовлетворительными. В то же время теория такого рода не является бессодержательной, физический смысл ее результатов вскрывается при рассмотрении двухатомных газов.

Согласно (37.13, б) для двухатомных газов  $C_V = 7/2R$ . Обратившись к рисунку 3.20, можно заключить, что при высоких температурах ( $T > T_0$ ) молекулы двухатомных газов ведут себя как упругие образования. При этом остается совершенно неясным, почему такого рода молекулы при одних температурах ведут себя как жесткие системы, при других — как упругие. Объяснение такого рода свойств сложных молекул дает квантовая теория.

## § 38

### КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ

Трудности классической теории теплоемкости газов связаны с невозможностью правильно учесть в рамках классической механики вклад в теплоемкость собственных колебаний молекул. В классической теории теплоемкости собственные колебания молекул характеризуют набором гармонических осцилляторов — простейших колебательных систем, совершающих гармонические (синусоидальные) колебания около положения равновесия с собственной частотой, равной

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}}, \quad (38.1)$$

где  $m$  и  $\kappa$  — величины, определяющие инерцию и жесткость осциллятора и  $\kappa$  — коэффициент упругости). Если амплитуда колебаний осциллятора  $A$ , то потенциальная энергия при максимальном его смещении от положения равновесия

$$E = \frac{1}{2} \kappa A^2 \quad (38.2)$$

определяет суммарный запас колебательной энергии (кинетической и потенциальной). Согласно классическим представлениям энергия осциллятора (38.2) может принимать непрерывный ряд значений.

В газах со сложными молекулами распределение энергии по совокупности осцилляторов является независимым от распределения энергии по другим видам движений частиц (§ 29). И если положить, что энергия осцилляторов может меняться непрерывно (классические представления), то, как показывает теория, энергия, приходящаяся в среднем на один осциллятор (на одну степень свободы колебательного движения молекулы), должна быть равна  $kT$ . Подобная энергетическая характеристика осцилляторов, введенная ранее из принципа равнораспределения (§ 37), как мы уже убедились, явно противоречит многим данным по теплоемкости газов.

Квантовая теория, основы которой были заложены М. Планком и А. Эйнштейном, позволила преодолеть трудности как теории теплоемкости, так и теории излучения.

В основе квантовой теории теплоемкости лежит допущение о том, что энергия осцилляторов может принимать только дискретный ряд значений, при этом разность между соседними энергетическими уровнями оказывается постоянной и равной кванту (порции) энергии:

$$\Delta E = h\nu, \quad (38.3)$$

где  $h=6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка, играющая фундаментальную роль в квантовой физике. Энергия квантового осциллятора определяется выражением

$$E = h\nu \left( \frac{1}{2} + n \right), \quad (38.4)$$

где  $n$  — колебательное квантовое число, характеризующее энергетический уровень осциллятора ( $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ). Из (38.4) следует, что при изменении квантового числа на единицу осциллятор получает или отдает квант энергии  $h\nu$ . При  $n=0$   $E=E_0=\frac{1}{2}h\nu$ . Величина  $E_0$  называется нулевой энергией осциллятора. Этой энергией осциллятор обладает в основном, невозбужденном состоянии. Нулевой энергии отвечают так называемые нулевые колебания осциллятора, которые не могут исчезнуть даже при снижении температуры до абсолютного нуля.

Пусть имеется газ, каждая из молекул которого имеет  $j$  колебательных степеней свободы. Каждой из них можно сопоставить осциллятор, при этом в общем случае их частоты могут быть разными. Таким образом, упругая молекула равноценна системе  $j$  осцилляторов с частотами  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_j$ . Если газ состоит из  $N$  молекул, то он содержит  $N$  осцилляторов одной частоты. Всех же осцилляторов будет  $jN$ . Энергия каждого из осцилляторов может принимать любое из значений (38.4). Кроме того, столкновение молекул при тепловом движении может вызвать изменение энергии осцилляторов на определенное число квантов энергии.

Можно поставить такую задачу. Выбрать  $N$  осцилляторов одной частоты  $\nu$  и, считая, что их квантовые числа  $n$  могут принимать значения от 0 до  $\infty$ , найти среднюю энергию  $\epsilon$ , приходящуюся на один осциллятор без учета нулевых колебаний. Решение этой задачи приводит к выражению

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (38.5)$$

Таким образом, в отличие от классического принципа равнораспределения при квантовании энергии осциллятора его средняя энергия является не только функцией температуры, но и зависит от частоты  $\nu$ . Иначе говоря, осцилляторы не являются равноправными в отношении распределения энергии. Действительно, осцилляторы с меньшими частотами легче возбуждаются (легче повышают свои энергетические уровни) из-за малых значений их квантов энергии. Уже это позволяет предположить, что при данной температуре высокочастотным осцилляторам будут соответствовать меньшие средние энергии. Такое заключение следует и из (38.5).

Рассмотрим зависимость (38.5) от температуры. Для достаточно низких температур, когда  $h\nu/kT \gg 1$ , величина  $\epsilon=0$ . Таким образом, осцилляторы могут находиться в основном состоянии даже вдали от

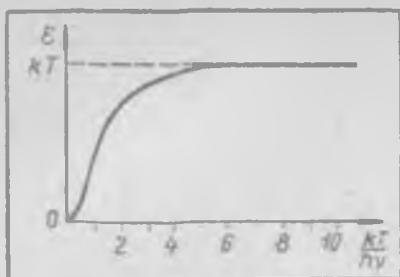


Рис. 3.23.

абсолютного нуля температуры, если для них  $h\nu \gg kT$ . Для очень же высоких температур,

когда  $h\nu \ll kT$  и  $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$ ,

согласно (38.5)  $\epsilon \approx kT$ . График функции (38.5) в зависимости от отношения  $kT/h\nu$  представлен на рисунке 3.23. Из рисунка видно, что, чем больше отношение  $kT/h\nu$ , тем больше средняя энергия осцилляторов

приближается к значению  $kT$ , соответствующему равномерному распределению энергии по степеням свободы.

Зависимости (38.5) можно дать следующую физическую интерпретацию. Скорости поступательного движения молекул распределены по закону Максвелла. При низких температурах, когда  $kT \ll h\nu$ , средняя кинетическая энергия сталкивающихся частиц недостаточна для возбуждения осцилляторов. При этом только в отдельных случаях, когда сталкивающиеся частицы будут иметь скорости, намного превышающие наиболее вероятную скорость, могут иметь место акты возбуждения осцилляторов. Но вероятность таких столкновений согласно распределению Максвелла чрезвычайно мала. Именно поэтому в указанных выше условиях подавляющее большинство осцилляторов будет находиться в невозбужденном состоянии. Понятно, что с увеличением температуры доля всех столкновений, в которых имеет место передача энергии от поступательных степеней свободы к колебательным, будет возрастать. Соответственно при повышении температуры средняя энергия осцилляторов стремится к своему пределу — величине  $kT$ .

Из механики известно, что всякое вращательное движение может быть представлено наложением двух колебательных движений. Поэтому вращательное движение молекул имеет также квантовый характер, но при обычных температурах его можно считать классическим, подчиняющимся закону равнораспределения энергии.

Рассмотрим двухатомный газ. Молекулы такого газа имеют пять степеней свободы классических (вращательные и трансляционные степени свободы) и одну степень свободы колебательного движения. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу такого газа, с учетом (38.5) определяется выражением

$$\epsilon = \frac{5}{2} kT + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Умножив  $\epsilon$  на число Авогадро  $N_0$ , найдем мольную энергию такого газа:

$$U = \frac{5}{2} RT + N_0 \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (38.6)$$

Производная по температуре от (38.6) определяет теплоемкость газа:

$$C_V = \frac{5}{2} R + R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left( e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^3}. \quad (38.7)$$

При  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$   $C_V \approx \frac{7}{2} R$ , при  $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$   $C_V = \frac{5}{2} R$ .

Переход  $C_V$  от  $5/2R$  к  $7/2R$  происходит при тем более высокой температуре, чем выше частота  $\nu$  колебаний атомов в двухатомной молекуле.

Частоты  $\nu$  можно определить из исследования спектров газов, что позволяет построить кривую теоретической зависимости  $C_V$  от  $T$  по формуле (38.7). Полученные теоретические значения теплоемкости находятся в хорошем согласии с результатами непосредственных экспериментов.

При сильном понижении температуры обнаруживается квантовый характер вращательного движения и в конце концов двухатомные молекулы начинают себя вести как частицы с тремя поступательными степенями свободы (рис. 3.20, зависимость при  $T < T_3$ ).

## § 39

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В ПРОСТРАНСТВЕ

С течением времени молекулы физической системы вследствие взаимодействия друг с другом изменяют свою энергию и переходят из одного энергетического интервала в другой. Хотя энергия отдельно взятых частиц с течением времени меняется, но для равновесной системы в каждом из выделенных энергетических интервалов число частиц будет оставаться в среднем одним и тем же; происходит как бы непрерывная перестановка частиц по всем возможным для них энергетическим состояниям.

Если каким-либо способом молекулы удалось бы сделать различимыми и приписать им порядковые номера, то можно было бы увидеть, что одно и то же равновесное состояние системы (макросостояние) реализуется не одним, а множеством микросостояний системы, характеризующихся определенным распределением частиц по энергетическим уровням. Число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью. Для равновесного состояния тер-

динамическая вероятность максимальна. Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное объясняется тем, что система стремится перейти в состояние с максимальным значением термодинамической вероятности. Следует отметить, что в отличие от математической вероятности, представляющей собой всегда правильную дробь, термодинамическая вероятность равна целому числу (обычно очень большому). К термодинамической вероятности применимы все теоремы, установленные для математической вероятности (теоремы сложения, умножения вероятностей и др.). Расчет термодинамической вероятности достаточно сложен.

В классической статистике число микросостояний определяется следующим образом. По всем энергетическим уровням распределено  $N$  молекул, число же всех возможных перестановок этих молекул с учетом как тех перестановок, когда одна молекула переходит с одного энергетического уровня на другой, так и тех, когда меняются местами молекулы, находящиеся на одном и том же энергетическом уровне, по теории сочетаний равно произведению натурального ряда чисел от единицы до  $N$ :

$$1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \cdot N = N!$$
(39.1)

Для определения термодинамической вероятности необходимо исключить из (39.1) перестановки молекул на каждом энергетическом уровне. (Согласно классической статистике перестановки внутри энергетических ячеек не дают новых микросостояний.) Таких перестановок внутри первой энергетической ячейки будет  $N_1!$ , внутри второй  $N_2!$  и т. д. Для их исключения необходимо (39.1) разделить на произведение  $N_1!, N_2!, N_3! \dots$ . Так определяется термодинамическая вероятность  $W$  в классической статистике:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = \frac{N!}{\prod N_i!},$$
(39.2)

где  $\prod$  — символ произведения факториалов, взятых по всем энергетическим уровням.

Для иллюстрации (39.2) рассмотрим распределение шести частиц в двух ячейках (табл. IV). Количественно, без учета различимости частиц, в данном примере возможно семь способов (макросостояний) их распределений по двум ячейкам. Каждому из них соответствует некоторое число микросостояний (число перестановок между ячейками). Для седьмого макросостояния, когда в каждой из ячеек частиц будет поровну, термодинамическая вероятность наибольшая и равна 20 (при вычислениях по (39.2) следует помнить, что  $0! = 1$ ).

В таблице V приведены микросостояния, которые реализуют макросостояние с одной и пятью частицами в двух ячейках.

Состояние системы характеризуется не только распределением частиц по энергиям, но и их распределением в пространстве. Найдем распределение  $N$  молекул идеального газа в объеме  $V$ . Разобьем

Таблица IV

Термодинамическая вероятность для системы из шести частиц и двух энергетических ячеек

Макросостояния	Число частиц в ячейках		W	Макросостояния	Число частиц в ячейках		W
	I	II			I	II	
Первое	6	0	1	Пятое	4	2	15
Второе	0	6	1	Шестое	2	4	15
Третье	1	5	6	Седьмое	3	3	20
Четвертое	5	1	6				

Таблица V

Микросостояния для шести частиц и двух ячеек, когда в одной из них пять частиц

I	II				
1	2	3	4	5	6
2	1	3	4	5	6
3	1	2	4	5	6
4	1	2	3	5	6
5	1	2	3	4	6
6	1	2	3	4	5

объем на  $Z$  ячеек:  $V_1, V_2, \dots, V_z$ , так что  $V = \sum_i V_i$ . Будем сперва считать, что все молекулы различимы. Тогда вероятность попадания одной из таких молекул в  $i$ -ю ячейку равна  $V_i/V$  (§ 28). Вероятность же попадания  $x$  меченых частиц в указанную ячейку определится выражением  $(V_i/V)^{x_i}$  (§ 28). Распределение  $N$  меченых частиц по всем элементарным объемам ( $N = \sum_i x_i$ , где  $x_i$  — число частиц в объеме  $V_i$ ) является сложным событием, и его вероятность определяется через произведение вероятностей заполнения отдельных элементарных объемов:

$$\prod_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^{x_i}.$$

Для определения вероятности распределения частиц по элементарным объемам без учета их индивидуальных особенностей следует написанное выше выражение умножить на термодинамическую вероятность (39.2):

$$W = \frac{N!}{\prod_i x_i!} \prod_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^{x_i}. \quad (39.3)$$

Пусть все ячейки одинаковы:  $V_i = V/Z = \tau$ . Введем среднюю пространственную концентрацию молекул  $n = N/V$  и используя соотношение  $\frac{\tau}{V} = \frac{\tau n}{V n} = \frac{\beta}{N}$ , перепишем (39.3) в виде

$$W = \frac{N!}{\prod_i x_i!} \prod_i \left( \frac{\beta}{N} \right)^{x_i},$$

где  $\beta = V_i n$  — среднее число частиц, приходящихся на выбранный элементарный объем системы. Предыдущее выражение можно представить в форме

$$W = \frac{N!}{N^N} \prod_i \frac{\beta^{x_i}}{x_i!}.$$

Используя формулу Стирлинга  $N! = N^N/e^N$ , из последнего выражения можно получить:

$$W = \prod_i e^{-\beta} \frac{\beta^{x_i}}{x_i!}. \quad (39.4)$$

Если фиксировать через равные произвольные промежутки времени числа частиц по ячейкам (числа заполнений  $x_i$ ), то формула (39.4) укажет вероятность обнаружения в таких опытах любого из наперед заданных распределений. Каждый из сомножителей (39.4)

$$W(x_i) = e^{-\beta} \frac{\beta^{x_i}}{x_i!} \quad (39.5)$$

согласно закону умножения вероятностей (§ 28) следует трактовать как вероятность обнаружения заданного числа частиц  $x_i$  в  $i$ -й элементарной ячейке системы при фиксировании состояний через равные произвольные промежутки времени.

Ячейка с номером  $i$  ничем не отличается от других, поэтому формула, аналогичная (39.5), характеризует усредненную картину распределения частиц по всем элементарным объемам системы:

$$W(x) = e^{-\beta} \frac{\beta^x}{x!}. \quad (39.6)$$

Выражение (39.6) называется распределением Пуассона, оно определяет долю всех  $Z$  ячеек, заполненных тем или иным числом молекул.

Попадание какой-либо молекулы в тот или иной элементарный объем является случайным событием. При большом же общем числе молекул их случайные перемещения в объеме обуславливают определенную закономерность пространственного распределения, описываемого уравнением (39.6).

В качестве примера рассмотрим случай, когда элементарные объемы малы, так что  $\beta = 1$  ( $Z = N$ ). При выборе таких элементарных ячеек вероятность обнаружения их заполненными по одной моле-

куле ( $x=1$ ) согласно (39.6) равна:  $W(1) = \frac{1}{e}$ . Иначе говоря, в данном примере только  $N \frac{1}{e}$  ячеек будет содержать по одной молекуле. Такова же вероятность обнаружения пустых ячеек  $W(0) = \frac{1}{e}$ . Вероятность заполнения ячеек по две частицы будет:  $W(2) = \frac{1}{2e}$ , по три частицы:  $W(3) = \frac{1}{3e}$  и т. д.

Выберем элементарные объемы достаточно большими, так что  $\beta \gg 1$ . Найдем вероятность заполнения ячеек числом частиц, равным  $x = \beta$ :  $W = e^{-\beta} \frac{\beta^\beta}{\beta!}$ . Учитывая, что  $\beta$  велико, можно, используя формулу Стирлинга  $\beta! = \frac{\beta^\beta}{e^\beta}$ , получить:

$$W(\beta) = 1.$$

Таким образом, если объем газа разбить на достаточно большие ячейки  $\beta \gg 1$ , то распределение газа по таким ячейкам будет равномерным. (При  $x = \beta$  распределение достоверно:  $W = 1$ ).

Стало быть, только для относительно больших частей объема можно говорить о равномерном пространственном распределении частиц газа. Относительно же малых ячеек объема, как было показано выше, имеет место определенное отклонение распределения молекул от равномерного. Такого рода отклонения называются флуктуациями плотности.

## Глава

## IV

### ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И ИХ ТЕОРИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В неравновесных изолированных системах процессы протекают так, что конечным их результатом всегда будет установление термодинамического равновесия. В установлении термодинамического равновесия важную роль играют диффузия, вязкость и теплопроводность. Эти процессы приводят к выравниванию плотности и концентрации, прекращению макроскопического движения вещества, установлению во всей системе одинаковой температуры. Такого рода явления (процессы) обусловлены тепловым движением молекул и называются явлениями переноса, так как они связаны с переносом энергии (теплопроводность), импульса (вязкость) и массы (диффузия).

В общем случае явления переноса зависят от градиентов тех или иных параметров системы. Градиенты — векторные величины, но если ограничиться рассмотрением явлений переноса вдоль одной координатной оси, то векторных обозначений можно не вводить. Если плотность есть функция только координаты  $x$ , то под градиентом плотности  $\rho$  для упрощения будем понимать величину  $\frac{d\rho}{dx}$ . Аналогично определяются градиент температуры  $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ , градиент скорости направленного движения  $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ .

## § 40

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность — это передача теплоты, протекающая при наличии градиента температуры и обусловленная тепловым движением частиц. На рисунке 4.1, а изображено тело прямоугольной формы с основаниями 1 и 2, расположенными нормально к оси  $x$ . Пусть температура тела будет функцией одной координаты  $T = T(x)$ , при этом  $\frac{dT}{dx} < 0$  (температура убывает в положительном направлении оси  $x$ ). Тогда через любое сечение тела, нормальное к выбранной оси, происходит передача теплоты, которая описывается законом Фурье (1820 г.):

$$\Delta Q = -\kappa \frac{dT}{dx} F \Delta t, \quad (40.1)$$

где  $\Delta Q$  — количество теплоты, переносимое через площадь сечением  $F$  за время  $\Delta t$ ,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств вещества. Знак «минус» в (40.1) указывает на то, что теплопередача направлена в сторону убыли температуры (противоположно градиенту температуры). Если тело однородно и процесс

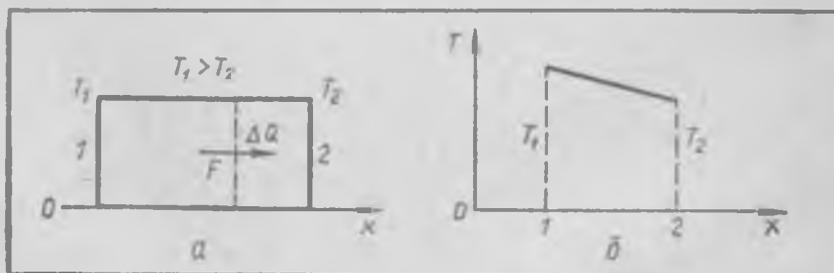


Рис. 4.1.

установившийся, то спад температуры вдоль оси  $x$  линейный:  $\frac{dT}{dx} = \text{const}$  (рис. 4.1, б).

Выражение (4.1) позволяет найти плотность теплового потока (тепловой поток через единицу площади за единицу времени):

$$\frac{\Delta Q}{F \Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (40.2)$$

Из последнего следует, что

$$\kappa = \frac{\Delta Q}{\left| \frac{dT}{dx} \right| F \Delta t}. \quad (40.3)$$

Коэффициент теплопроводности численно равен количеству теплоты, переносимому через единицу площади за единицу времени при единичном градиенте температуры [ $\kappa$  измеряется в Дж/(м·с·К) или кал/(см·с·К)].

При определении теплопроводности газов и жидкостей необходимо тщательно исключить другие виды теплопередачи — конвекцию (перемещение более нагретых частей среды вверх и опускание более холодных) и теплопередачу излучением (лучистый теплообмен). Так, в методе «нагретой плиты», применяемом для исследования теплопроводности, слой жидкости или газа заключается между двумя горизонтальными металлическими пластинами, при этом верхняя пластина поддерживается при более высокой температуре, чем нижняя.

В другом распространенном методе измерения коэффициента теплопроводности исследуемым газом заполняют пространство между двумя коаксиальными цилиндрами радиусами  $r_2 > r_1$  (рис. 4.2, а), при этом внутренним цилиндром является проволока, подогреваемая электрическим током. Если внешний цилиндр поместить в термостат, то при некоторой мощности  $W = iU$ , поглощаемой проволокой ( $i$  — сила тока,  $U$  — напряжение электрического тока), ее температура  $T_1$  окажется выше температуры внешнего цилиндра  $T_2$ . (Во избежание конвекции прибор ставят вертикально, рис. 4.2, б).

При градиенте температуры  $\frac{dT}{dr}$  и длине цилиндров  $h$  тепловой поток через поверхность цилиндра радиусом  $r$  ( $r_2 \geq r \geq r_1$ ) будет равен:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dr} F = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r h.$$

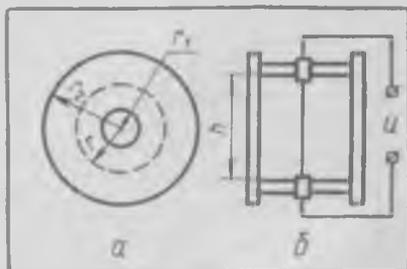


Рис. 4.2.

В стационарном состоянии  $W = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ . Следовательно,  $W = -\kappa 2\pi r h \frac{dT}{dr}$ , откуда  $dT = -\frac{W}{2\pi \kappa h} \frac{dr}{r}$ .

Интегрируя, получаем:

$$T = -\frac{W}{2\pi \kappa h} \ln r + B,$$

где  $B$  — постоянная интегрирования. Пользуясь краевыми условиями ( $T = T_1$  при  $r = r_1$  и  $T = T_2$  при  $r = r_2$ ) из предыдущего легко найти, что

$$T_1 = T_2 + \frac{W}{2\pi \kappa h} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

Зная  $W$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $r_2$ ,  $r_1$  и  $h$ , можно найти:

$$\kappa = \frac{W}{2\pi h (T_1 - T_2)} \ln \frac{r_2}{r_1}. \quad (40.4)$$

Теплопроводность вещества зависит от его состояния. В таблице VI приводятся значения коэффициента теплопроводности некоторых веществ.

Таблица VI  
Коэффициент теплопроводности некоторых веществ  
при атмосферном давлении

Вещество	$t$ , °С	$\kappa$ , Дж/(м·с·К)
Серебро	0	458,57
Медь	18	384,93
Слюда	40	0,360
Вода	10	0,588
Бензол (жидкий)	25	0,145
	100	0,122
Водород	0	0,167
	100	0,209
Воздух	0	0,023
	100	0,031

У жидкостей (если исключить жидкие металлы) коэффициент теплопроводности в среднем меньше, чем у твердых тел, и больше по сравнению с газами. Теплопроводность газов и металлов возрастает с повышением температуры, а жидкостей, как правило, уменьшается.

Отметим одну важную особенность экспериментов по определению коэффициента теплопроводности газов. Подобные эксперименты проводятся в условиях механического равновесия, при котором в средах должно быть всюду одно и то же давление. Запишем выражение (33.7) кинетической теории для давления газа:

$$p = nkT. \quad (40.5)$$

Из условия  $p = \text{const}$  для газов вытекает равенство

$$nT = \text{const}. \quad (40.6)$$

Это равенство следует понимать так. Если в газе в двух точках температуры будут  $T_1$  и  $T_2$ , то для них справедливо  $n_1 T_1 = n_2 T_2$  ( $n_1$  и  $n_2$  — пространственные концентрации молекул в указанных точках).

## § 41

### ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ (ВЯЗКОСТЬ)

Явление внутреннего трения в газах и жидкостях состоит в возникновении сил трения между двумя смежными слоями среды, движущимися параллельно относительно друг друга.

Пусть между двумя горизонтальными плоскостями  $A$  и  $B$ , являющимися поверхностями твердых тел, находится газ или жидкость (рис. 4.3). Если верхнюю плоскость  $A$  привести в движение со скоростью  $v_1$ , а нижнюю  $B$  удерживать в покое, то со временем в среде между плоскостями установится течение с наличием градиента скорости относительно вертикальной оси  $x$ , направленной вниз. Как показывает опыт, при ламинарном течении на границе газа или жидкости возникает пограничный слой, который имеет одинаковую скорость с твердым телом. Именно поэтому изображенная на рисунке 4.3 скорость  $v_1$  поверхности  $A$  твердого тела является скоростью прилегающего к ней слоя среды. Соответственно слой среды у поверхности  $B$  будет покоиться. Для поддержания скорости движения поверхности  $A$  необходимо приложить определенную силу к каждой единице ее поверхности из-за наличия в среде внутреннего тре-

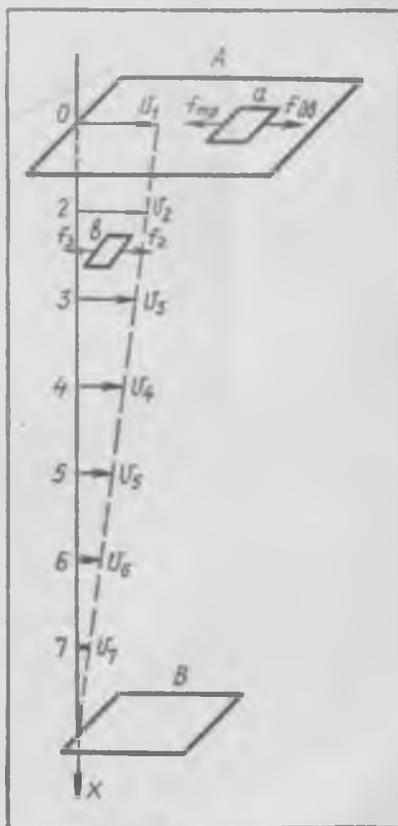


Рис. 4.3.

ния. На рисунке 4.3 изображена единичная площадка  $a$  на поверхности  $A$  и показаны приложенные к ней силы: внешняя движущая сила  $f_{дв}$  и сила внутреннего трения  $f_{тр}$ . В результате уравновешивания указанных сил ( $f_{дв} = -f_{тр}$ ) плоскость  $A$  движется равномерно.

Аналогичная картина имеет место и для любой горизонтальной единичной площадки между плоскостями  $A$  и  $B$ . На рисунке 4.3 между слоями среды 2 и 3, движущимися с различными скоростями, выделена единичная площадка  $b$ , которую более быстрый слой 2 увлекает с силой  $f_1$ , а более медленный слой 3 тормозит с силой  $-f_2$ . Уравновешивание этих сил обеспечивает равномерное движение выделенной площадки ( $f_1 = -f_2$ ).

Как известно из механики, сила вязкости  $f$ , приложенная к единице поверхности, расположенной нормально к направлению наибольшего изменения скорости (т. е. нормально к градиенту скорости), определяется формулой Ньютона:

$$f = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (41.1)$$

где  $\frac{dv}{dx}$  — градиент скорости (ось  $x$  выбирается в направлении наибольшего изменения скорости)  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости среды. В системе СИ единицей коэффициента вязкости является Паскаль-секунда. Паскаль-секунда — динамическая вязкость такой среды, в которой при ламинарном течении и при градиенте скорости в  $1 \text{ м/(с} \cdot \text{м)}$  возникает сила внутреннего трения в  $1 \text{ Н}$  на площади  $1 \text{ м}^2$ , расположенной нормально направлению градиента скорости:

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \frac{\text{дин} \cdot \text{с}}{\text{см}^2}.$$

Силы внутреннего трения возникают вследствие микрофизического процесса передачи количества движения (импульса) от одних слоев среды к другим. Так, на рисунке 4.3 движение слоя 2 осуществляется вследствие передачи молекулам слоя импульсов со стороны молекул, приобретающих направленное движение в результате взаимодействия с движущейся поверхностью  $A$ . Но вместе с передачей импульсов в текучей среде будет осуществляться и перенос энергии направленного (механического) движения. Остановимся на этом подробнее. Мощность, затрачиваемая внешними источниками энергии на сообщение движения единице поверхности твердого тела  $A$  (рис. 4.3), равна:  $G = fv$ , здесь  $f$  — движущая сила, равная силе трения,  $v$  — скорость перемещения поверхности. Используя (41.1), запишем:  $G = -\eta v \frac{dv}{dx}$ , или

$$G = -\eta \frac{d}{dx} \left( \frac{v^2}{2} \right). \quad (41.2)$$

Расход этой мощности не связан непосредственно с выделением теплоты, как в случае трения твердых тел. Вследствие того что

пограничный слой среды прилипает к твердому телу и движется вместе с ним с одной скоростью, величину  $G$  следует трактовать как энергию, передаваемую в среду от единицы поверхности движущегося твердого тела за единицу времени, т. е. как плотность потока энергии. Поток энергии, плотность которого выражается формулой (41.2), имеет место и внутри самой среды: при наличии градиента скорости механическая энергия направленного движения передается от одного слоя среды к другому в сторону убыли скорости, что и учитывается знаком «—» в уравнении (41.2). Этот процесс является аналогом теплопроводности.

При наличии внутреннего трения в конечном счете имеет место превращение энергии механической (энергии направленного движения) во внутреннюю. Если брать слои с различным значением координаты  $x$ , то в них согласно (41.2) потоки энергии будут различными. Разность потоков энергии служит мерой превращения механического движения в тепловое в объеме, заключенном между рассматриваемыми слоями среды.

Методы определения коэффициента вязкости жидкостей и газов рассматриваются в механике. Из них основными являются метод Стокса, основанный на наблюдениях за движением шарика в вязкой среде, и метод Пуазейля, в котором о вязкости судят по скорости истечения определенного объема среды через капилляр.

В таблице VII приведены значения коэффициента динамической вязкости некоторых газов и жидкостей при давлении в 1 атм.

Таблица VII  
Коэффициент динамической вязкости некоторых газов и жидкостей

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$
Углекислый газ	20	$1,46 \cdot 10^{-5}$	Бензол (жидкий)	12	$7,4 \cdot 10^{-4}$
	100	$1,82 \cdot 10^{-5}$		102	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Воздух	0	$1,71 \cdot 10^{-5}$	Вода	0	$17,9 \cdot 10^{-4}$
	100	$2,19 \cdot 10^{-5}$		100	$2,8 \cdot 10^{-4}$

При повышении температуры коэффициент вязкости у газов увеличивается, а у жидкостей уменьшается.

## § 42

### ДИФфуЗИЯ

Диффузией называется обусловленное тепловым движением молекул проникновение одних веществ в объем, занятый другими веществами. Первые опыты по исследованию диффузии в газах принадлежат Лошмндту (1860 г.). Нижнюю половину стеклянной трубки длиной 1 м, находящейся в вертикальном положении, он

заполнял углекислым газом, а верхнюю — водородом (более легкий газ находился сверху, чтобы устранить механическое перемешивание газов). Содержание обеих половин трубок исследовалось через полчаса. При этом оказалось, что в верхнюю половину трубки проникло 37% углекислого газа.

Диффузия приводит в конце концов к полному перемешиванию разнородных газов (к выравниванию их концентраций). Жидкости будут неограниченно диффундировать друг в друга лишь в том случае, если они способны смешиваться друг с другом в любых пропорциях. Неограниченная диффузия наблюдается при контакте воды и спирта, воды и эфира, керосина и растительного масла. Но имеются жидкости, не вполне смешивающиеся друг с другом. При контакте таких жидкостей вначале наблюдается диффузия, но затем она приостанавливается из-за ограниченной взаимной растворимости жидкостей.

В изотермических условиях диффузия возникает вследствие наличия градиента концентрации вещества, она направлена в сторону убыли концентрации и заканчивается после выравнивания концентрации по всему объему вещества. Такая диффузия называется концентрационной. Если концентрация вещества изменяется в направлении оси  $x$ , то перенос вещества вследствие диффузии через площадку  $F$ , нормальную к оси  $x$ , описывается законом

$$\Delta M = -D \frac{dc}{dx} \cdot F \cdot \Delta t, \quad (42.1)$$

где  $\Delta M$  — масса вещества, переносимая через площадку  $F$  за время  $\Delta t$  при градиенте концентрации  $\frac{dc}{dx}$ ,  $D$  — коэффициент диффузии, зависящий как от свойств вещества, так и от условий, при которых имеет место диффузия. Уравнение (42.1) было введено Фиком (Швейцария, 1855 г.) по аналогии с законом теплопроводности Фурье (40.1).

Перепишем (42.1):

$$\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (42.2)$$

Это выражение определяет плотность диффузионного потока: количество вещества, переносимого путем диффузии через единицу площади за единицу времени в направлении убыли концентрации. Из (42.2) следует, что

$$D = \frac{\Delta M / F \cdot \Delta t}{\left| \frac{dc}{dx} \right|}. \quad (42.3)$$

*Коэффициент диффузии численно равен количеству вещества, переносимого через единичную площадку за единицу времени при единичном градиенте плотности. Коэффициент диффузии измеряется в системе СИ в м<sup>2</sup>/с, в системе СГС в см<sup>2</sup>/с; 1 м<sup>2</sup>/с = 10<sup>4</sup> см<sup>2</sup>/с.*

Уравнение Фика (42.2) можно использовать как для описания диффузии одного вещества (газа или жидкости) в область, занятую другим веществом, так и для описания диффузии в среде с однотипными молекулами (самодиффузии). Фактором, вызывающим самодиффузию, является градиент плотности вещества. Самодиффузия поддается экспериментальному исследованию с помощью «меченых» (радиоактивных) атомов или молекул. При самодиффузии концентрации «меченых» атомов в веществе выравнивается. Коэффициент самодиффузии определяется по числу радиоактивных атомов (молекул), проникших в объем, содержащий химически тождественные, но не радиоактивные атомы.

В таблице VIII приводятся значения коэффициентов самодиффузии некоторых газов и жидкостей, а также коэффициентов диффузии веществ в разбавленных растворах (например, разбавленного брома в бензоле). Приведенные значения коэффициентов диффузии в  $\text{см}^2/\text{с}$  получены при атмосферном давлении.

Таблица VIII

Коэффициент диффузии некоторых веществ

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$
Водород (газ)	20	0,80
Двуокись углерода (углекислый газ)	20	0,16
Пентан (жидкий)	20	$5,20 \cdot 10^{-6}$
Октан (жидкий)	20	$2,10 \cdot 10^{-6}$
Бром в бензоле	12	$2 \cdot 10^{-6}$
Фенол в хлороформе	10	$1,60 \cdot 10^{-6}$

Из приведенных данных видно, что диффузия в жидкостях протекает гораздо медленнее, чем в газах. Из опытов также установлено, что при повышении температуры коэффициент диффузии увеличивается как в газах, так и в жидкостях. В газах эта величина зависит еще и от давления — при увеличении давления (плотности газов) коэффициент диффузии уменьшается.

## § 43

### СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ

Молекулы газа, находясь в тепловом движении, испытывают частые столкновения друг с другом. Среднее расстояние, на которое сближаются центры масс молекул при их парных столкновениях, называется эффективным диаметром молекулы  $d$  (рис. 4.4, а). Как указывалось ранее (§ 27), такого рода диаметрами можно охарак-

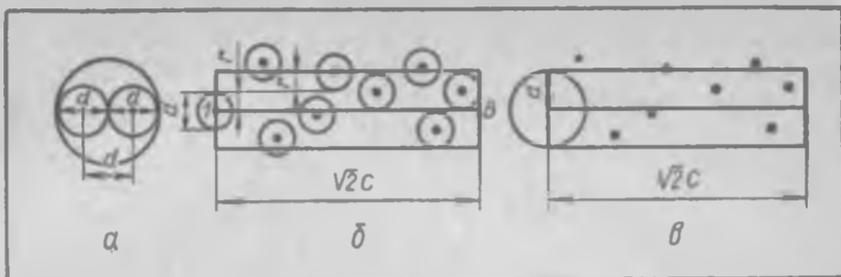


Рис. 4.4.

теризовать не только одноатомные молекулы, но и молекулы многоатомных газов из-за наличия у последних вращательного движения. Размеры частиц, которые обнаруживаются в явлениях переноса, называются кинетическими размерами молекул.

Если проследить за движением отдельной молекулы газовой среды, то ее путь представляется ломаной линией, состоящей из прямолинейных участков — длин свободных пробегов. Длина свободного пробега молекулы — путь между двумя ее последовательными столкновениями; эта величина случайная, в отдельных случаях она может быть малой, в других — большой. Введем среднюю длину свободного пробега из следующих соображений. Средний путь молекулы за единицу времени численно равен средней скорости ее теплового движения  $c$ . Пусть при этом молекула в среднем за единицу времени испытывает  $Z$  столкновений. Тогда среднюю длину свободного пробега  $\lambda$  можно определить отношением

$$\lambda = \frac{c}{Z}, \quad (43.1)$$

предложенным Максвеллом.

Для упрощения вычисления  $Z$  предположим, что все молекулы имеют одинаковую скорость, равную средней скорости  $c$ . Далее, выделим одну из молекул газа и рассмотрим ее соударения с другими молекулами. Угол между скоростями частиц, участвующих в парных столкновениях, может заключаться в пределах от 0 до  $\pi$  радиан (ноль соответствует одинаковым направлениям скоростей соударяющихся молекул,  $\pi$  — противоположным). Средний же угол между сталкивающимися молекулами равен  $\pi/2$ . На рисунке 4.5, *a* изображена ситуация, предшествующая одному из столкновений ударяющей молекулы 1 с ударяемой 2. Обе молекулы имеют равные скорости:  $c_1 = c_2 = c$ , но их направления составляют угол  $\pi/2$ ,  $c_1 \perp c_2$ . Для удобства дальнейших расчетов введем относительную скорость ударяющей молекулы  $c_{отн}$  (скорость молекулы 1 относительно молекулы 2):  $c_{отн} = c_1 - c_2$ . На рисунке 4.5, *b* показана та же ситуация, которая изображалась на рисунке 4.5, *a*, но отно-

сительно системы отсчета, связанной с ударяемой молекулой. При этом  $c_{отн} = \sqrt{2}c$ .

С введением средней относительной скорости ударяющей молекулы все другие частицы можно считать покоящимися. На рисунке 4.4, б показана ударяющая молекула 1 и ее путь за единицу времени  $c\sqrt{2}$  (путь относительно ударяемых молекул, принимаемых за систему отсчета), равный отрезку прямой 1В.

Около этого отрезка, как около оси, построен цилиндр радиусом  $d$ . Легко видеть, что выбранная молекула столкнется со всеми частицами, центры которых находятся в данном цилиндре. Схему столкновений (рис. 4.4, б) можно трактовать и по-другому: приписать ударяющей молекуле удвоенные линейные размеры, остальные же частицы при этом принять за материальные точки (рис. 4.4, в). Площадь сечения такой молекулы  $\sigma = \pi d^2$  называется эффективным сечением соударения. Эффективное сечение соударения — это такая площадь, в которую должен попасть центр частицы, чтобы произошло столкновение данной частицы с ударяющей молекулой. В объем цилиндра длиной  $\sqrt{2}c$  и радиусом  $d$  (рис. 4.4, в) попадает общее число молекул:

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 c n = \sqrt{2} \sigma c n, \quad (43.2)$$

с которыми сталкивается ударяющая частица за единицу времени ( $n$  — концентрация молекул). Но в общем случае ударяющая частица может участвовать в парных, тройных столкновениях и столкновениях более высокого порядка (одновременно сталкивается более трех молекул). Поэтому, зная  $Z$  по (43.2), еще нельзя сказать, сколько столкновений испытывает ударяющая молекула за единицу времени. И только для достаточно разреженных (идеальных) газов, в которых в основном реализуются парные столкновения, можно утверждать, что формула (43.2) определяет среднее число столкновений одной молекулы со всеми другими за единицу времени.

Из (43.1) и (43.2) следует, что

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}. \quad (43.3)$$

Эффективный диаметр молекул очень слабо зависит от температуры (с повышением температуры уменьшается). В первом приближении этой зависимостью пренебрегают. Из полученного выражения видно, что средняя длина свободного пробега молекул обратно пропорцио-

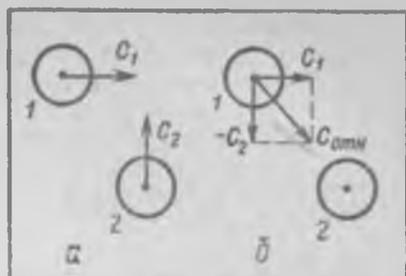


Рис. 4.5.

нальна концентрации частиц. Используя зависимость  $n = p/kT$ , перепишем (43.3) в виде

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}. \quad (44.3)$$

Таким образом, при неизменной температуре длина свободного пробега находится в обратной зависимости от давления. Формула (43.4), если известны диаметры молекул, позволяет вычислить длину свободного пробега молекул в различных газах. Величины эффективных диаметров молекул порядка  $10^{-8}$  см (§ 27) (сведения о диаметрах молекул можно получить, например, из измерений вязкости газов, о чем речь будет ниже).

Для молекул азота  $d \approx 3,1 \cdot 10^{-8}$  см. При нормальных условиях ( $p_0 = 1$  атм  $= 1,013 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>,  $T_0 = 273,15$  К) вычисления по (43.4) для азота дают  $\lambda = 8,7 \cdot 10^{-6}$  см. Такова примерно средняя длина свободного пробега молекул воздуха. Если, далее, давление понизить до  $10^{-6}$  атм, что легко достигается современными вакуумными насосами, длина свободного пробега в рассматриваемом примере станет в  $10^6$  раз больше:  $\lambda \approx 8,7$  см.

Напомним, что среднее расстояние между молекулами газа  $(V/N)^{1/3}$  при нормальных условиях равно  $0,33 \cdot 10^{-8}$  см (§ 27), что примерно в 20 раз меньше найденной выше средней длины свободного пробега в азоте (в воздухе).

Число столкновений молекулы с другими молекулами за секунду можно получить согласно (43.1), разделив среднюю скорость молекул  $c$  на их среднюю длину свободного пробега  $\lambda$ . Сделаем оценку числа столкновений по средней квадратичной скорости  $c$  молекул азота. При  $T_0 = 273,15$  К для азота  $c = 500$  м/сек. Разделив эту величину на  $\lambda = 8,7 \cdot 10^{-6}$  см, получим:  $Z \approx 6 \cdot 10^8 \cdot c^{-1}$ . Таким образом, при нормальных условиях в газе число столкновений одной молекулы составляет несколько миллиардов в секунду.

Выделим в газе элементарный объем в форме кубика с ребром, равным длине свободного пробега молекул. При концентрации молекул  $n$  их число  $Y$  в выделенном объеме равно:

$$Y = \lambda^3 n. \quad (43.5)$$

При нормальных условиях  $n = 2,69 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (число Лошмидта). Беря  $\lambda = 8,7 \cdot 10^{-6}$  см, получим:  $Y \approx 1,8 \cdot 10^4$ . В пределах объема  $\sim \lambda^3$ , содержащего определенное число молекул, рассматриваемая молекула испытает хотя бы одно соударение. Это важный вывод, поскольку такие характеристики системы, как давление и температура, можно относить только к совокупности сталкивающихся между собой молекул. Распределения Максвелла также реализуются лишь благодаря столкновению частиц, соответственно только такие системы можно описать термодинамическими параметрами.

В § 3 было получено уравнение состояния системы, имеющей объем  $V$ , причем на величину этого объема не накладывалось каких-

либо ограничений. Теперь делается понятным, что термодинамические характеристики неприменимы к объему газа меньше  $\lambda^3$ . При рассмотрении свойств газа в рамках термодинамики его объем должен удовлетворять условию  $V \gg \lambda^3$ .

Пусть имеется элементарный объем газа размером  $\lambda^3$ . Согласно изложенному по отношению к грани этого куба  $\lambda^2$  можно говорить о макроскопическом давлении  $p$ . Если объем куба  $V < \lambda^3$ , то площадь его грани  $F < \lambda^2$  и для нее уже теряет смысл понятие давления. Отсюда следует, что если в сосуде с газом сделать отверстие больше  $\lambda^2$ , то под воздействием разности давлений внутри и вне сосуда через отверстие возникнет газодинамическое течение среды. Если же площадь отверстия окажется меньше  $\lambda^2$ , то реализуется молекулярное течение — молекулы будут вылетать из отверстия только в результате теплового движения, при этом будет отсутствовать сила, порождаемая разностью указанных выше давлений.

## § 44

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ДЛИНАМ ИХ СВОБОДНЫХ ПРОБЕГОВ<sup>1</sup>

Согласно классическим представлениям микросостояние системы определяется скоростями и координатами центров масс ее молекул. Если зафиксировать положение  $j$ -й молекулы ( $j$  — порядковый номер) радиус-вектором  $r_j$ , то ее скорость будет совпадать по направлению с вектором перемещений  $\Delta r_j$ , определяющим смещение фиксированной частицы между двумя ее ближайшими соударениями (рис. 4.6). Модуль вектора  $|\Delta r_j| = l_j$  равен длине свободного пробега  $j$ -й частицы между двумя последовательными соударениями в точках 1 и 2 (рис. 4.6). Подобно  $j$ -й частице и всем другим молекулам можно приписать длины свободных пробегов для каждого фиксированного момента времени. Длины свободного пробега — случайные величины, у одних частиц они могут быть большими,

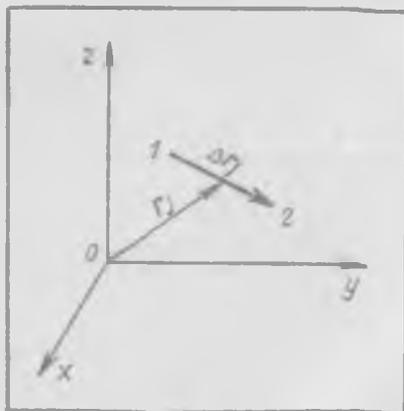


Рис. 4.6.

<sup>1</sup> Подробнее это изложено в статье автора «Распределение молекул по длинам их свободных пробегов». — ЖФХ, 1974, т. XLVIII, вып. 8.

у других — малыми. На интервал длин свободных пробегов от  $l$  до  $l+dl$  будет приходиться  $dN$  молекул из общего числа их  $N$ . Одна из задач молекулярно-кинетической теории — отыскание функции распределения молекул по длинам свободных пробегов:  $W(l) = dN/Ndl$ . Ниже эта задача решается методом преобразования распределений по скоростям в распределения по длинам свободных пробегов.

Запишем распределение Максвелла:

$$\frac{dN}{N dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{c_n^3} e^{-\left(\frac{v}{c_n}\right)^2}. \quad (44.1)$$

Перепишем это выражение в ином виде:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v}{c_n}\right)^2} d\left(\frac{v}{c_n}\right)^3. \quad (44.2)$$

Полагая, что при всевозможных длинах свободных пробегов имеется и их наиболее вероятное значение  $l_n$  (аналогично тому, как при различных скоростях молекул существует наиболее вероятная скорость), введем временной параметр  $\Delta t$ :

$$\Delta t = \frac{l_n}{c_n}. \quad (44.3)$$

Очевидно,  $\Delta t$  есть время пробега наиболее вероятной длины свободного пробега с наиболее вероятной скоростью. Используя последние два выражения, найдем:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v \Delta t}{l_n}\right)^2} d\left(\frac{v \Delta t}{l_n}\right)^3. \quad (44.4)$$

Параметр  $\Delta t$  зависит от состояния системы, скорость же является переменной величиной, изменяющейся в пределах от 0 до  $\infty$ . Введем функцию

$$l = v \Delta t, \quad (44.5)$$

которая имеет те же пределы, что и скорость ( $0 \leq l \leq \infty$ ). Переменная  $l$  имеет размерность длины и по своему смыслу определяет возможные значения длин свободных пробегов.

Используя (44.5), из (44.4) легко получить:

$$W(l) = \frac{dN}{N dl} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{l^2}{l_n^3} e^{-\left(\frac{l}{l_n}\right)^2}. \quad (44.6)$$

Это и есть искомое распределение длин свободных пробегов, которое в отличие от распределения Максвелла не зависит от температуры, хотя и изображается подобным графиком (рис. 4.7). Как и в случае распределения Максвелла, можно, пользуясь (44.6), определить среднюю арифметическую длину свободного пробега. Учащимся

полезно убедиться, что названная величина может быть выражена интегралом вида

$$\lambda = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{l_n^2} \int_0^{\infty} l^2 e^{-\left(\frac{l}{l_n}\right)^2} dl, \quad (44.7)$$

вычисление которого приводит к соотношению

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{\pi}} l_n. \quad (44.8)$$

В предыдущем параграфе средняя длина свободного пробега находилась в результате усреднений отрезков путей, которые реализовались при движении одной молекулы в различные промежутки времени. Формула (44.7) эту же величину определяет через усреднение всех длин свободных пробегов, которые можно приписать совокупности молекул в данный момент времени. Два различных способа усреднения (среднее по времени и среднее по совокупности) согласно статистической физике должны давать одинаковые результаты.

В заключение отметим, что распределение по длинам свободных пробегов (44.6), как и распределения Максвелла, не имеет ограничений со стороны больших плотностей и может быть применимо для плотных газов. Распределение зависит от величины  $l_n$ , которая является функцией плотности среды. Значение  $l_n$  легче всего определяется из (44.8) по значению средней длины свободного пробега. Для достаточно разреженных газов последняя легко находится из (43.4).

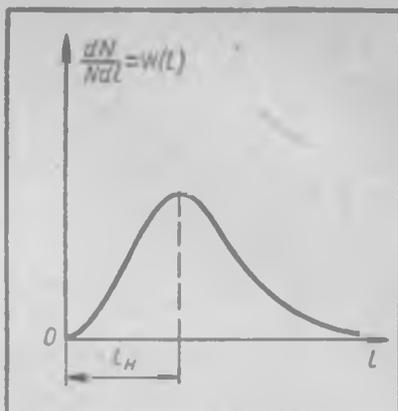


Рис. 4.7.

## § 45

### ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ<sup>1</sup>

Остановимся сперва на выяснении вопроса о том, как сочетается понятие градиента (производной по направлению) физической величины с дискретностью строения вещества.

<sup>1</sup> Излагаемая теория явлений переноса основана на работе автора «Связь явлений переноса в разреженных газах с термодинамическими флуктуациями и релаксацией внутренних степеней свободы молекул». — «Физическая химия», т. XLVI, 1972.

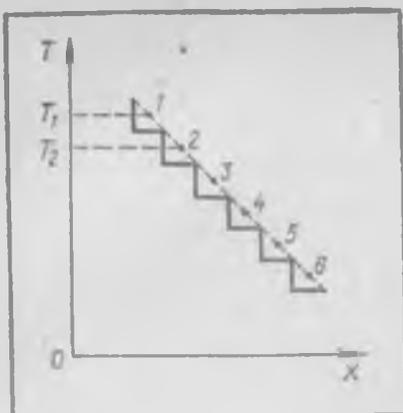


Рис. 4.8.

В физической системе около данной точки пространства всегда можно выделить элементарный объем, который был бы достаточно малым и в то же время заключал в себе достаточно большое число молекул, чтобы можно было средние значения каких-либо свойств частиц этого объема рассматривать как макроскопические параметры. Если система находится в неравновесном состоянии (т. е. в ней от точки к точке меняются значения температуры, концентрации или других параметров), то системе можно разбить на множество элементарных объемов, в каждом из которых значения параметров постоянны, но они меняются при переходе от одного элементарного объема к другому.

В газах, как отмечалось ранее, элементарными объемами можно считать кубики с ребрами, равными средней длине свободного пробега молекул  $\lambda$ . Если в газе имеется градиент температуры  $\frac{dT}{dx}$ , то, выделив на оси  $x$  точку 1 с температурой  $T_1$  (рис. 4.8), можно утверждать, что только в окрестностях точки 2, отстоящей от первой на расстоянии  $\lambda$ , можно говорить о другой температуре  $T_2$ . На рисунке 4.8 пунктирной линией показана идеализированная усредненная зависимость  $T=f(x)$ , приведенная без учета дискретных свойств среды; на этом же рисунке ломаной линией показано изменение температуры, которое лучше отражает действительные свойства среды. Так как средние длины свободных пробегов молекул газов очень малы (при нормальных условиях примерно  $10^{-5}$  см), то обе картины изменения температуры, изображенные на рисунке 4.8, с точки зрения лабораторной практики неразличимы. Учет же влияния дискретных свойств среды на характер изменения ее параметров в пространстве важен для построения теории явлений переноса.

Упомянутые ранее явления переноса обусловлены тепловым движением частиц. Их строгая теория связана с детальным анализом столкновений молекул. Уравнения переноса в такой теории имеют довольно сложный вид интегродифференциальных уравнений, описывающих кинетические свойства одноатомных и (менее точно) многоатомных газов. Другое направление теории базируется на использовании понятия длины свободного пробега молекул. Основы обоих направлений были заложены в трудах Больцмана и Максвелла. Но если первое направление в теории явлений переноса в разреженных газах, несмотря на сложность, имеет законченный вид, то

второе до последнего времени носит довольно приближенный характер. Это объясняется тем, что в ряде случаев необходимо было использовать усредненные молекулярные характеристики систем, выбор которых не всегда был правильно обоснован. Ниже рассматривается один из уточненных вариантов теории явлений переноса.

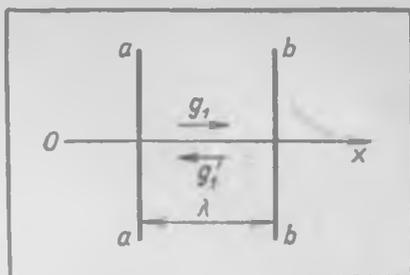


Рис. 4.9.

Если в газе мысленно выделить произвольную площадку, то вследствие теплового движения с обеих сторон ее будут пересекать молекулы, которые переносят с собой массу, импульс и энергию. Можно ввести понятие плотности микропотоков как некоторых усредненных характеристик молекулярного переноса: под плотностью микропотока  $g$  следует понимать перенос того или иного свойства вещества через единицу площади за единицу времени в данном направлении тепловым движением молекул. Такие микропотоки использовались ранее для описания переноса импульсов (§ 33) и переноса массы (§ 34). В общем случае

$$g = Za, \quad (45.1)$$

где  $Z$  — число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени,  $a$  — переносимая ими величина. Например, для диффузии  $a = m$  ( $m$  — масса одной молекулы).

На рисунке 4.9 изображены ось  $x$ , две перпендикулярные к ней плоскости  $aa$  и  $bb$ , расположенные друг от друга на расстоянии  $\lambda$ , и микропотоки  $g_1$  (в положительном направлении оси  $x$ ) и  $g_1'$  (в противоположном направлении). Указанные микропотоки характеризуют перенос свойства через любую поверхность, проведенную между плоскостями  $aa$  и  $bb$  (их значения в этой области одинаковы, как и всех других усредненных характеристик элементарных объемов). Если параметры меняются вдоль оси  $x$ , то, очевидно, плотности микропотоков  $g_1$  и  $g_1'$  будут разными, это и порождает явления переноса. В теории же, основанной на использовании понятия длины свободного пробега, принимается, что и при наличии градиентов состояния элементарных объемов равновесны, в частности для них остаются справедливыми распределения Максвелла. Мы также будем пользоваться таким предположением. Тогда в силу локальной равновесности следует принять, что в каждом элементарном объеме относительно фиксированной оси при наличии вдоль нее градиента существуют два взаимно противоположных микропотока одинаковой плотности ( $g_1 = -g_1'$ ).

Использование предположения о локальной равновесности порождает трудности построения теории явлений переноса (поскольку

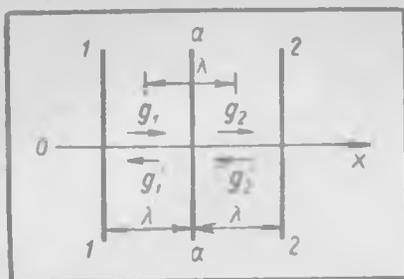


Рис. 4.10.

$g_1 + g_1' = 0$ ), которые могут быть преодолены введением дополнительной гипотезы, сущность которой поясняется ниже.

Выделим соседние элементарные объемы 1,1 и 2,2 (рис. 4.10). В положительном направлении оси  $x$ , нормальном к указанным плоскостям, происходит тот или иной вид переноса, порождаемый градиентами соответствующих величин. Макроскопический перенос (перенос, обнаруживаемый на опыте) через площадку  $aa$ , разграничивающую элементарные объемы, осуществляется микропотоками плотностью  $g_1, g_1'$  и  $g_2, g_2'$ . Из условия локального равновесия следует, что  $g_1 = -g_1'$  и  $g_2 = -g_2'$ . Заметим, что в выделенных элементарных объемах подавляющая часть молекул испытывает столкновения при движении по оси  $x$ , эти столкновения приводят к изменению плотности микропотоков.

Для определения макрофизического потока введем гипотезу: макрофизический поток определяется убылью микрофизических потоков при переходе от одного элементарного объема к соседнему вдоль направления рассматриваемых микропотоков. Согласно этой гипотезе макрофизическая плотность потока переносимой величины  $G$  (перенос через единицу площади за единицу времени, наблюдаемый на опыте) определяется через плотности микрофизических потоков соотношением

$$G = (g_1 - g_2) + (g_2' - g_1') = 2(g_1 - g_2).$$

В скалярной форме  $G = 2(g_1 - g_2)$ . Используя соотношение  $g_1 - g_2 = -\Delta g = -\lambda \frac{dg}{dx}$ , запишем

$$G = -2\lambda \frac{dg}{dx}. \quad (45.2)$$

При получении последнего выражения была введена производная  $\frac{dg}{dx}$ , определяющая среднее изменение плотности микропотоков по оси  $x$ . Дискретность же среды учитывалась тем, что наименьшее изменение величины  $g$  по оси  $x$  принималось конечным и равным  $\lambda \frac{dg}{dx}$ .

Формула (45.2) представляет собой общее уравнение явлений переноса в идеальных газах. На основе этого уравнения ниже рассмотрены частные случаи явлений переноса.

## § 46

### ДИФФУЗИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

В уравнение переноса для идеальных газов

$$G = -2\lambda \frac{dg}{dx} \quad (46.1)$$

подставим выражение производной  $dg/dx$ , определенной для процесса диффузии.

Согласно (34.2) плотность потока молекул в газе, определяющего диффузию (перенос массы), равна:  $Z = \frac{1}{4} n c_a$ . Умножив это соотношение на массу одной молекулы  $m$ , получим выражение для плотности микропотока, порождающего диффузию:  $g = \frac{1}{4} n m c_a$ , или

$$g = \frac{1}{4} \rho c_a. \quad (46.2)$$

Здесь  $\rho = nm$  — плотность вещества,  $c_a = \sqrt{\frac{3kT}{2m}}$  — средняя арифметическая скорость,  $g$  — перенос массы за единицу времени через единицу площади в заданном направлении тепловым движением частиц. Для диффузии  $G = \frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t}$  ( $\Delta M$  — количество вещества, переносимое через площадку  $F$  за время  $\Delta t$ ). Из (46.1), (46.2) и последнего равенства следует, что

$$\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{2} \lambda \frac{d}{dx} (\rho c_a). \quad (46.3)$$

При изотермической диффузии (во всех элементарных объемах среды температура одинаковая) среднюю скорость теплового движения молекул можно вынести из-под знака производной (46.3):

$$\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{2} \lambda c_a \frac{d\rho}{dx}. \quad (46.4)$$

Аналогичный вид имеет уравнение Фика (42.2):

$$\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = -D \frac{d\rho}{dx}. \quad (46.5)$$

Из сравнения двух последних формул получается следующее выражение для коэффициента изотермической диффузии в идеальном газе:

$$D = \frac{1}{2} \lambda c_a. \quad (46.6)$$

*Коэффициент диффузии прямо пропорционален квадратному корню из температуры ( $c_a \sim \sqrt{T}$ ) и обратно пропорционален дав-*

лению газа ( $\lambda \sim \frac{1}{\rho}$ ). Следует отметить, что согласно изложенной теории закон Фика справедлив только для изотермической диффузии.

Диффузия всегда исследуется в условиях механического равновесия ( $p = \text{const}$ ), которое в газах характеризуется равенствами:

$$\begin{aligned} \text{а) } nT &= \text{const}, \\ \text{б) } \rho T &= \text{const}. \end{aligned} \quad (46.7)$$

Поэтому в однокомпонентном (мономолекулярном) газе нельзя реализовать условия для изотермической диффузии (при  $T = \text{const}$   $\frac{dp}{dx} = 0$ ). Изотермическую диффузию можно наблюдать в газовых неоднородных смесях, например в бинарной смеси ( $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ), когда одна компонента смеси проникает в объем, занятый преимущественно другой компонентой, при этом диффузия обеих компонент описывается формулой (46.4).

Уравнение (46.3) позволяет сформулировать условия диффузионного равновесия. Действительно, в отсутствие диффузии  $\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = 0$  и согласно (46.3)  $\frac{d}{dx}(\rho c_a) = 0$ . Стало быть, для диффузионного равновесия необходимо, чтобы в среде для всех элементарных объемов выполнялось условие  $\rho c_a = \text{const}$ . Так как  $\rho \sim n$ , а  $c_a \sim \sqrt{T}$ , то условие диффузионного равновесия можно записать в следующем виде:

$$n\sqrt{T} = \text{const}. \quad (46.8)$$

Из сравнения (46.7) и (46.8) видно, что механическое равновесие не соответствует диффузионному (при наличии в газах градиентов температур). Изменения плотности газа в зависимости от температуры, удовлетворяющие уравнениям (46.7) и (46.8), изображены графически на рисунке 4.11.

Для того чтобы в газе реализовалось диффузионное равновесие, необходимо устранить действие давления. Для этого можно газ разделить на две части перегородкой с площадью отверстий меньше  $\lambda^2$ . Если при этом части газа имеют температуры  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 4.12),

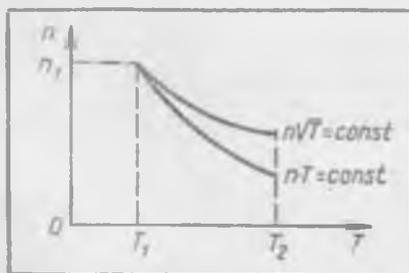


Рис. 4.11.

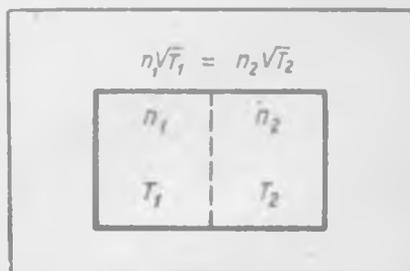


Рис. 4.12.

то для них справедливо равенство  $n_1\sqrt{T_1} = n_2\sqrt{T_2}$  (опыты Кнудсена, 1909 г., подробнее см. § 53).

Диффузионный перенос массы протекает крайне медленно по сравнению с течением газа, вызываемым действием разности давлений, поэтому в свободном газе при наличии градиентов температуры всегда устанавливается механическое равновесие, которому удовлетворяют равенства (46.7). Очевидно, в условиях механического равновесия в газе должна иметь место диффузия, которая, как это легко найти из (46.3) и (46.7, б), описывается уравнением

$$\frac{\Delta M}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{4} \lambda c_a \frac{d\rho}{dx}. \quad (46.9)$$

Для того чтобы при наличии процесса (46.9) давление газа во всем объеме оставалось одинаковым, газ в целом должен прийти в движение и скорость  $v$  этого движения должна быть такой, чтобы поток газа уравновешивал бы диффузионный поток (46.9):

$$-\frac{1}{4} \lambda c_a \frac{d\rho}{dx} + \rho v = 0.$$

Отсюда

$$v = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{\rho} c_a \frac{d\rho}{dx}. \quad (46.10)$$

Таким образом, при наличии градиента температуры в газе в стационарном его состоянии будут иметь место как диффузия в сторону убыли плотности (46.9), так и обратное механическое перемещение среды со скоростью, определяемой (46.10). Оба процесса компенсируют друг друга в отношении переноса вещества, при этом на опыте нельзя обнаружить ни диффузию, ни направленное перемещение.

Раскрытие внутренних особенностей стационарных состояний газовых сред поможет правильно описать процессы теплопередачи в них.

## § 47

### ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

Для описания внутреннего трения в идеальных газах, исходя из уравнения переноса (45.2):

$$G = -2\lambda \frac{dg}{dx}, \quad (47.1)$$

следует определить вид аналитического выражения плотности микропотока  $g$ .

Внутреннее трение возникает при наличии в средах градиентов скорости направленного движения. В газах скорость направленного движения необходимо приписывать не отдельным молекулам, а элементарным объемам среды  $\lambda^3$  (§ 43), при этом молекулы одновременно будут участвовать как в направленном, так и в тепловом движении (направленное движение накладывается на тепловое). Пусть имеется градиент скорости направленного движения по оси  $x$  (рис. 4.3). Тогда молекулы газа, перемещаясь по оси  $x$  (вследствие теплового движения), будут переносить с собой как импульс, так и энергию механического движения. В § 41 отмечалось, что процесс внутреннего трения можно рассматривать как передачу механической энергии в сторону убыли скорости, что связано с диссипацией (рассеянием) механической энергии при трении. Исходя из такой трактовки внутреннего трения, обуславливающий его микропоток следует определить выражением

$$g = Z \frac{mv^2}{2}, \quad (47.2)$$

где  $\frac{mv^2}{2}$  — энергия направленного движения, приходящаяся на одну молекулу. Величину  $Z$  — число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени, определим из следующих соображений. Перенос энергии, как указывалось выше, связан с переносом импульса, но для описания переноса импульса необходимо пользоваться средней квадратичной скоростью теплового движения молекул (§ 33). Пользуясь (33.3):  $Z = \frac{n}{6} c$ , перепишем (47.2):

$$g = \frac{1}{6} c \frac{\rho v^2}{2}, \quad (47.3)$$

где  $\rho = nm$  — плотность среды,  $c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  — средняя квадратичная скорость молекул,  $g$  — перенос молекулами энергии направленного движения через единицу площади за единицу времени.

Из (47.1) и (47.3) найдем:

$$G = -\frac{1}{3} \lambda \frac{d}{dx} \left( c \frac{\rho v^2}{2} \right). \quad (47.4)$$

При постоянных плотности и температуре последнее выражение принимает вид

$$G = -\frac{1}{3} \lambda c \rho v \frac{dv}{dx}. \quad (47.5)$$

Плотность такого рода макропотока ранее определялась через коэффициент вязкости  $\eta$  (41.2):

$$G = -\eta v \frac{dv}{dx}. \quad (47.6)$$

Из сравнения последних двух выражений вытекает, что для идеального газа

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda c p. \quad (47.7)$$

Эта формула впервые была получена Максвеллом (1859 г.).

Записав предварительно выражение для средней длины свободного пробега молекул (43.3):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}, \quad (47.8)$$

исследуем соотношение (47.7). Так как  $\lambda \sim \frac{1}{n}$ , а  $\rho \sim n$ , то коэффициент вязкости газов (47.7) при постоянной температуре не должен зависеть от плотности (давления) среды. Этот результат сам Максвелл назвал «крайне поразительным». Как показали экспериментальные исследования, коэффициент вязкости действительно в довольно широких пределах изменения плотности газов остается практически постоянным. Но как при очень низких, так и при очень больших давлениях наблюдаются отклонения от такого рода закономерности. Оказывается, формула (47.7) применима при понижении давления до тех пор, пока длина свободного пробега молекул остается меньше линейных размеров сосуда, в котором исследуется вязкость газов. При больших же давлениях, когда заметная часть молекул начнет участвовать в столкновениях высших порядков (столкновения с участием больше двух молекул), коэффициент вязкости газов становится большим, чем это следует из (47.7).

Согласно (47.7) коэффициент вязкости должен расти с температурой пропорционально  $\sqrt{T}$  ( $c \sim \sqrt{T}$ ). В действительности зависимость  $\eta$  от  $T$  оказалась более значительной. Это объясняется тем, что длина свободного пробега (47.8) определяется не только плотностью газа, но и эффективным диаметром молекул, который, как указывалось ранее, уменьшается с повышением температуры.

Вводя среднее время свободного пробега молекул  $\tau = \frac{\lambda}{c}$  и используя равенство  $p = nkT$ , выражение (47.7) легко представить в форме

$$\eta = \rho \tau. \quad (47.9)$$

Последнее соотношение также было введено Максвеллом. Оно удобно для определения  $\tau$ .

Используя выражения  $\rho = mn$ ,  $c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  и  $m = \frac{\mu}{N_A}$ , из (47.7) и (47.8) легко получить:

$$\eta = \frac{\sqrt{\mu RT}}{\sqrt{6} \sigma N_A}. \quad (47.10)$$

Это соотношение позволяет заключить, что  $\eta \sim \sqrt{\mu}$ , что подтверждается экспериментом.

Зная коэффициент вязкости, на основе (47.10) легко найти эффективный диаметр молекул. В настоящее время это наиболее точный способ определения так называемого газокинетического диаметра частиц.

## § 48

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для анализа теплопроводности газа на основе общего уравнения переноса

$$G = -2\lambda \frac{dg}{dx} \quad (48.1)$$

необходимо конкретизировать выражение для плотности микропотока  $g = Za$ .

Учитывая, что вязкость в известном смысле является аналогом теплопроводности (§ 41), определим величину  $Z$  (число молекул, проходящих через единицу площади за единицу времени) так же, как и при нахождении коэффициента вязкости, т. е. соотношением  $Z = \frac{1}{6} nc$ . Соответственно

$$g = \frac{1}{6} nca, \quad (48.2)$$

где  $c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  — средняя квадратичная скорость,  $a$  — переносимая величина, приходящаяся на одну частицу.

В рассматриваемом методе принимается, что явления переноса обусловлены микропотоками частиц, совокупность которых настолько велика, что ее можно описать такими параметрами, как средняя скорость теплового движения частиц, плотность и температура. Ансамбль молекул  $Z$  представляет собой как бы часть системы, которой присущи все параметры и термодинамические функции, свойственные элементарным объемам среды. Так, кроме названных параметров, микропотоку частиц можно приписать как внутреннюю энергию, так и энтальпию. Соответственно можно рассматривать микропотоки внутренней энергии и энтальпии. Отметим далее, что теплопроводность экспериментально исследуется в условиях, когда для идеального газа реализуется механическое равновесие, характеризуемое условием  $p = nkT = \text{const}$ . Пусть направление перехода частиц  $Z$  совпадает с направлением возрастания температуры. Тогда поток молекул, попадая в область высоких температур, увеличит свою внутреннюю энергию. Одновременно с этим рассматриваемая система, находящаяся при постоянном давлении, увеличит свой объем (переход к более высоким температурам сопровождается уменьшением плотности). Теплота, поглощаемая системой при переходе в область высоких температур,

определяется увеличением внутренней энергии и совершением изобарической работы. Тепловой эффект изобарического процесса определяется изменением энтальпии (§ 25).

Для описания теплопроводности в газах следует ввести микропотоки энтальпии. Запишем выражение для мольной энтальпии идеального газа (25.5):

$$H = C_p T. \quad (48.3)$$

Разделив последнее на число Авогадро, найдем энтальпию, рассчитанную на одну молекулу:

$$a = C'_p T, \quad (48.4)$$

где  $C'_p$  — теплоемкость при постоянном давлении, приходящаяся на одну частицу. Соответственно выражение для искомой плотности микропотока (48.2) принимает вид

$$g = \frac{1}{3} n c C'_p T. \quad (48.5)$$

Для теплопроводности  $G = \frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t}$  ( $\Delta Q$  — количество теплоты, переносимой за время  $\Delta t$  через площадку  $F$ ). Учитывая (48.5), перепишем (48.1):

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{3} \lambda C'_p n \frac{d}{dx} (n c T) \quad (48.6)$$

(величина  $C'_p$  как постоянная вынесена за знак производной).

При раскрытии последнего выражения появится слагаемое, содержащее производную  $\frac{d}{dx}$  от  $n$ , связанное с переносом энтальпии диффузией. Согласно изложенному в § 46 перенос диффузией можно считать скомпенсированным противотоком энтальпии, порождаемым механическим перемещением среды. Тогда (48.6) можно записать в форме

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{3} \lambda C'_p n \frac{d}{dx} (c T).$$

Так как  $c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ , то

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{2} \lambda c n C'_p \frac{dT}{dx}.$$

Величина  $n C'_p$  есть теплоемкость при постоянном давлении вещества, заключенного в единице объема. Введя подстановку  $n C'_p = \rho C_p$ , перепишем предыдущее выражение в виде

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = -\frac{1}{2} \lambda c \rho C_p \frac{dT}{dx}. \quad (48.7)$$

Аналогичный вид имеет уравнение теплопроводности Фурье (41.2):

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (48.8)$$

Из сравнения последних двух формул следует, что для идеальных газов

$$\kappa = \frac{1}{2} \lambda_{cp} C_p. \quad (48.9)$$

Коэффициенты теплопроводности  $\kappa$  и вязкости  $\eta$  одинаково зависят от давления и температуры. Выясним зависимость  $\kappa$  от молекулярного веса. Для этого следует ввести ряд подстановок в (48.9), аналогичных тем, которые использовались при получении (47.10). Выразив удельную теплоемкость через мольную  $C_p/\mu$ , легко получить:

$$\kappa = \frac{C_p \sqrt{3RT}}{2 \sqrt{2\mu} \sigma N_0}. \quad (48.10)$$

Таким образом,  $\kappa \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}$ . Иначе говоря, из ряда газов, имеющих примерно одинаковую мольную теплоемкость, легкие газы обладают большей теплопроводностью.

## § 49

### СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА

Ранее отмечалось, что существует более строгая статистическая теория явлений переноса в разреженных газах. В случае одноатомного газа эта теория приводит к следующему значению отношения коэффициентов теплопроводности и вязкости:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{15}{4} \frac{k}{m}, \quad (49.1)$$

где  $k = R/N_0$ ,  $m = \mu/N_0$ . Для одноатомных газов удельная теплоемкость при постоянном давлении согласно (37.9) равна:  $C_p = \frac{5}{2} \frac{R}{\mu}$ .

Используя это выражение, перепишем (49.1):  $\frac{\kappa}{\eta C_p} = \frac{3}{2}$ . Приведем результаты теории переноса, основанной на использовании понятия средней длины свободного пробега в газах, для вязкости (47.7) и теплопроводности (48.9):

$$\begin{aligned} \text{а) } \eta &= \frac{1}{3} \lambda_{cp}, \\ \text{б) } \kappa &= \frac{1}{2} \lambda_{cp} C_p. \end{aligned} \quad (49.2)$$

Из написанных соотношений следует:

$$\frac{\kappa}{\eta C_p} = \frac{3}{2}. \quad (49.3)$$

что совпадает с результатами строгой теории, развитой для одноатомных газов.

Соотношение (49.3) легко поддается экспериментальной проверке. В таблице IX приведены результаты вычислений левой части, (49.3) по опытным значениям теплопроводности [ $10^4$  кал/(см·с·К)], теплоемкости [кал/(г·К)] и вязкости ( $10^4$  дин·с/см<sup>2</sup>) для некоторых одноатомных, двухатомных и многоатомных газов.

Таблица IX

Отношение  $\frac{\kappa}{\eta C_p}$  для некоторых газов и паров

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p$	$\kappa$	$\eta$	$\kappa/\eta C_p$
Гелий	0	1,25	3,417	1,855	1,46
Неон	0	0,247	1,108	2,290	1,51
Азот	25	0,248	0,631	1,779	1,43
Кислород	25	0,219	0,635	2,05	1,42
Углекислый газ	30	0,202	0,403	1,51	1,32
Н-гексан	25	0,397	0,304	0,654	1,17

Как видно из данных последней таблицы, соотношение (49.3) для одноатомных газов (гелий, неон) достаточно хорошо подтверждается экспериментом. Для газов с более сложными молекулами наблюдается расхождение между результатами теории и эксперимента, при этом расхождение увеличивается с усложнением структуры молекул: для двухатомных газов (азота, кислорода) имеется сравнительно небольшое расхождение, для гексана — значительное.

Экспериментальные данные показывают, что рассмотренная теория явлений переноса нуждается для многоатомных газов в уточнениях. Эти уточнения связаны в первую очередь с учетом неравновесности распределения энергии по степеням свободы многоатомных молекул при наличии градиентов температур в среде. Полностью эта проблема пока не решена.

## Глава

# V

## СИЛЬНО РАЗРЕЖЕННЫЕ ГАЗЫ

Состояние разреженного газа, при котором длина свободного пробега молекул больше размеров сосуда, в котором газ находится, называется вакуумом. Современными методами можно получить разреженные газы до давлений  $10^{-16}$  мм рт. ст. ( $\sim 10^{-19}$  атм) и меньше. В обычных физических приборах вакуум достигается при дав-

лениях  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. (длина свободного пробега порядка десятков сантиметров). В вакууме столкновения молекул между собой происходят очень редко по сравнению с их столкновениями со стенками сосуда. Это приводит к существенным изменениям свойств газов по сравнению с их свойствами при обычных условиях. Следует отметить, что понятие вакуума относится к газу, ограниченному стенками сосуда, но неприменимо к газу в космическом пространстве. Правда, в лабораторных условиях уже удалось достичь тех разрежений газа, которые имеют место в космическом пространстве.

При давлении  $10^{-16}$  мм рт. ст. в  $1 \text{ см}^3$  газа содержится около 10 молекул, т. е. столько же, сколько же, сколько частиц (атомов) находится в  $1 \text{ см}^3$  межпланетного пространства в окрестности Земли. Однако межзвездная среда еще более разрежена, там 1 частица приходится примерно на  $10\,000 \text{ см}^3$ .

## § 50

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ВАКУУМА

Устройства, применяемые для удаления газов и паров из замкнутого объема с целью создания в нем вакуума, называют вакуумными насосами. Обычно откачку газа от атмосферного давления до  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. осуществляют механическими форвакуумными насосами, до  $10^{-7}$  мм рт. ст. — диффузионными насосами. Для получения большего вакуума применяют специальные методы, в частности поглощение и связывание молекул газа особыми веществами — гетерами (например, щелочноземельными металлами). К основным параметрам вакуумных насосов относятся: предельный вакуум, который они могут создать; производительность (количество газа, удаляемого насосом в единицу времени, в кг/с); быстрота откачки (отношение производительности к давлению во впускном отверстии насоса) и др.

**Форвакуумные насосы.** В качестве насосов предварительного разрежения чаще всего используют ротационные масляные насосы. Такого рода насос состоит из полого металлического цилиндра 1 (рис. 5.1), внутри которого вращается эксцентрически второй сплошной цилиндр (ротор) 2, верхняя часть которого прилегает к внутренней поверхности наружного цилиндра. В прорези ротора входят две лопасти 3, прижимаемые пружиной к внутренней поверхности наружного цилиндра.

При вращении ротора после прохождения одной из лопастей всасывающей трубки 4 воздух из откачиваемого пространства вследствие расширения поступает в полость насоса (где дав-

ление газа меньше). Когда перед трубкой 4 пройдет вторая лопасть, поступивший перед этим газ будет вытолкнут из насоса через выпускной патрубок 5. Эту операцию лопасти продвигают поочередно. Выходное отверстие снабжено клапаном 6, препятствующим обратному поступлению газа. Для лучшей герметичности и смазки вращающихся частей насос закладывают в кожух, наполненный маслом.



Рис. 5.1.

**Диффузионные насосы.** Для получения высокого вакуума чаще всего используют диффузионные (пароструйные) насосы.

Простейшая схема такого типа насоса (ртутного) изображена на рисунке 5.2. Вследствие подогрева ртути 1 (обычно электрическим током) струя ртутных паров поступает через трубку 2 в полость 5, охлаждаемую проточной водой 3. Трубка 4 соединяет насос с сосудом, из которого откачивают газ и в котором форвакуумным насосом уже создан предвартительный вакуум. Молекулы откачиваемого газа диффундируют в струю ртути и увлекаются ею в нижнюю часть полости 5. Ртутные пары в нижней части полости 5 конденсируются, а молекулы газа удаляются форвакуумным насосом, присоединенным к трубке 6. Сконденсировавшаяся ртуть по трубке 7 поступает обратно в резервуар 1. В последнее время в подобных насосах вместо ртути с успехом применяют органические жидкости (масла) с низким давлением паров при комнатной температуре (паромасляные насосы). Предельно высокий для диффузионных насосов вакуум удается получить только путем вымораживания паров ртути (масел) жидким азотом в специальных ловушках, через которые проходит впускной патрубок 4 (на рисунке 5.2 ловушка не показана).

**Измерение вакуума.** Манометры для измерения давлений ниже 1 атм называются вакуумметрами. Для измерения давлений от 760 до десятых долей мм рт. ст. могут быть использованы откры-

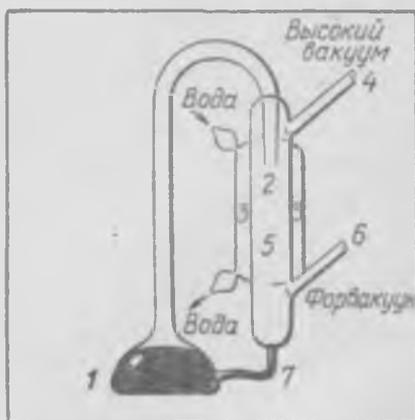


Рис. 5.2.



Рис. 5.3.

тые жидкостные манометры или механические деформационные вакуумметры, устройство которых в принципе не отличается от устройства металлических барометров. Для измерения малых давлений от 0,1 до  $10^{-6}$  мм рт. ст. чаще всего используются вакуумметры Мак-Леода, основанные на законе Бойля — Мариотта (§ 10) и называемые в технической литературе компрессионными манометрами.

На зависимости теплопроводности вакуума от давления газа основано устройство теплоэлектрического вакуумметра Пирани.

Коэффициент теплопроводности газов в известных пределах изменения давления не зависит от плотности. Но если свободный пробег молекул соизмерим с размерами сосуда, то при дальнейшем разрежении газа коэффициент теплопроводности уменьшается. Манометр Пирани (рис. 5.3), основанный на этом явлении, по устройству сходен с лампочкой накаливания. Его баллон имеет отводную трубку 1 для соединения прибора с вакуумным сосудом. Металлическая нить вакуумметра 2 нагревается электрическим током неизменной силы. При разрежении газа вследствие уменьшения теплопроводности среды уменьшается отвод теплоты от нити, поэтому температура нити увеличивается по мере разрежения. Повышение температуры сказывается на увеличении электрического сопротивления нити. Таким образом, по изменению сопротивления нити прибора можно судить об изменении давления газа. Так как теплопроводность различных газов неодинакова, то манометр Пирани требует предварительной градуировки, при этом для каждого из исследуемых газов должна быть своя градуировочная кривая.

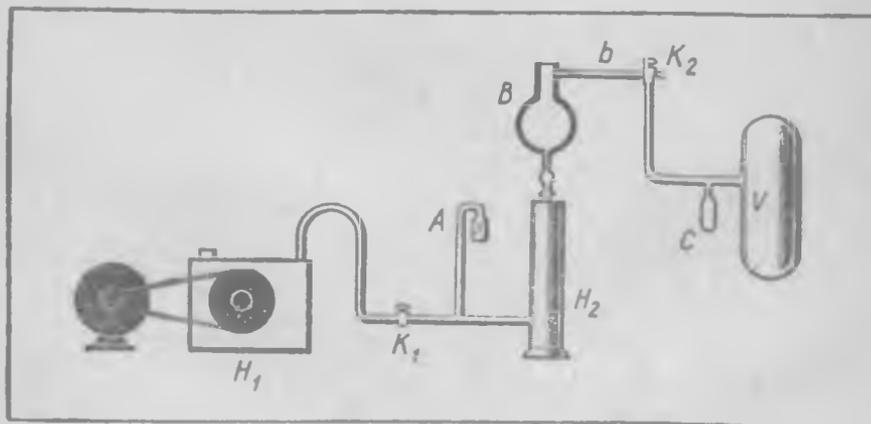


Рис. 5.4.

На рисунке 5.4 приведена схема установки, служащей для получения высокого вакуума. Форвакуумный насос  $H_1$  через шланг и кран  $K_1$  связан с диффузионным насосом  $H_2$ . Отвод  $A$  служит для присоединения манометра предварительного вакуума. К диффузионному насосу примыкает ловушка  $B$ , охлаждаемая жидким азотом для вымораживания паров рабочей жидкости, которые могли бы проникнуть в откачиваемый объем. Трубка  $b$  через кран  $K_2$  ведет к объему  $V$ , в котором создается высокий вакуум. Отросток  $C$  служит для подсоединения манометра высокого вакуума.

## § 51

### СИЛЫ ТРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Поведению газов в условиях вакуума присущ целый ряд особенностей. Так, вследствие чрезвычайно редких межмолекулярных столкновений при движении частиц от одной стенки сосуда к другой будет отсутствовать внутреннее трение в самом газе в том смысле, в каком оно трактовалось в § 41. Однако тело, движущееся в вакууме, будет испытывать действие силы трения, обусловленное тем, что молекулы, ударяясь об это тело, будут обмениваться с ним количеством движения.

Рассмотрим это явление подробнее.

Пусть в вакууме ( $l \ll \lambda$ ) одна пластинка движется со скоростью  $v_0$  параллельно другой, неподвижной (рис. 5.5). В вакууме нет «прилипших» неподвижных слоев газа у поверхностей твердых тел, газ «скользит» вдоль поверхностей. Так, в рассматриваемом примере газ между пластинками будет двигаться как целое (без внутреннего трения) со скоростью, промежуточной между скоростями пластинок. Взаимодействие разреженной среды с пластинками сводится к тому, что после столкновения молекул газа с первой пластинкой они приобретают дополнительно к тепловому движению направленное движение со скоростью  $v_1$ , совпадающей по направлению со скоростью пластинки, при этом  $v_1 \leq v_0$ . Молекулы, получив импульс направленного движения  $mv_1$ , при ударе о вторую пластинку теряют часть скорости  $v_1$ . Частицы, отраженные от второй пластинки, будут иметь скорость направленного движения  $v_2 \leq v_1$ . В результате средняя скорость потока среды  $v = \frac{v_1 + v_2}{2} < v_0$ .

При фиксированной температуре  $T$  плотность потока импульса (направленного дви-

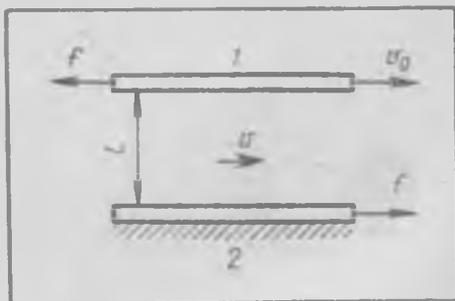


Рис. 5.5.

жения молекул) от пластинки 1 к пластинке 2, вызываемая тепловым движением, как следует из § 48, определяется выражением

$$g_1 = \frac{n}{6} c m v_i = \frac{1}{6} \rho c v_1, \quad (51.1)$$

где  $c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ . Плотность потока импульса в обратном направлении

$$g_2 = \frac{1}{6} \rho c v_2. \quad (51.2)$$

Разность  $f = g_1 - g_2$  даст силу трения, приложенную к единице площади выделенных поверхностей (рис. 5.5):

$$f = \frac{1}{6} \rho c (v_1 - v_2). \quad (51.3)$$

При скольжении среды происходят неупругие столкновения молекул среды с частицами твердого тела, в результате выделяется теплота, мерой которой будут произведения  $f \cdot (v_0 - v)$  и  $f \cdot v$ , определяющие скорость диссипации энергии (работу сил трения в единицу времени). При этом  $f \cdot (v_0 - v) + f \cdot v = f \cdot v_0$ .

Из (51.3) видно, что силы трения в вакууме пропорциональны плотности, а следовательно, и давлению газа. Давление газа на стенки сосуда в условиях вакуума определяется по обычной формуле  $p = nkT$ , если  $F > \lambda^2$ , где  $F$  — площадь стенок сосуда.

## § 52

### ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ВАКУУМЕ

Рассмотрим теплопередачу между двумя пластинками с температурами  $T_1$  и  $T_2$  в условиях вакуума. В первом приближении будем полагать, что молекулы газа, столкнувшиеся с первой пластинкой, приобретают энергию, соответствующую температуре  $T_1$ , температура же  $T_2$  будет характеризовать энергию молекул, столкнувшихся со второй пластинкой. Легко понять, что между пластинками воз-

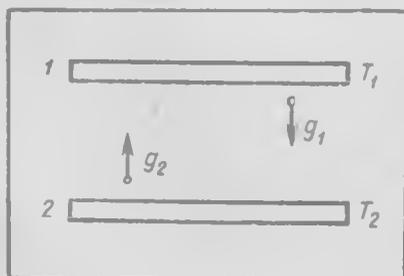


Рис. 5.6.

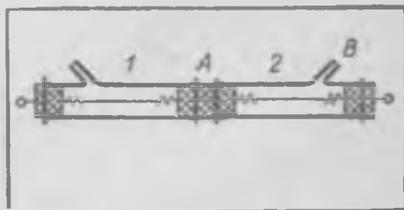


Рис. 5.7.

никает перенос энергии практически несталкивающимися молекулами. При этом внутри газа будет отсутствовать градиент температуры.

Запишем выражение для плотности потока внутренней энергии в направлении от пластинки 1 к пластинке 2 (рис. 5.6):

$$g_1 = \frac{1}{6} cnC_V^* T_1. \quad (52.1)$$

Здесь  $C_V^*$  — теплоемкость при постоянном объеме, приходящаяся на одну молекулу. Соответствующая плотность потока энергии в обратном направлении равна:

$$g_2 = \frac{1}{6} cnC_V^* T_2, \quad (52.3)$$

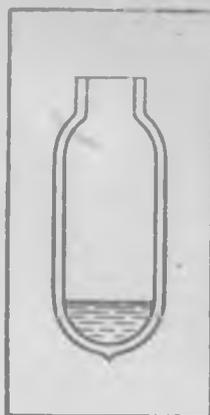


Рис. 5.8.

где  $n$  и  $c$  — средние значения концентрации молекул и скорости их теплового движения. Разность  $g_1 - g_2$ , очевидно, определит плотность теплопередачи (передачу теплоты через единицу площади за единицу времени):

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = \frac{1}{6} cnC_V^* (T_1 - T_2). \quad (52.4)$$

Воспользовавшись соотношением  $nC_V^* = \rho C_V$ , перепишем (52.3) в виде

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = \frac{1}{6} \rho C_V (T_1 - T_2), \quad (52.5)$$

здесь  $C_V$  — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Полученный результат показывает, что *теплопередача в условиях вакуума пропорциональна плотности газа.*

В действительности в условиях вакуума степень контакта падающих молекул со стенками недостаточна для передачи им при отражении средней энергии, соответствующей температуре твердого тела; при этом возникают скачки температур на границе газа со стенками. При учете последнего обстоятельства формула (52.5) принимает вид

$$\frac{\Delta Q}{F \cdot \Delta t} = \frac{1}{6} \rho C_V \alpha (T_1 - T_2), \quad (52.6)$$

где  $\alpha < 1$  — коэффициент аккомодации, учитывающий указанные выше скачки температур и зависящий от свойств газа и поверхностей твердых тел.

Зависимость теплопроводности газов от давления в условиях вакуума можно наблюдать с помощью устройства, изображенного на рисунке 5.7. Через две трубки 1 и 2, соединенные резиновой пробкой А, протянута проволока, нагреваемая электрическим током до красного свечения. Если из трубки 2 через отросток В выкачивать воздух форвакуумным насосом, то свечение проволоки в этой

трубке из красного переходит в более высокотемпературное (белое) вследствие уменьшения отвода теплоты газовой средой.

Согласно (52.6) понижением давления теплопроводность в вакууме можно сделать чрезвычайно малой. Это обстоятельство используется в сосудах Дьюара (рис. 5.8), предназначенных для хранения сжиженных газов и осуществления адиабатичности в ряде устройств. Сосуды Дьюара имеют двойные стенки, между которыми создается высокий вакуум, благодаря чему теплопроводность сосудов чрезвычайно мала. Передача теплоты извне в такого рода сосудах осуществляется главным образом излучением, для уменьшения которого стенки сосудов покрываются тонким слоем серебра.

## § 53

### ДИФFUЗИЯ В ВАКУУМЕ

Диффузионные процессы в вакуумных условиях называются эффузией газа. При эффузии наблюдается ряд своеобразных явлений, некоторые из них рассматриваются ниже.

**Изотермическая эффузия однородного газа.** Пусть одна часть газа *I* при давлении  $p_1 = n_1 kT$  отделена от другой его части *II*, находящейся при давлении  $p_2 = n_2 kT$ , перегородкой с отверстием  $F < \lambda^2$  (рис. 5.9), где  $\lambda$  — длина свободного пробега. При  $n_1 > n_2$  определим массу газа, протекающую через отверстие в единицу времени  $\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)$ . Согласно § 34 число молекул, переходящих из области *I* в область *II* за единицу времени, равно  $\frac{1}{4} n_1 c_a F$ . Поток молекул в противоположном направлении равен  $\frac{1}{4} n_2 c_a F$ . Результирующий перенос молекул за единицу времени  $\Delta Z / \Delta t$  из области *I* в область *II* определится разностью:

$$\frac{\Delta Z}{\Delta t} = \frac{1}{4} (n_1 - n_2) c_a \cdot F. \quad (53.1)$$

Умножая на массу молекул *m*, получим:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{\mu}{4RT} (p_1 - p_2) c_a \cdot F. \quad (53.2)$$

Соотношение (53.2) было на опыте подтверждено Кнудсенем (1909 г.).

**Изотермическая эффузия разнородных газов.** Пусть в опыте, изображенном на рисунке 5.9, в разных частях сосуда содержатся при одинаковом давлении разные газы с сильно отличающимися по массе молекулами, например в части *I* будет водород ( $\mu = 2$ ), в части *II* — кислород ( $\mu = 32$ ). Если открыть отверстие в перегородке ( $F < \lambda^2$ ), то возникнут встречные эффузионные потоки кислорода и водорода, пропорциональные их средним скоростям теплового дви-

жения. Так как  $c_a \sim \frac{1}{V\mu}$ , то средняя скорость молекул водорода будет в четыре раза больше соответствующей скорости для кислорода:  $c_{1a} = 4c_{2a}$ . В результате получается, что, хотя давление в обеих частях сосуда было одинаковым, поток молекул водорода  $\frac{1}{4} nc_{1a}F$  окажется больше встречного потока молекул кислорода  $\frac{1}{4} nc_{2a}F$  в четыре раза. Соответственно на первой стадии процесса эффузия приведет к появлению разности давлений. Но в конечном результате, со временем, произойдет выравнивание концентраций водорода и кислорода и их парциальных давлений (вначале это произойдет для более быстрых молекул легкой компоненты, позже — для более тяжелой компоненты).

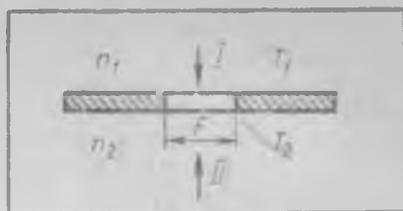


Рис. 5.9.

Пусть в схеме, изображенной на рисунке 5.9, в части I будет смесь кислорода с водородом, в части же II — полный вакуум. Тогда, как очевидно, после открытия отверстия в перегородке начало процесса будет характеризоваться появлением в части II сосуда газовой смеси, обогащенной легкой компонентой — водородом.

Эффузия широко используется для разделения газовых смесей, компоненты которых являются разными изотопами (разными по массе, но одинаковыми по химическим свойствам атомами) одних и тех же химических элементов. Такого рода смеси разделить химическим способом не удается.

Принцип эффузионного разделения газовой смеси показан на рисунке 5.10. Исходная газовая смесь под давлением подается в часть I прибора, отделенную от части II пористой перегородкой A. Малая часть смеси, проникшая в часть II прибора, обогащается легкой компонентой. Из части I прибора выходит смесь, обогащенная тяжелой компонентой. В результате многократного повторения такого процесса удается получить газ, значительно обогащенный легким изотопом соответствующего химического элемента.

**Термическая эффузия.** Рассмотрим случай, когда в разных частях сосуда, разделенного перегородкой с отверстием, находится однокомпонентный газ при одинаковых давлениях и разных температурах:  $T_1 > T_2$  (рис. 5.9). Если открыть отверстие, то, несмотря на одинаковые давления в обеих частях прибора, возникнет преимущественный поток молекул в ту

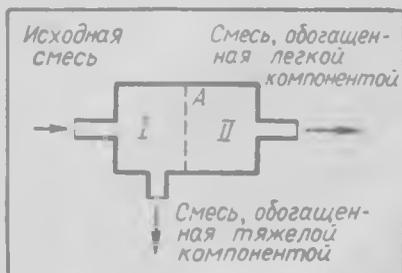


Рис. 5.10.

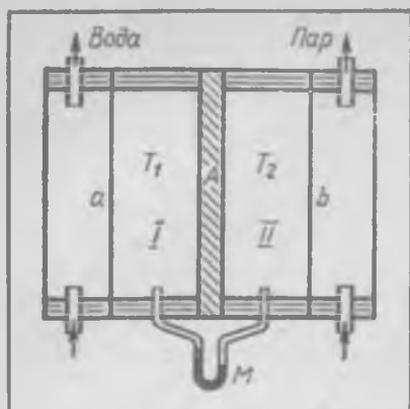


Рис. 5.11.

часть сосуда, где температура ниже. Как было показано в § 46, эффузия прекратится при концентрациях молекул  $n_1$  и  $n_2$ , удовлетворяющих условию (46.8):

$$n_1 \sqrt{T_1} = n_2 \sqrt{T_2}. \quad (53.3)$$

Учитывая, что  $p = nkT$ , найдем:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (53.4)$$

Таким образом, эффузионное равновесие при наличии разности температур в отличие от механического равновесия  $p_1 = p_2$

требует определенной разности давлений.

Опыты по наблюдению разности давлений между двумя неодинаково нагретыми частями газа, разделенными перегородкой с достаточно малыми отверстиями, были выполнены Рейнольдсом (1879 г.) и позднее Кнудсенom. Схема опытов показана на рисунке 5.11. Две части однокомпонентного газа разделены пористой перегородкой  $A$  и соединены между собой манометром  $M$ . Через металлическую стенку  $a$  газ в части  $I$  охлаждается проточной водой, а в части  $II$  через стенку  $b$  нагревается горячим паром. Опыт показал, что при достаточно малых давлениях в сосуде между его частями  $I$  и  $II$  возникает разность давлений, фиксируемая манометром. Результаты опыта согласуются с расчетом, основанным на формуле (53.4).

## Глава

# VI

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Реальные газы можно рассматривать как идеальные только при таких разрежениях, когда средние расстояния между молекулами становятся намного больше размеров молекул и свойства газов определяются концентрацией молекул, а не их взаимодействием. В случае плотных газов, когда расстояния между молекулами соизмеримы с их размерами, приходится учитывать межмолекулярные взаимодействия. Взаимодействие молекул в реальных газах характеризуется притяжением на больших расстояниях и отталки-

ванием на малых расстояниях. Поэтому размеры молекул следует связывать с проявлением сил отталкивания, а не с существованием у молекул каких-либо поверхностей, определяющих их объем. Приписываемые молекулам диаметры определяют средние расстояния, на которые могут сблизиться частицы в зависимости от энергии движения и величины сил отталкивания.

Реальные газы, как известно, при достаточно низких температурах и высоких давлениях конденсируются — переходят в жидкое состояние. Газ, который при данных условиях может находиться в равновесии со своей конденсированной фазой, часто называют паром. Как исключение, воду в газообразном состоянии даже при температурах и давлениях, превышающих критические значения, называют паром, а углекислый газ даже ниже критической температуры — газом.

## § 54

### ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА БОЙЛЯ—МАРИОТТА

Качественное отличие изотерм реального и идеального газов показано на рисунке 6.1. Сплошная кривая — изотерма реального газа, пунктирная — идеальная изотерма, описываемая законом Бойля — Мариотта. В области малых плотностей ( $V > V_1$ ) обе кривые совпадают.

При средних плотностях давление реального газа меньше, чем в случае, когда газ ведет себя как идеальный. Является также очевидным, что при указанных плотностях ( $V_1 < V < V_2$ , рис. 6.1) сжимаемость реального газа больше сжимаемости идеального. Это объясняется тем, что при средних плотностях проявляются молекулярные силы притяжения, которые делают газ более сжимаемым под воздействием внешних сил по сравнению с идеальным газом.

При больших плотностях ( $V < V_1$ , рис. 6.1) давление реального газа больше того, что можно ожидать от идеального, при этом сжимаемость реальной системы меньше сжимаемости идеальной. Это объясняется только тем, что при больших сжатиях проявляются силы отталкивания (размеры молекул),

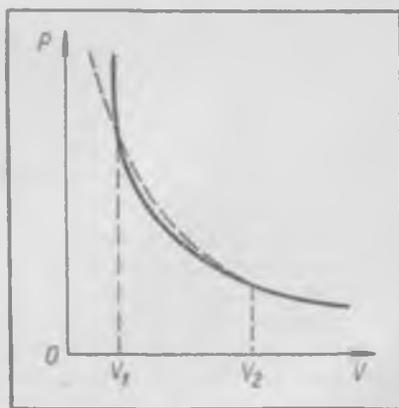


Рис. 6.1.

вследствие чего среда делается менее сжимаемой под воздействием внешних сил по сравнению с сжимаемостью идеального газа.

Характер действия межмолекулярных сил в первую очередь обусловлен зависимостью потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния  $r$  между ними. Для многих веществ потенциальная энергия парного взаимодействия молекул (потенциал) зависит только от расстояния между молекулами и определяется двумя составляющими:

$$\varphi(r) = \varphi_+(r) + \varphi_-(r), \quad (54.1)$$

здесь  $r$  — расстояние между центрами масс частиц,  $\varphi_+$  — положительная составляющая потенциала, связанная с проявлением сил отталкивания,  $\varphi_-$  — отрицательная составляющая потенциала, порождающая притяжение.

Обе составляющие потенциала (54.1) электрического происхождения (гравитационное взаимодействие молекул по сравнению с электрическим пренебрежимо мало) и по абсолютному значению убывают по разным законам с увеличением расстояний (зависимость  $\varphi_+(r)$  более сильная по сравнению с зависимостью  $\varphi_-(r)$ ).

## § 55

### РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Над жидкостью всегда образуется пар. Появление пара объясняется тем, что молекулы жидкости находятся в тепловом движении и некоторые из них, обладающие наибольшей кинетической энергией, отрываются от свободной поверхности жидкости и образуют над ней пар. Равновесному состоянию двухфазной системы жидкость — пар соответствует насыщенное состояние пара. В состоянии насыщения переход молекул из жидкости в пар компенсируется обратным их переходом из пара в жидкость.

Для каждой жидкости существует своя зависимость давления насыщенного пара ( $p_{н.п}$ ) от температуры, установить которую можно с помощью устройства, изображенного на рисунке 6.2. В вакуумированный сосуд заливается исследуемая жидкость, давление паров которой измеряется манометром  $M$ . Примерная зависимость  $p_{н.п}$  от  $T$  представлена на рисунке 6.3 кривой  $\tau K$ . Линия  $\tau K$  называется кривой фазового равновесия жидкость — пар или кривой насыщения. Ниже этой кривой располагаются точки, изображающие состояния с давлением паров, меньшим давления насыщения (ненасыщенные, или перегретые, пары). Из ненасыщенного состояния в насыщенное пар можно перевести многими путями, в частности изотермическим сжатием и изобарическим охлаждением (переходы 1,2 и 1, b, рис. 6.3).

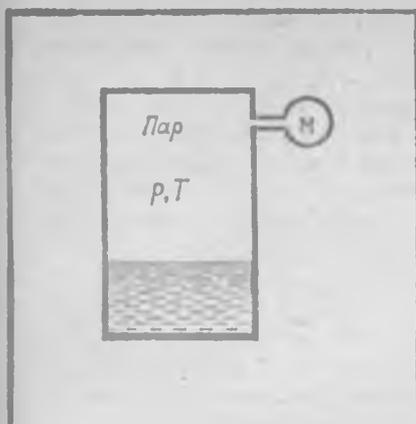


Рис. 6.2.

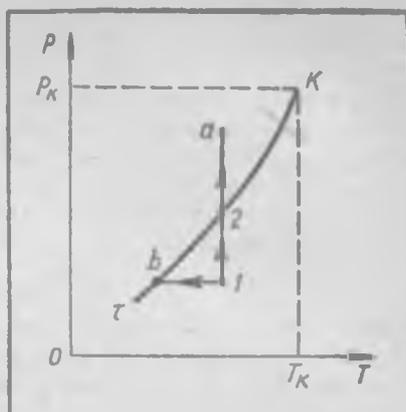


Рис. 6.3.

Любая точка над кривой насыщения соответствует жидкому состоянию или пересыщенному пару. Действительно, изотермическое сжатие насыщенного пара при отсутствии жидкости может и не сопровождаться конденсацией, тогда будут получены пересыщенные состояния. Пересыщенное состояние пара реализуется только в отсутствие центров конденсации (взвешенных капелек жидкости, твердых частиц или ионов). Пересыщенные состояния метастабильные (неустойчивые). Если в пересыщенный пар ввести центры конденсации, то излишек его массы по сравнению с массой насыщенного пара быстро сконденсируется. Обычно центры конденсации присутствуют, поэтому в эксперименте пересыщенное состояние можно получить на короткое время и только в результате быстрого охлаждения пара, например охлаждением паров воды адиабатическим расширением (рис. 2.10).

Если воздух очень тщательно очищен от пыли и других центров конденсации, то конденсация паров воды не наступает при пересыщениях до 400%. Пересыщенное состояние паров часто реализуется в высоких слоях атмосферы (пары воды, поднимаясь от Земли и охлаждаясь, могут на больших высотах становиться пересыщенными). Наблюдаемый в чистом небе белый след за летящим на большой высоте самолетом есть результат конденсации пересыщенных паров на частицах топлива, выбрасываемых двигателем.

Таким образом, часть изотермы 2, *a* на рисунке 6.3 может изображать как сжатие пересыщенного пара, так и сжатие жидкости.

Характерной особенностью кривой насыщения в координатах  $p$  и  $T$  является то, что она ограничена в области высоких температур. В конечной точке кривой насыщения жидкость и пар становятся тождественными по своим свойствам. Это явление можно проиллюстрировать опытом. На рисунке 6.11 изображен небольшой герметический стеклянный сосуд, частично заполненный жидкостью (примерно на  $1/3$  объема). Если нагревать этот сосуд, то вещество в нем

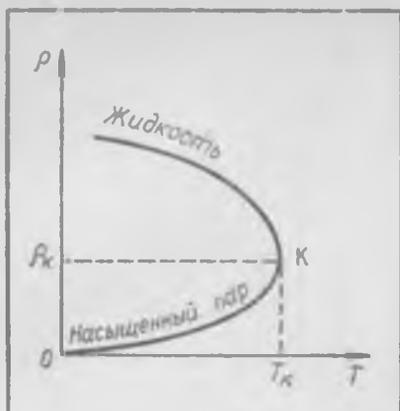


Рис. 6.4.

ра, критическое давление и критический мольный или удельный объем). На рисунке 6.3 конечная точка кривой насыщения  $K$  (критическая точка) соответствует критическому состоянию вещества. Начинается кривая в так называемой тройной точке  $\tau$ , о которой речь будет идти позднее.

На рисунке 6.4 показано, как изменяются плотности жидкости и насыщенного пара в зависимости от температуры. Плотность жидкости с повышением температуры уменьшается (верхняя ветвь кривой), а плотность пара растет (нижняя ветвь). Критическая точка  $K$  является общей для обеих ветвей, в этой точке плотности жидкости и пара равны (фазы тождественны).

## § 56

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Простейший изотермический процесс можно осуществить следующим образом. Газ, заключенный в сосуд  $1$  с подвижным поршнем  $2$  (рис. 6.5), медленно сжимают при неизменной температуре, делая одновременно отсчеты давления  $p$  и объема  $V$ . Результаты таких экспериментов, определяющие точки изотермы в переменных  $p, V$ , для температур ниже критических, схематически представлены на рисунке 6.6. Состояние  $1$  — состояние ненасыщенного пара. При изотермическом сжатии давление повышается до давления насыщенного пара  $p_{н.п}$  (точка  $2$ ); дальнейшее сжатие (при наличии центров конденсации) происходит при постоянном давлении: газ конденсируется в жидкость. Конденсация заканчивается в точке  $3$ , после чего на участке  $3-4$  имеет место сжатие жидкости (жидкости ха-

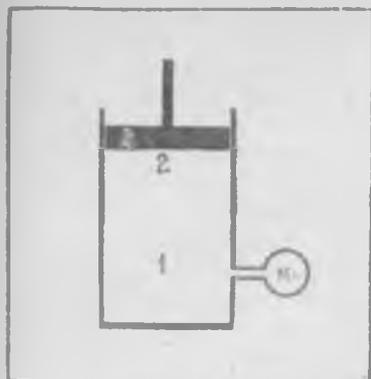


Рис. 6.5.

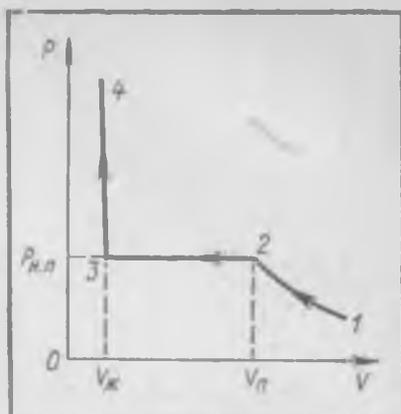


Рис. 6.6.

рактизируются малой сжимаемостью, поэтому наблюдается значительное возрастание давления при малых уменьшениях объема).

Вдали от критической точки насыщенные пары могут иметь настолько малую плотность, что для описания их свойств можно воспользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (56.1)$$

Например, для насыщенных паров воды при  $100^\circ\text{C}$  это вполне допустимо ( $p_{н.д} = 1$  атм).

Пусть на участке 1—2 (рис. 6.6) плотность паров такова, что к ним можно применить уравнение (56.1); тогда, очевидно, и для паров на участке 2—3 также применимо это уравнение. Излом графика в точке 2 объясняется тем, что конденсация сопровождается изменением массы пара и его объема при неизменных давлении и температуре. Однако уравнением (56.1) можно только описать свойства не слишком плотного пара; пользуясь им, нельзя, например, объяснить, почему же газ может конденсироваться в жидкость.

На рисунке 6.6 показана изотерма реального вещества при наличии в нем центров конденсации. В случае же отсутствия центров конденсации возможно получение пересыщенных состояний (участок 2—*a*, рис. 6.7). Как указывалось ранее, пересыщенные состояния метастабильны. Если, например, в пар, находящийся в состоянии *a*, ввести твердые частицы, то избыточная масса пара почти мгновенно сконденсируется и система из однофазного состояния перейдет в двухфазное (точка *b*, рис. 6.7). При больших сжатиях очищенного пересыщенного пара конденсация может произойти самопроизвольно (спонтанно) вследствие большой вероятности образований в плотной среде значительных групп сталкивающихся частиц, могущих стать зародышами жидкой фазы.

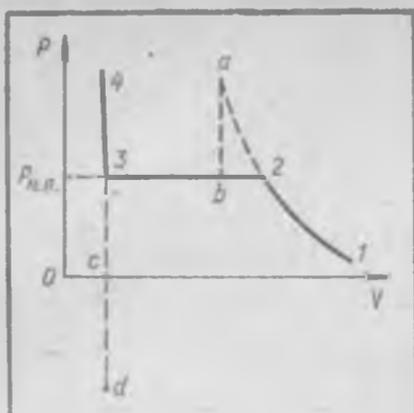


Рис. 6.7.

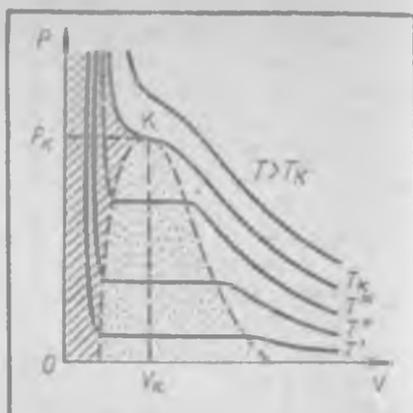


Рис. 6.8.

Конденсированная фаза также может находиться в метастабильных состояниях, ими могут быть, например, перегретые и растянутые состояния жидкости (участки 3—с и с — d, рис. 6.7). Рассмотрим условия получения перегретой жидкости. Чтобы жидкость закипела, необходимо равенство внешнего давления и давления насыщенного пара, но это только необходимое условие. Для кипения жидкости нужно еще наличие в ней центров парообразования (твердых частичек, микротрещин и шероховатостей на поверхности нагрева), у которых образуются пузырьки пара. Если пузырьки предварительно убрать, например, сжатием жидкости до давления 400 атм, то нагреванием или понижением давления можно ее перевести в перегретое состояние — в состояние, при котором внешнее давление меньше давления насыщенного пара. Устройство, показанное на рисунке 6.5, позволяет осуществить в предварительно подготовленной жидкости перегретые состояния, для этого резко снижают давление над жидкостью. Если в такую жидкость ввести центры парообразования, то произойдет бурное вскипание с переходом системы в двухфазное состояние (точка, изображающая состояние системы, перейдет с отрезка 3 — с на отрезок 3—2, рис. 6.7).

Точки на отрезке с — d соответствуют состояниям жидкости под отрицательным давлением (растянутая жидкость). Такого рода состояния также можно создать при помощи устройства, изображенного на рисунке 6.5, при отсутствии центров кипения и смачивании поршня жидкостью. В этих условиях к поршню можно прикладывать значительные растягивающие усилия (до нескольких сотен килограммов на квадратный сантиметр).

На рисунке 6.8 схематично показаны изотермы для нескольких температур. Как видно из рисунка, с повышением температуры ( $T' < T'' < T''' < T_{к}$ ) горизонтальные участки изотерм, соответствующие переходу жидкость — пар, сокращаются и при критической температуре горизонтальный участок вырождается в точку перегиба

(критическую точку). Изотерму, содержащую критическую точку, называют критической изотермой. При температурах, превышающих критическую, образование жидкости уже невозможно. Таким образом, критическая температура — это такая температура, при которой уже нельзя сжатием осуществить сжижение вещества. Соответственно для сверхкритических состояний не имеет смысла газ называть паром.

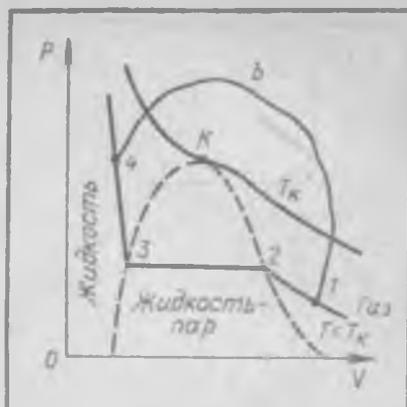


Рис. 6.9.

Если провести линию через крайние точки горизонтальных участков (рис. 6.8), получается колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эту кривую называют бинадалью. Слева от нее расположена область жидких состояний, справа — газообразных.

Следует отметить, что на линейных участках изотерм, изображающих двухфазные состояния вещества, сжимаемость системы равна бесконечности  $-\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \infty$ : значительные изменения объема происходят практически без изменения давления. Такова же будет и сжимаемость системы в критической точке как точке перегиба на критической изотерме.

Впервые семейство изотерм, аналогичных изображенным на рисунке 6.8, было получено Эндрюсом (1866 г.) в экспериментах с углекислотой ( $t_k = 31,1^\circ\text{C}$ ). Эндрюс обнаружил также непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому. Возможность такого перехода поясняется рисунком 6.9. На этом рисунке показана область жидкого, двухфазного и газообразного состояний вещества. От газообразного состояния 1, взятого при температуре ниже критической, можно перейти в жидкое состояние 4 двумя путями: изотермическим сжатием (1—2—3—4) и в обход критической точки сложным процессом 1 b 4. Во втором случае во всех стадиях процесса вещество будет однородным, происходит непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому.

Возможность непрерывного перехода из газообразного в жидкое состояние, минуя стадию сосуществования фаз, показывает, что между жидкостью и газом нет принципиального качественного различия. Конечно, газы и жидкости во многом различаются между собой, но это различие в основном обусловлено различием в их плотностях. Непрерывные переходы из твердого состояния в жидкое или газообразное, как показывают опыты, невозможны. Последнее объясняется глубокими качественными отличиями твердых (кри-

сталлических) тел от газов и жидкостей: у твердых тел имеется строгая упорядоченность в расположении частиц, которая отсутствует у газов и жидкостей.

Существование непрерывного перехода от газа к жидкости позволяет заключить, что возможно найти такое уравнение состояния системы, которое будет пригодным для описания как газов, так и жидкостей; в пределе, при больших разрежениях, это уравнение, очевидно, должно переходить в уравнение Клапейрона — Менделеева.

Для более ясного представления о величинах, характеризующих процесс конденсации, приведем некоторые данные, относящиеся к воде (жидкости и пару). При  $100^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара воды равно 1 атм. Пользуясь уравнением для идеального газа, найдем мольный объем насыщенного пара при  $100^{\circ}\text{C}$ :

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 373,15}{1,013 \cdot 10^6} = 3,06 \cdot 10^2 \text{ (см}^3\text{/моль)}.$$

Мольный объем жидкой воды равен примерно  $18 \text{ см}^3\text{/моль}$ . Отношение объемов газовой и жидкой фаз воды при указанной температуре будет около 1700. Поэтому точно представить на графике изотерму перехода от пара к жидкости в системе координат  $p$  и  $V$  (далеку от критической) затруднительно. Соответственно графики на рисунках 6.6—6.9 даны схематично (они только качественно передают характер изотермических изменений).

На рисунке 6.10 показаны графики из работ Михельса, количественно передающие изотермические изменения углекислого газа вблизи критической температуры. Объемы даны в единицах Амага:  $1 \text{ Амага} = 22\,415 \text{ см}^3\text{/моль}$ .

Между изотермами  $t = 31,013^{\circ}\text{C}$  и  $31,186^{\circ}\text{C}$  должна проходить критическая изотерма ( $t_k = 31,1^{\circ}\text{C}$ ). Из приведенных графиков видно, что если бы и удалось снять критическую изотерму, то определить на ней положение точки перегиба из-за существования вблизи этой точки довольно большого пологого участка кривой было бы затруднительно. Именно поэтому критический объем в экспериментах определяется с гораздо меньшей точностью, чем критическая температура и критическое давление.

Критическая температура согласно определению представляет собой температуру, при которой и выше которой нельзя газ сжатием перевести в жидкое состояние. Из этого, конечно, не следует, что при сверхкритических температурах вещество по своим свойствам всегда близко к свойствам газообразного состояния. Действительно, при сверхкритических температурах вещество можно сжать до объемов, которым соответствует жидкость при температурах ниже критической (см. изотерму на рис. 6.10 при  $t = 31,523^{\circ}\text{C}$ ). Конечно, при таких плотностях нельзя говорить о газообразном состоянии вещества, такое состояние по структуре ближе будет к жидкости, хотя от нее отличается коренным образом (оно не имеет свободной поверхности).

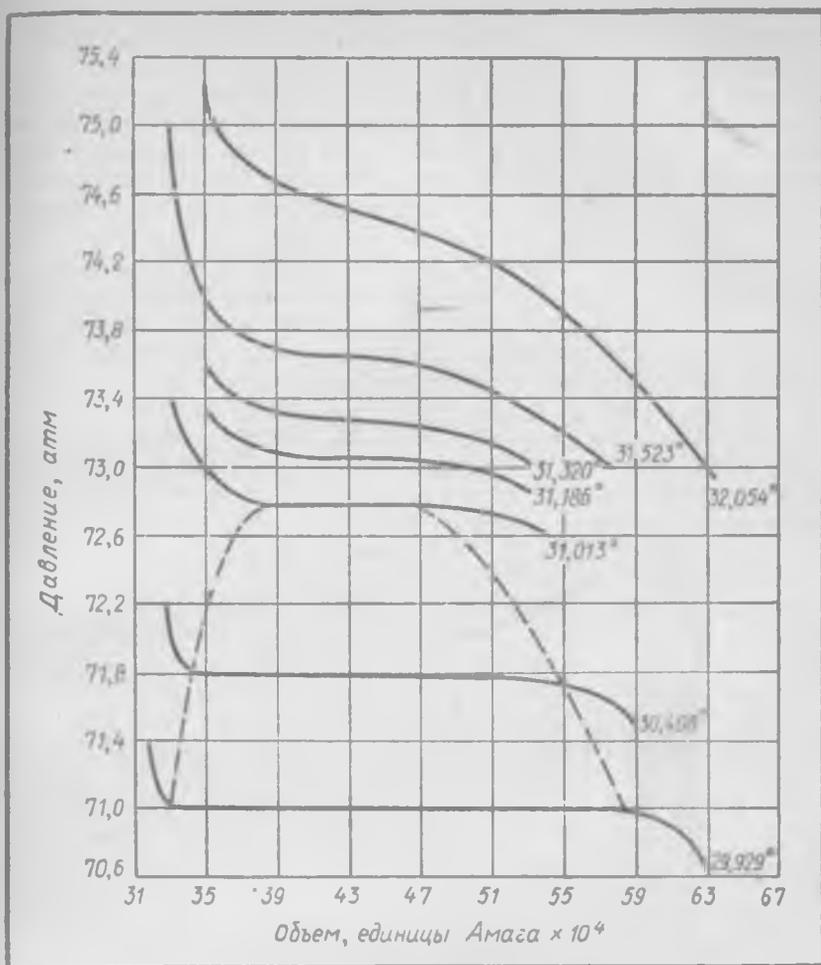


Рис. 6.10.

Процесс перехода вещества через критическое состояние легко наблюдать в следующем опыте. Стеклоанную ампулу (рис. 6.11), частично заполненную эфиром, помещают в печь, снабженную слюдяным окошком. Затем, повышая температуру, наблюдают за мениском — свободной поверхностью раздела между жидкостью и паром. Если ампула содержит столько жидкости, сколько нужно для того, чтобы при достижении критической температуры плотность вещества была критической, то при нагревании эфира мениск не будет перемещаться вдоль ампулы и при достижении критической температуры ( $194^{\circ}\text{C}$ ) внезапно исчезнет (объем ампулы равен критическому объему для данной массы вещества). Если в ампуле



Рис. 6. 11.

заклучено докритическое количество эфира (объем ампулы больше критического объема), то при ее нагревании мениск будет опускаться, пока вся жидкость не испарится. Наоборот, если ампула содержит большее количество жидкости, чем это нужно для создания критической плотности (объем ампулы меньше критического объема), то при нагревании мениск будет подниматься вверх, пока вся ампула не заполнится жидкостью. Пояснения указанным явлениям можно дать, пользуясь рисунком 6.8.

Разные вещества имеют различные значения критических параметров. Самой низкой критической температурой обладает гелий. В таблице X приведены критические параметры некоторых веществ. При этом по критическим плотностям (плотности вещества в критической точке), приведенным в таблице, легко найти молярные критические объемы ( $V_k = \mu/\rho_k$ ).

Таблица X  
Критические параметры некоторых веществ

Вещество	$t$ , °C	$p$ , атм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Вещество	$t$ , °C	$p$ , атм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Гелий	-267,96	2,26	0,0693	Двуокись углерода	31,1	72,9	0,468
Неон	-228,65	26,86	0,484	Бензол	289,5	48,6	0,300
Аргон	-122,4	48,0	0,531	Метан	-82,1	45,8	0,162
Ксенон	16,7	58,22	1,11	Этан	32,3	48,2	0,203
Водород	-239,9	12,8	0,031	Н-пропан	96,8	42,0	0,220
Азот	-147,0	33,5	0,311	Н-пентан	196,6	33,3	0,232
Кислород	-118,4	50,1	0,430	Н-гексан	234,7	29,9	0,234
Аммиак	132,4	111,5	0,235	Н-октан	296,7	24,6	0,233
Вода	374,2	218,5	0,324	Четырех-хлористый углерод	283,2	45,0	0,558

## § 57

### ПОТЕНЦИАЛ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ

По своим электрическим свойствам молекулы всех веществ делятся на полярные (дипольные) молекулы и неполярные. В молекулах первого типа центры отрицательных и положительных электрических зарядов не совпадают; к таким молекулам, в частности, относятся молекулы воды. В неполярных молекулах центры положительных и отрицательных зарядов совпадают (молекулы

азота, кислорода, водорода, бензола, насыщенных углеводородов и др.). Межмолекулярные взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Природа ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия молекул электрическая. Для неполярных молекул усредненное взаимодействие зависит только от расстояний между ними  $r$ . Именно для такого рода молекул потенциальная энергия их парного взаимодействия (потенциал парного взаимодействия или межмолекулярный потенциал) может быть представлена в виде суммы (54.1):

$$\varphi(r) = \varphi_+(r) + \varphi_-(r). \quad (57.1)$$

Электронная теория вещества позволяет записать в явном виде только вторую составляющую (57.1), обуславливающую притяжение между молекулами:  $\varphi_-(r) \sim 1/r^6$ . Для первой составляющей (57.1), порождающей межмолекулярные силы отталкивания, эмпирически подобрана зависимость  $\varphi_+(r) \sim 1/r^{12}$ . Записанное в явном виде выражение (57.1) определяет потенциал парного взаимодействия неполярных молекул:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (57.2)$$

где  $A$  и  $B$  — характеристические постоянные, зависящие от особенностей строения молекул. Записанный в такой форме потенциал носит название потенциала Леннарда-Джонса, часто его называют также потенциалом 6—12.

Отметим, что для полярных молекул выражение (57.2) дополняется третьим слагаемым, учитывающим усредненное дипольное взаимодействие и зависящим не только от расстояния, но и от температуры.

Положительная потенциальная энергия отталкивания двух молекул меняется с изменением расстояния быстрее (см. рис. 6.12, а), чем отрицательная энергия притяжения. Графически зависимость

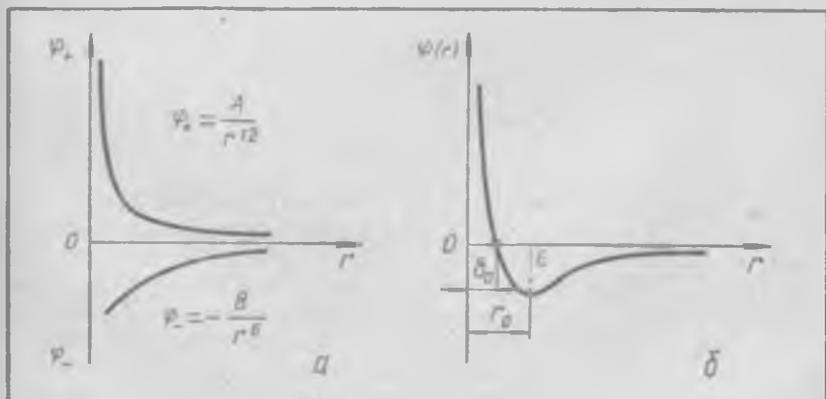


Рис. 6.12.

полной потенциальной энергии  $\varphi(r) = \varphi_+(r) + \varphi_-(r)$  от расстояния  $r$  между молекулами представлена на рисунке 6.12, б. Для зависимости  $\varphi(r)$  характерен минимум (потенциальная яма) при  $r=r_0$ . «Потенциальная яма» межмолекулярного взаимодействия определяется двумя параметрами: глубиной  $\epsilon$  и так называемым нулевым диаметром молекул  $\delta_0$ . Эти параметры характеризуют химическую природу молекул. Как видно из рисунка 6.12, б,

$$\varphi(\delta_0) = 0, \quad \varphi(r_0) = -\epsilon. \quad (57.3)$$

Кривая  $\varphi(r)$  идет так, что при  $r \rightarrow \infty$  она асимптотически приближается к оси  $r$  (к нулевым значениям  $\varphi$ ).

Учитывая, что

$$\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_0} = 0, \quad (57.4)$$

и исключая из уравнений (57.2), (57.3) и (57.4) постоянные  $A$ ,  $B$  и  $r_0$ , можно получить другой вид записи потенциала 6—12:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\delta_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta_0}{r}\right)^6 \right]. \quad (57.5)$$

Силы межмолекулярного взаимодействия определяются производной  $f = -\frac{d\varphi}{dr}$ . Для потенциала 6—12

$$f(r) = 24\epsilon \left( \frac{\delta_0^6}{r^7} - 2 \frac{\delta_0^{12}}{r^{13}} \right). \quad (57.6)$$

Сопоставление зависимостей (57.5) и (57.6), представленных графиками, дано на рисунке 6.13. При  $r > r_0$  силы межмолекулярного взаимодействия отрицательные (притяжение), при  $r < r_0$  силы взаимодействия положительные (отталкивание). В точке  $r=r_0$   $f(r)=0$  — силы притяжения компенсируются силами отталкивания. Силы притяжения максимальны при  $r=r_{00}$  ( $\frac{d^2\varphi}{dr^2}=0$ ). Пользуясь (57.5) и (57.6), легко найти:

$$\begin{aligned} \text{а) } r_0 &= 2^{\frac{1}{6}} \delta_0 = 1,1225\delta_0, \\ \text{б) } r_{00} &= \left(\frac{26}{7}\right)^{\frac{1}{6}} \delta_0 = 1,245\delta_0. \end{aligned} \quad (57.7)$$

Согласно соотношениям (57.7) рисунки 6.12 и 6.13 чрезвычайно схематичны. В действительности «потенциальные ямы» взаимодействия молекул очень «узкие», что свидетельствует о небольшой области проявления заметных межмолекулярных сил.

Рассмотрим на основе зависимости (57.5) процесс сближения и соударения молекул. Поместим центр одной из молекул в начало координат (рис. 6.14), а центр второй молекулы будем считать перемещающимся по оси  $r$  из бесконечности по направлению к первой при начальном запасе кинетической энергии  $E_{к.м.} = E_1 (\sim T_1)$ .

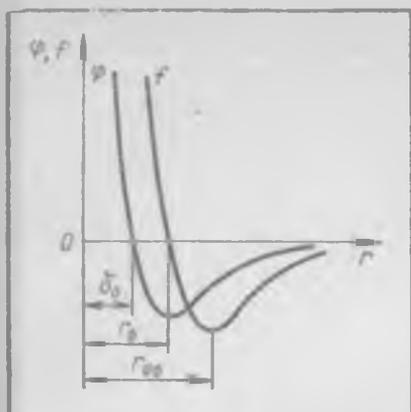


Рис. 6.13.

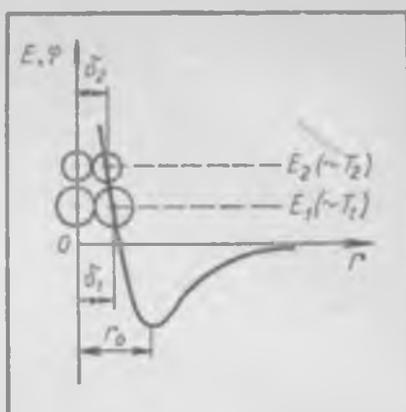


Рис. 6.14.

Приближаясь к первой молекуле, вторая под действием сил притяжения до расстояния  $r=r_0$  движется со все возрастающей скоростью, при этом полная энергия двух молекул  $E_k + \varphi(r)$  остается неизменной (изолированная система) и равной  $E_1$ :

$$E_k + \varphi(r) = E_1 (\sim T_1), \quad (57.8)$$

где  $E_k = mv^2/2$  ( $m$  — масса частицы). На рисунке 6.14 сплошной линией изображена зависимость  $\varphi(r)$  и пунктирной линией — общий запас энергии (57.8). При сближении молекул до расстояний  $r=r_0$  возрастание кинетической энергии перемещающейся молекулы происходит за счет убыли потенциальной энергии взаимодействия частиц. При прохождении второй молекулой точки  $r=r_0$  притяжение сменяется отталкиванием и дальнейшее движение будет сопровождаться быстрой потерей ее скорости: кинетическая энергия переходит в потенциальную. В момент, когда потенциальная энергия  $\varphi(r=\delta_1)$  становится равной полной энергии системы  $E_1$ , скорость второй молекулы обращается в нуль. Минимальное расстояние  $\delta_1$ , на которое сближаются центры молекул при данном запасе энергии  $E_1$ , представляет собой эффективный диаметр молекул. После остановки второй молекулы процессы начнут протекать в обратном направлении: сначала молекула начнет удаляться со все возрастающей скоростью под воздействием отталкивания, после же расстояния  $r=r_0$  начнут действовать замедляющие силы притяжения, в результате молекула удаляется в бесконечность с кинетической энергией  $E_1$ .

Из рисунка 6.14 видно, что при увеличении начального запаса энергии второй молекулы  $E_2 > E_1$  минимальное расстояние  $\delta_2$ , на которое сближаются молекулы, оказывается меньше  $\delta_1$ . Стало быть, эффективный диаметр молекул зависит от их средних энергий, а следовательно, и от температуры: с повышением температуры эффективный диаметр молекул уменьшается. Однако при  $r < \delta_0$  по-

тенциальная кривая поднимается круто, поэтому при изменении температуры  $\delta$  изменяется очень мало.

Наиболее надежные значения параметров  $\delta_0$  и  $\epsilon$  потенциала 6—12 определяются из результатов измерения вязкости разреженных газов, для которых статистическая механика при учете парных столкновений молекул дает строгие выражения. Обычно параметр  $\delta_0$  выражают в ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-8}\text{ см}$ ), а величину  $\epsilon$  — отношением  $\epsilon^* = \epsilon/k$ , где  $k$  — постоянная Больцмана. Соответственно глубина потенциальных ям измеряется в кельвинах. В таблице XI представлены параметры потенциала 6—12 для некоторых веществ.

Таблица XI  
Параметры потенциала 6—12 для некоторых веществ

Вещество	$\delta_0, \text{Å}$	$\epsilon^*, \text{К}$	Вещество	$\delta_0, \text{Å}$	$\epsilon^*, \text{К}$
Гелий	2,576	10,22	Углекислота	3,897	213
Неон	2,789	35,7	Бензол	5,270	440
Аргон	3,418	124	Метан	3,796	144
Ксенон	4,055	229	Этан	4,418	230
Водород	2,968	33,3	Н-пропан	5,061	254
Азот	3,681	91,5	Н-пентан	5,769	345
Кислород	3,433	113	Н-гексан	5,909	413
			Четыреххлористый углерод	5,881	327

## § 58

### УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Один из способов отыскания уравнения, пригодного для описания свойств плотных (реальных) газов, заключается во введении поправок в уравнение идеального газа

$$pV = RT, \quad (58.1)$$

учитывающих конечные размеры молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

В (58.1) под  $V$  подразумевается объем сосуда, в котором заключен газ. В случае идеального газа молекулы как точечные образования свободно движутся во всем объеме сосуда. В плотных газах при повышенных давлениях молекулы сталкиваются между собой, их центрам масс, очевидно, доступен не весь объем сосуда из-за проявления сил отталкивания (размеров частиц). Чтобы учесть это обстоятельство, нужно из объема сосуда вычесть ту его часть,

которая недоступна для движения молекул. Обозначив эту часть объема через  $b$ , перепишем (58.1) в виде

$$p(V-b) = RT. \quad (58.2)$$

Величина  $b$  есть поправка, учитывающая размеры молекул, которую мы будем называть эффективным объемом молекул или запрещенным объемом системы. Разность  $V-b$  определяет так называемый свободный объем системы — объем, в котором движутся центры масс частиц.

Кроме сил отталкивания, которые учитываются поправкой  $b$ , существуют силы межмолекулярного притяжения. Эти силы порождают дополнительное, так называемое молекулярное давление, направленное внутрь газа. Таким образом, реальный газ находится под воздействием двух давлений — внешнего и молекулярного ( $p + \Pi$ , где  $\Pi$  — молекулярное давление). С введением поправок, учитывающих как межмолекулярное отталкивание, так и притяжение, уравнение состояния приобретает следующий вид:

$$(p + \Pi)(V-b) = RT. \quad (58.3)$$

Ван-дер-Ваальс (1873 г.) дал истолкование поправки на объем молекул из простых механических представлений. Будем рассматривать молекулы как сферические образования с диаметром  $\delta$ . Центры масс двух сталкивающихся молекул могут сблизиться только на расстояние  $\delta$  (рис. 6.15), при этом обе частицы вписываются в сферу объемом  $\frac{4}{3}\pi\delta^3$  (эффективный объем, приходящийся на две молекулы). Соответственно эффективный объем, приходящийся на одну молекулу, определится величиной

$$\tau_1 = \frac{2}{3}\pi\delta^3. \quad (58.4)$$

Умножив последнее на число Авогадро, мы, следуя Ван-дер-Ваальсу, найдем искомую поправку:

$$b = \frac{2}{3}\pi\delta^3 N_0. \quad (58.5)$$

Если за собственный объем молекулы принять объем сферы радиусом  $r = \delta/2$ , то из (58.5) следует, что поправка  $b$  по Ван-дер-Ваальсу в четыре раза больше собственного объема молекул.

Ниже на основе молекулярных представлений дается более современное обоснование поправки на давление.

Соударения молекул заканчиваются при расстояниях между ними  $\delta \leq \delta_0$  (рис. 6.14). Так как поправкой  $b$  учитываются столкновения молекул, то для определения молекулярного давления

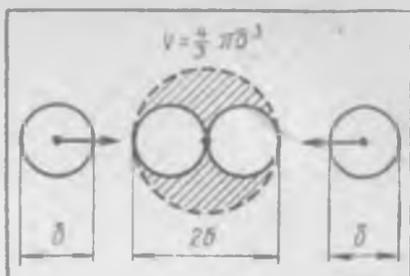


Рис. 6.15.

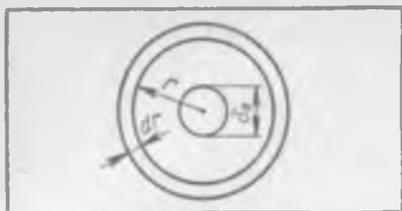


Рис. 6.16.

следует суммировать взаимодействия частиц при  $r \gg \delta_0$ . Для нахождения такой суммы рассмотрим около одной молекулы шаровой слой радиусом  $r$  и толщиной  $dr$  (рис. 6.16). В среде с концентрацией частиц  $n$  энергия взаимодействия фиксированной молекулы  $1$  с любой из молекул шарового слоя равна  $\varphi(r)$ ; энергия же, приходящаяся на

одну молекулу, при этом будет  $\varphi(r)/2$ . Объем шарового слоя  $4\pi r^2 dr$ , число молекул в нем  $n4\pi r^2 dr$ , соответственно потенциальная энергия молекулы  $1$  относительно молекул выделенного шарового слоя определится произведением

$$dW_1 = \frac{\varphi(r)}{2} n4\pi r^2 dr.$$

Беря интеграл от последнего выражения

$$W_1 = 2\pi n \int_{\delta_0}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr,$$

найдем отрицательную составляющую потенциальной энергии взаимодействия одной молекулы со всеми другими (при  $r > \delta_0$ ,  $\varphi(r) < 0$ ). Соответственно потенциальная энергия притяжения, рассчитанная на моль ( $W = W_1 N_0$  при  $n = N_0/V$ ), записывается в виде

$$W = \frac{2\pi N_0^2}{V} \int_{\delta_0}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr.$$

Если обозначить

$$a = -2\pi N_0^2 \int_{\delta_0}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr, \quad (58.6)$$

то

$$W = -\frac{a}{V}. \quad (58.7)$$

Постоянная  $a$ , характеризующая вещество (константа вещества), вычисляется через потенциальную функцию взаимодействия молекул; ее называют силовой постоянной Ван-дер-Ваальса.

Если взаимодействие молекул описывается потенциалом 6—12:

$$\varphi(r) = 4e \left[ \left( \frac{\delta_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_0}{r} \right)^6 \right], \quad (58.8)$$

то выражение (58.6) позволяет установить связь силовой постоянной  $a$  с параметрами межмолекулярного потенциала:

$$a = \frac{16}{9} \pi N_0^2 e \delta_0^3. \quad (58.9)$$

Молекулярное давление обусловлено наличием отрицательной составляющей потенциальной энергии (58.7) и определяется ее производной по объему:

$$P = -\frac{dW}{dV} = -\frac{a}{V^2}.$$

Знак «минус» показывает, что это давление направлено внутрь системы (против внешней нормали к поверхности, ограничивающей систему). Опустив знак минус, запишем:

$$P = \frac{a}{V^2}. \quad (58.10)$$

Из (58.3) и (58.10) следует, что

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (58.11)$$

Это есть уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа. Для произвольного количества газа оно имеет вид

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT, \quad (58.12)$$

где  $\nu = m/\mu$  — число молей вещества в рассматриваемом объеме  $V$  (учащимся полезно самостоятельно вывести формулу 58.12 из 58.11).

В заключение остановимся на приближенном характере уравнения Ван-дер-Ваальса. Введенная выше поправка на объем молекул (58.5) получена из рассмотрения только парных столкновений частиц. При больших плотностях газа будут, несомненно, происходить и столкновения более высоких порядков (столкновения трех, четырех и т. д. молекул), которые в более строгой теории также следует учитывать при установлении связи эффективного объема молекул с размерами частиц. Далее, несмотря на то что эффективный диаметр молекул зависит от температуры, в теории первого приближения полагают поправку на объем постоянной ( $b = \text{const}$ ).

Из-за указанных приближений уравнение Ван-дер-Ваальса, хотя и лучше описывает свойства реальных газов, чем уравнение Клапейрона — Менделеева, все же малопригодно для количественных расчетов.

Несмотря на указанные недостатки, уравнение Ван-дер-Ваальса имеет чрезвычайно большое значение в молекулярной физике главным образом из-за возможности описания с его помощью критического состояния вещества и перехода вещества из газообразного состояния в жидкое.

Постоянная  $b$  измеряется в единицах объема. Единицы силовой постоянной  $a$  определяются тем, что величина  $a/V^2$  должна иметь размерность давления. Поэтому  $a$  измеряется в системе СИ в  $\text{Н} \cdot \text{м}^4$ , а в системе СГС в  $\text{дин} \cdot \text{см}^4$ . Часто значения  $a$  дают в  $\text{атм} \cdot \text{см}^6$ . Константы  $a$  и  $b$  находятся по критическим параметрам веществ.

## § 59

### ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПОСТОЯННЫЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение Ван-дер-Ваальса после преобразований приводится к виду

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (59.1)$$

Это уравнение третьей степени относительно объема и имеет три корня (фиксированным значениям температуры и давления соответствуют три значения объема). Эти три корня могут быть либо все действительные, либо два из них мнимые и один действительный; мнимые корни для рассматриваемого уравнения не имеют физического смысла, и мы на них останавливаться не будем.

Одна из изотерм уравнения (59.1) (изотерма Ван-дер-Ваальса) для температуры ниже критической представлена на рисунке 6.17. Эта изотерма имеет  $s$ -образный участок с наличием максимума и минимума, так что на этом участке одному значению давления, например  $p_1$ , соответствуют три значения объема:  $V_1 > V_2 > V_3$ . Сопоставление полученных результатов с действительными свойствами газов и паров позволяет заключить, что максимальному из трех объемов соответствует газообразное состояние, минимальному — жидкое. Очевидно, при давлениях  $p < p'$  вещество будет только в газообразном состоянии, а при  $p > p''$  — в жидком. Таким образом, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса переход вещества от газообразного состояния (большие объемы) к жидкому (малые объемы) осуществляется через последовательность про-

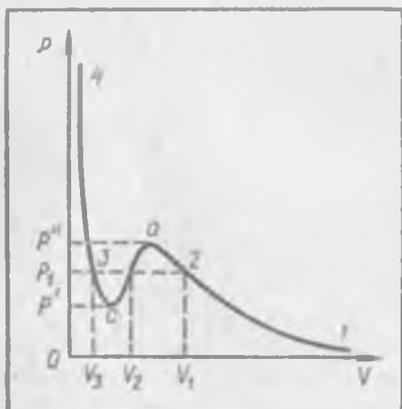


Рис. 6.17.

межуточных состояний, которые отображаются s-образным участком графика изотермических изменений (рис. 6.17). При этих переходах вещество все время остается однородным (имеет место непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому).

Для качественного сравнения экспериментальных изотерм с изотермой Ван-дер-Ваальса свойства реальных веществ схематически (качественно) можно изобразить кривой 1, 2, 3, 4 (рис. 6.17), которую ниже мы будем называть опытной изотермой. Из сравнения указанных кривых видно, что вместо получаемого на опыте линейного участка 2, 3 изотерма Ван-дер-Ваальса имеет характерный завиток 2, а, с, 3.

Следует отметить, что идея о непрерывности перехода от газообразного состояния к жидкому, вытекающая из уравнения Ван-дер-Ваальса, не является абсурдной. Как это отмечалось в § 56, такого рода переходы возможны в обход критического состояния вещества. Ниже критической температуры, как показывает опыт, такие переходы не реализуются.

Давление  $p_1$  (рис. 6.17) соответствует давлению насыщенного пара. Соответственно участки изотермы Ван-дер-Ваальса 2, а и с, 3 можно интерпретировать как состояния пересыщенного пара и перегретой жидкости (метастабильные состояния). Участок завитка изотермы а, с не может быть получен в опыте с реальными веществами. Действительно, при изотермическом сжатии от состояния а к состоянию с давление должно падать, в то время как в эксперименте изотермическое сжатие однородной системы можно получить только увеличением давления.

Сравнение экспериментальных изотерм с изотермой Ван-дер-Ваальса приводит к следующим результатам. Участок 1, 2 изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 6.17) интерпретируется как сжатие пара до насыщения, 2, а — пересыщенные состояния пара; с, 3 — перегретые состояния жидкости, 3, 4 — изотермическое сжатие жидкости. Большая крутизна участка 3, 4 свидетельствует о том, что производная  $\frac{dV}{dp}$ , а значит, и сжимаемость  $-\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$  жидкостей очень мала: для незначительных изменений объема требуются очень большие изменения давления.

Возможность объяснить на основе уравнения Ван-дер-Ваальса переход из газообразного состояния в жидкое явилась в свое время большим достижением молекулярной теории. Описание же самого перехода — расщепления системы на две фазы — относится к еще не решенным до конца проблемам теоретической физики.

Значения постоянных Ван-дер-Ваальса, полученных из критических параметров, могут быть использованы для приближенной количественной оценки сжатия паров вплоть до состояния насыщения. В то же время такого рода постоянные нельзя применять для количественной оценки каких-либо изменений в жидкостях. Дело в том, что постоянная  $b$ , определенная указанным способом, оказы-

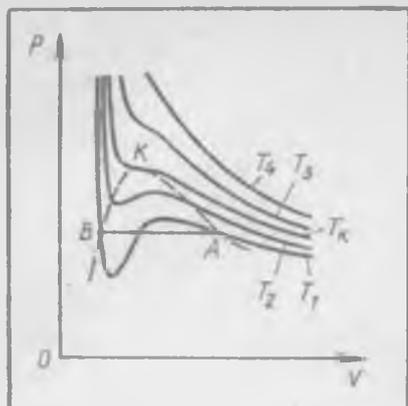


Рис. 6.18.

вается по величине больше мольного объема жидкости вдали от критической температуры.

На рисунке 6.18 изображены изотермы Ван-дер-Ваальса для нескольких температур (семейство изотерм). При повышении температуры s-образный участок изотерм уменьшается, и при некоторой температуре  $T_k$ , имеющей смысл критической температуры, он вырождается в точку перегиба (критическую точку). При более высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса напоминают изотермы идеальных газов.

Тот факт, что теория Ван-дер-Ваальса предсказывает наличие критической точки и критической температуры для всех веществ, имеет фундаментальное значение.

Найдем связь критических параметров вещества с постоянными уравнения Ван-дер-Ваальса. Для этого перепишем это уравнение (58.11) в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (59.2)$$

В критической точке (как точке перегиба на изотерме) первая и вторая производные

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \end{aligned} \quad (59.3)$$

должны быть равны нулю. Соответственно для критической точки будут справедливы уравнения:

$$\begin{aligned} \text{а) } p_k &= \frac{RT_k}{V_k-b} - \frac{a}{V_k^2}, \\ \text{б) } \frac{2a}{V_k^3} - \frac{RT_k}{(V_k-b)^2} &= 0, \\ \text{в) } \frac{RT_k}{(V_k-b)^3} - \frac{3a}{V_k^4} &= 0. \end{aligned} \quad (59.4)$$

Из последних двух уравнений легко найти:

$$\begin{aligned} \text{а) } V_k &= 3b, \\ \text{б) } p_k &= \frac{a}{3V_k^2}. \end{aligned} \quad (59.5)$$

Соотношения (59.5) уже позволяют определить постоянные  $a$  и  $b$  по критическим параметрам вещества. Из трех критических параметров  $p_k$ ,  $T_k$  и  $V_k$  величина  $V_k$  экспериментально определяется наименее точно, поэтому постоянные  $a$  и  $b$  обычно выражают через  $p_k$  и  $T_k$ . Путем несложных алгебраических операций из (59.4) и (59.5) можно получить:

$$\begin{aligned} \text{а) } b &= \frac{RT_k}{8p_k}, \\ \text{б) } a &= \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}. \end{aligned} \quad (59.6)$$

В таблице XII приведены значения постоянных Ван-дер-Ваальса для некоторых веществ, рассчитанные по (59.6) с использованием данных таблицы X (§ 56).

Таблица XII

• Постоянные Ван-дер-Ваальса для некоторых веществ

Вещество	$a$ , атм·см <sup>6</sup>	$b$ , см <sup>3</sup>	Вещество	$a$ , атм·см <sup>6</sup>	$b$ , см <sup>3</sup>
Гелий	$3,38 \cdot 10^4$	21,1	Бензол	$18,50 \cdot 10^6$	105,5
Аргон	$1,35 \cdot 10^6$	28,6	Метан	$2,25 \cdot 10^6$	38,0
Ксенон	$4,10 \cdot 10^6$	45,4	Этан	$5,52 \cdot 10^6$	60,8
Водород	$0,245 \cdot 10^6$	23,7	Н-пропан	$9,24 \cdot 10^6$	80,1
Азот	$1,35 \cdot 10^6$	34,3	Н-пентан	$18,83 \cdot 10^6$	128,6
Кислород	$1,33 \cdot 10^6$	28,3	Н-гексан	$24,50 \cdot 10^6$	154,8
Вода	$5,45 \cdot 10^6$	27,1	Четырех-хлористый углерод	$18,91 \cdot 10^6$	109,1
Углекислота	$3,60 \cdot 10^6$	38,0			

Следует отметить, что вычисления силовых постоянных Ван-дер-Ваальса по параметрам потенциала 6—12 (формула 58.9) дают значения, близкие к приведенным в таблице XII; в этом легко убедиться, используя данные таблицы XI.

Из уравнений (59.4) с использованием (59.5) легко получить

$$\frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (59.7)$$

Безразмерное отношение (59.7) называется критическим коэффициентом. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса оно должно быть для всех веществ одинаковым и равным 2,67. В действительности значение этого коэффициента для различных веществ колеблется в пределах от 3 до 4. Указанное расхождение с опытом лишний раз свидетельствует о неточности уравнения Ван-дер-Ваальса.

## § 60

### ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА

Внутренняя энергия системы приближенно может быть представлена в виде суммы двух составляющих, одна из которых зависит только от температуры, другая — от объема:

$$U = U(T) + W(V). \quad (60.1)$$

Величина  $W(V)$  представляет собой потенциальную составляющую внутренней энергии, порождаемую межмолекулярным взаимодействием. Учитывая, что межмолекулярный потенциал имеет как положительную, так и отрицательную составляющие, можно утверждать, что и энергия  $W(V)$  также должна иметь два слагаемых. В § 58 показано, что отрицательная составляющая внутренней энергии реального газа определяется через силовую постоянную Ван-дер-Ваальса и молярный объем  $V$  отношением  $-\frac{a}{V}$ . Положительная же составляющая этой энергии проявляется при столкновении молекул и должна быть функцией их эффективного объема  $H(b)$ . Таким образом, для реального газа можно записать:

$$W(V) = -\frac{a}{V} + H(b). \quad (60.2)$$

Для газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса, эффективный объем молекул неизменен ( $b = \text{const}$ ). Для характеристики физических явлений определяющим фактором является изменение энергии, а не абсолютное ее значение. Если принять  $b = \text{const}$ , то вторую составляющую в (60.2), которая будет в этом случае постоянной, можно опустить и для газа Ван-дер-Ваальса считать, что

$$W(V) = -\frac{a}{V}. \quad (60.3)$$

Объединяя (60.1) и (60.3), получим:

$$U = U(T) - \frac{a}{V}. \quad (60.4)$$

Далее примем в качестве определения, что составляющая  $U(T)$  равна внутренней энергии идеального газа  $U(T) = C_V T$  ( $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме). Окончательно внутреннюю энергию моля газа Ван-дер-Ваальса запишем в виде

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (60.5)$$

Рассмотрим явление адиабатического расширения газа в вакуум. Представим себе сосуд, разделенный на две части перегородкой.

В одной части сосуда находится газ, в другой — вакуум. Если убрать перегородку, то газ устремится в пустую часть сосуда. Так работа против внешних сил в рассматриваемом случае отсутствует и по условию теплообмена нет, то внутренняя энергия газа до и после расширения должна быть одинаковой (энергия изолированной системы неизменна):

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}.$$

Найдем изменение температуры:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (60.6)$$

Так как  $V_2 > V_1$ , то  $T_2 < T_1$  (при расширении в пустоту газ Ван-дер-Ваальса охлаждается). Явление охлаждения газа Ван-дер-Ваальса при расширении в вакуум всегда происходит независимо от начальных условий. Этот факт объясняется тем, что в газе Ван-дер-Ваальса ( $b = \text{const}$ ) в макроскопических явлениях проявляется только энергия притяжения (потенциальная энергия отрицательная), и при изолированном расширении такого газа (увеличении межмолекулярных расстояний) работа против сил притяжения частиц происходит за счет убыли кинетической составляющей внутренней энергии (газ охлаждается).

Очевидно, при адиабатическом расширении в вакуум идеального газа его температура не меняется ( $a = 0$ ,  $T_1 = T_2$ ).

Рассмотрим процесс адиабатического проталкивания газа внешним давлением через пористую перегородку (явление Джоуля — Томсона), имеющий чрезвычайно большое значение в технике получения низких температур и сжижения газов. Схема опыта Джоуля — Томсона изображена на рисунке 6.19. Основными частями устройства являются трубка  $M$  с адиабатическими стенками, пористая перегородка  $L$  и два подвижных поршня  $K_1$  и  $K_2$ . В начале опыта газ с параметрами  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  находился в левой части прибора. Затем газ под постоянным внешним давлением  $p_1$  (действующим на поршень  $K_1$ ) перемещается через перегородку в правую часть прибора, где он находится под неизменным давлением  $p_2$ . В опыте Джоуля — Томсона происходит падение давления вследствие гидродинамического сопротивления перегородки ( $p_1 > p_2$ ), или, как говорят в технике, дросселирования со-

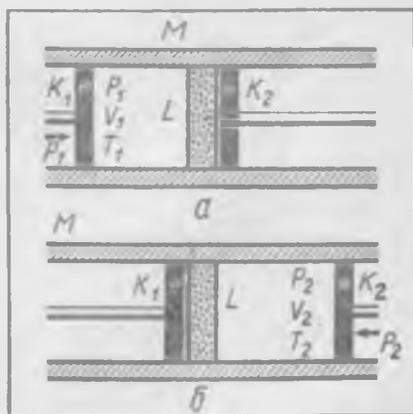


Рис. 6.19.

вершается работа против внешнего давления  $p_2$ , действующего на поршень  $K_2$ . Процесс заканчивается проталкиванием газа в правую часть прибора, где газ характеризуется параметрами  $V_2$ ,  $p_2$ ,  $T_2$ .

В зависимости от начальных параметров изменение температуры реального газа  $\Delta T = T_2 - T_1$  может иметь тот или иной знак, в частности, может оказаться равным нулю. Температурные изменения в рассматриваемом опыте носят название эффекта Джоуля — Томсона. Если температура газа понижается:  $\Delta T < 0$ , что очень важно для практических целей, эффект считается положительным; если газ нагревается:  $\Delta T > 0$ , эффект отрицательный.

Согласно первому началу термодинамики для адиабатических изменений  $\Delta U + \Delta A = 0$ , или

$$U_2 - U_1 + \Delta A = 0. \quad (60.7)$$

В рассматриваемом случае  $U_1$  и  $U_2$  — начальное и конечное значения внутренней энергии газа,  $\Delta A$  — работа, связанная с перемещениями поршней  $K_1$  и  $K_2$ . Работа перемещения правого поршня положительная, она равна произведению  $p_2 V_2$ ; работа перемещения левого поршня отрицательная и равна  $-p_1 V_1$ . Таким образом, для процесса Джоуля — Томсона  $\Delta A = p_2 V_2 - p_1 V_1$ . Учитывая это, перепишем (60.7):

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (60.8)$$

Таким образом, в отличие от расширения в вакуум в условиях опыта Джоуля — Томсона сохраняется не внутренняя энергия, а энтальпия (§ 25).

Пусть в рассматриваемом опыте дросселируется моль газа Ван-дер-Ваальса. Тогда из (60.8) с учетом (60.4) можно получить:

$$C_V(T_2 - T_1) = (p_1 V_1 - p_2 V_2) - \left( \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right). \quad (60.9)$$

В правую часть (60.9) входит выражение  $p_1 V_1 - p_2 V_2$ , являющееся мерой энергообмена газа с внешними телами. Если  $p_1 V_1 - p_2 V_2 > 0$ , то газ получает энергию от внешних тел в результате совершения работы. Неравенство  $p_1 V_1 - p_2 V_2 < 0$  характеризует обратный процесс — передачу энергии от газа внешним телам (в процессе совершения работы). Величина же  $\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}$  определяет прирост потенциальной энергии взаимодействия молекул газовой среды.

Согласно (60.9) отрицательный эффект Джоуля — Томсона имеет место, когда работа внешних сил положительна:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 > 0$$

и ее величина больше прироста потенциальной энергии взаимодействия молекул (больше работы против внутренних сил притяжения частиц). В этом случае внешняя работа (за вычетом работы против внутренних сил) вызывает увеличение теплового движения молекул ( $T_2 > T_1$ ).

Положительный эффект Джоуля — Томсона  $T_2 < T_1$  означает, что либо внешняя работа положительная, но она меньше работы против внутренних сил, либо внешняя работа отрицательная. В том и другом случае на работу против внутренних сил притяжения будет израсходована часть кинетической энергии молекул (газ охлаждается).

Если внешняя работа равна приросту потенциальной составляющей внутренней энергии:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2},$$

то согласно (60.9) при дросселировании температура газа не изменяется (нулевой эффект Джоуля — Томсона). Температура, соответствующая нулевому эффекту Джоуля — Томсона, называется температурой инверсии.

В зависимости от начальных параметров  $p$  и  $T$  в реальном газе эффект Джоуля — Томсона может быть как положительным, так и отрицательным. Точка, в которой эффект Джоуля — Томсона равен нулю, называется точкой инверсии. Совокупность точек инверсии образует кривую, схематически изображенную на рисунке 6.20. Если точка, изображающая начальное состояние системы, лежит ниже кривой инверсии, эффект Джоуля — Томсона положителен, если выше кривой — эффект отрицателен.

Согласно изложенному эффект Джоуля — Томсона в газе Ван-дер-Ваальса ( $b = \text{const}$ ) не связан с проявлением молекулярных сил отталкивания даже в случае отрицательного знака этого эффекта (в учебной литературе по этому вопросу часто можно встретить ошибочные утверждения).

В заключение отметим, что при дросселировании идеального газа эффект Джоуля — Томсона всегда равен нулю (температура не меняется). Этот результат следует из (60.9) при  $a=0$ .

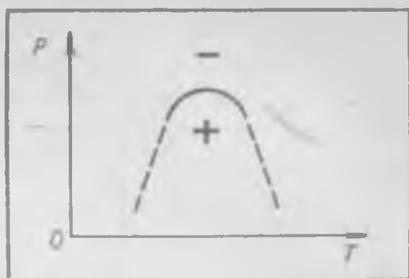


Рис. 6.20.

## § 61

### СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ

Жидкости могут существовать лишь при температурах ниже критической. Поэтому для сжижения газа его нужно прежде всего охладить ниже критической температуры, а затем подвергнуть сжатию. Как видно из таблицы XIII, такие газы, как кислород, азот, водород и особенно гелий, требуют для сжижения очень низких температур.

Критические температуры и температуры кипения  
(при атмосферном давлении) для некоторых газов

Газ	$t_{кр.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип.} \text{ } ^\circ\text{C}$
Гелий	-268	-269
Водород	-240	-253
Азот	-147	-196
Кислород	-119	-183

В одном из первых промышленных методов сжижения газов (метод Линде, 1895) использовался эффект Джоуля — Томсона.

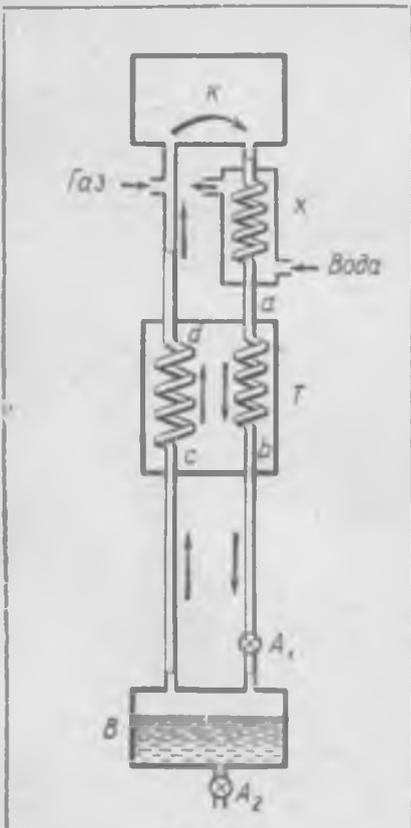


Рис. 6.21.

Схема машины Линде представлена на рисунке 6.21. Сжатый компрессором  $K$  и вследствие этого несколько нагретый газ проходит через холодильник  $X$ , где он отдает тепло проточной воде и охлаждается до первоначальной температуры. Затем газ проходит через змеевик  $ab$  к дроссельному вентилю (крану)  $A_1$  и расширяется в приемник  $B$  с перепадом давления примерно от сотен атмосфер до одной атмосферы. Сразу после запуска установки понижение температуры недостаточно для сжижения газа. Слегка охлажденный газ направляется опять в компрессор через змеевик  $cd$ . Оба змеевика  $ab$  и  $cd$  расположены в тесном тепловом контакте (обычно один змеевик вставлен в другой) в противоточном теплообменнике  $T$ . В теплообменнике газ, идущий к компрессору и имеющий более низкую температуру, охлаждает встречный поток газа. Очевидно, во втором цикле газ подойдет к вентилю  $A_1$  с более низкой температурой, чем

это было при первом его прохождении, а после дросселирования температура еще более понизится. С каждым циклом в результате дросселирования и действия теплообменника температура газа будет все более понижаться и в конце концов понизится настолько, что часть газа после расширения превращается в жидкость и накапливается в приемнике В, откуда жидкость может быть слита в сосуд Дьюара через кран А<sub>2</sub>.

Описанный принцип противоточного теплообмена используется во всех машинах для сжижения газов, хотя конструкция такого рода теплообменников может быть чрезвычайно разнообразной.

Другой промышленный метод сжижения газов (метод Клода, 1902 г.) основан на дополнительном охлаждении газа при совершении им работы. Сжатый газ после вентиля А<sub>1</sub> (рис. 6.21) направляется в поршневую машину (детандер), где он, расширяясь, совершает работу по перемещению поршня за счет кинетической энергии молекул (на рисунке детандер не изображен). В результате эффект понижения температуры газа делается более значительным, нежели в машине Линде. Этот метод усовершенствовал советский ученый П. Л. Капица (1934 г.), который вместо поршневого детандера применил небольшую турбину (турбодетандер), приводимую во вращение охлаждаемым газом (ротор детандера небольших размеров, и вес его измеряется всего сотнями граммов).

В настоящее время для сжижения газов в большинстве случаев используют машины с расширением в детандерах. При сжижении гелия для предварительного охлаждения в машинах с турбодетандерами используют не водород, а азот, что значительно повышает производительность и экономическую эффективность устройства. Кроме того, при одинаковой производительности машины с турбодетандерами в несколько раз меньше машин, работающих по схеме Линде.

## § 62

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ В ВИРИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Уравнение состояния газов, предложенное впервые Ван-дер-Ваальсом, оказалось столь удачным, что оно не потеряло своего значения и для современной теории реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса высоко оценили современники. «Ван-дер-Ваальс так талантливо и смело взялся за этот трудный вопрос, что его исследование даст, вероятно, заметный толчок развитию учения о молекулярном строении тел» — таково, например, было высказывание Максвелла. Действительно, теорию Ван-дер-Ваальса и в настоящее время применяют при рассмотрении широкого круга явлений, в том

числе критических переходов. Следует, однако, помнить, что входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса величина  $b$  определена в первом приближении, что отмечал сам автор. Ван-дер-Ваальс, затем Больцман и ряд других авторов пытались раскрыть зависимость параметра  $b$  от плотности среды, но в этом направлении и до настоящего времени не получено вполне удовлетворительных результатов. Именно поэтому для описания свойств реальных газов часто используются так называемые эмпирические уравнения, содержащие ряд постоянных, определяемых из опыта (правда, их физический смысл не всегда столь ясен, как постоянных в уравнении Ван-дер-Ваальса). Практическая значимость таких уравнений обычно чрезвычайно ограничена, особую трудность составляет получение уравнений состояния при высоких давлениях.

В современной статистической теории уравнение состояния реальных газов записывается в так называемой вириальной форме:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (62.1)$$

Коэффициенты  $B, C, D, \dots$  разложения в ряд по степеням  $1/V$  называют вириальными коэффициентами. Вириальные коэффициенты являются функциями температуры. Второй вириальный коэффициент  $B$  учитывает парные столкновения молекул, третий коэффициент  $C$  — тройные и т. д. Таким образом, для слабо неидеального газа, когда происходят в основном парные столкновения частиц, в уравнении (62.1) можно ограничиться только двумя первыми слагаемыми правой его части:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (62.2)$$

Согласно теории вириальные коэффициенты определяются через потенциал взаимодействия молекул  $\varphi(r)$ . Так, второй вириальный коэффициент

$$B(T) = -2\pi N_0 \int_0^{\infty} \left( e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (62.3)$$

Вычисление вириальных коэффициентов выше третьего затруднительно, поэтому описание свойств плотных газов уравнением в вириальной форме встречает большие трудности (чем плотнее газ, тем больше слагаемых должно содержать это уравнение).

Для сопоставления уравнения Ван-дер-Ваальса с уравнением (62.1) запишем первое в форме

$$p = \frac{RT}{V \left( 1 - \frac{b}{V} \right)} - \frac{a}{V^2}. \quad (62.4)$$

Пусть  $\frac{b}{V} \ll 1$  (слабо неидеальный газ). Тогда

$$p = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V^2},$$

или

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b - a/RT}{V}. \quad (62.5)$$

Сравнивая (62.2) и (62.5), найдем:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}. \quad (62.6)$$

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса при малых плотностях приводится к вириальной форме. В общем случае структура уравнения Ван-дер-Ваальса отлична от структуры уравнения (62.1) и при больших плотностях не приводится к последней.

## Глава

## VII

### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики устанавливает связь между теплотой, работой и изменением внутренней энергии тел, но оно не определяет направление развития процессов. Оказывается, не всякий процесс, удовлетворяющий первому началу, может быть реализован. Так, из повседневных наблюдений известно, что без внешних воздействий происходит самопроизвольный переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, а не наоборот.

При падении тел на землю, как и при торможении автомобиля или поезда трением, выделяется теплота, которая рассеивается в окружающих телах. При этом исключается обратный процесс самопроизвольной концентрации рассеянной теплоты и поднятия за ее счет тел, лежащих на земле, или приведение в движение поездов и автомобилей.

Второе начало термодинамики устанавливает направление самопроизвольных процессов в природе и условия осуществления процессов превращения теплоты в работу, с которыми приходится иметь дело на практике.

## § 63

### РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В § 3 отмечалось, что равновесные процессы как последовательность равновесных состояний, реализующаяся в результате бесконечно малых изменений давления и температуры, должны быть бесконечно медленными и поэтому являются идеализацией реальных процессов. Для получения графиков равновесных процессов в координатах  $p$  и  $V$  ранее была рассмотрена модель установки (рис. 1.1), в которой малые изменения давления газа под поршнем осуществлялись изменением числа помещаемых на поршень дробинок.

На рисунке 7.1, *a* изображена похожая модель для пояснения неравновесных (реальных) процессов в системе (газе), заключенной в цилиндр с невесомым поршнем, удерживаемым без трения конечными нагрузками  $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3$  и  $\mathcal{P}_4$ . Через дно цилиндра осуществляется тепловой контакт с термостатом, имеющим температуру  $T$ . В состоянии равновесия давление газа равно:  $p = (\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3 + \mathcal{P}_4)/F$ , где  $F$  — площадь поршня. При снятии нагрузки  $\mathcal{P}_1$  давление поршня уменьшится скачком на величину  $\Delta p = \mathcal{P}_1/F$ , при этом система, имея большее давление, вызовет ускоренное поднятие поршня с оставшимися грузами. Начальное поднятие поршня осуществляется газом, прилегающим к поршню, в этом слое газа резко падает давление и температура. В результате в среде возникают градиенты давления и температуры. Затем изменение этих параметров происходит в остальной массе вещества, градиенты исчезают.

Состояния тела, при которых его параметры являются функциями координат и времени, называются неравновесными состояниями. Неравновесный процесс есть последовательность неравновесных состояний. Очевидно, такие процессы нельзя изобразить графиками.

В разобранный примере неравновесные изменения состояния усложняются еще тем, что в среде вследствие появления градиентов возникают турбулентные движения. Поршень же после снятия одного из грузов в силу инерциальных свойств грузов будет совершать

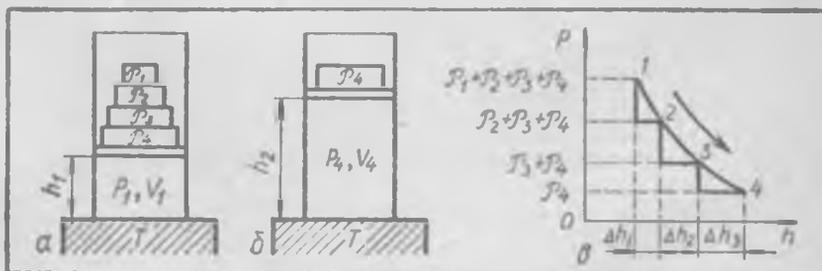


Рис. 7.1.

колебательное движение, которое затухнет из-за внутреннего трения в среде. Через некоторое время после снятия нагрузки неравновесные изменения в системе прекратятся, система окажется в новом состоянии равновесия, при этом переход из начального состояния в конечное описывается первым началом:

$$\Delta Q_{\text{нер}} = \Delta U + \Delta A_{\text{нер}}, \quad (63.1)$$

где  $\Delta Q_{\text{нер}}$  и  $\Delta A_{\text{нер}}$  — теплота и работа в рассматриваемом неравновесном процессе.

В разобранным примере при снятии нагрузки  $\mathcal{P}_1$  система через ряд неравновесных состояний переходит в конечное равновесное состояние с совершением работы  $\Delta A_1 = (\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3) \Delta h_1$ . Если затем снять последовательно грузы  $\mathcal{P}_2$  и  $\mathcal{P}_3$ , то система совершит работу  $\Delta A_2 = (\mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3) \Delta h_2$  и  $\Delta A_3 = \mathcal{P}_3 \Delta h_3$ . На рисунке 7.1,б показано состояние системы после снятия трех грузов. На рисунке 7.1,в изображен график изменений нагрузок и соответствующие им перемещения поршня  $\Delta h_1$ ,  $\Delta h_2$  и  $\Delta h_3$ . Площадь, ограниченная ломаной линией (графиком изменений нагрузок) и осью  $h$  (расстоянием поршня от дна цилиндра), численно равна работе неравновесного (ступенчатого) расширения газа. На последнем рисунке плавной линией 1—4 показан график равновесных изменений нагрузок. Из сравнения ступенчатого графика с плавной кривой видно, что работа неравновесного расширения меньше работы равновесного расширения.

Выразив нагрузку через давление газа:  $\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3 + \mathcal{P}_4 = p_1 F$ ,  $\mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3 + \mathcal{P}_4 = p_2 F$ ,  $\mathcal{P}_3 + \mathcal{P}_4 = p_3 F$  и  $\mathcal{P}_4 = p_4 F$ , можно записать:  $\Delta A_1 = p_1 \Delta V_1$ ,  $\Delta A_2 = p_2 \Delta V_2$  и  $\Delta A_3 = p_3 \Delta V_3$ , где  $\Delta V_1 = F \Delta h_1$ ,  $\Delta V_2 = F \Delta h_2$  и  $\Delta V_3 = F \Delta h_3$  — изменения объемов в неравновесных процессах. Величины  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  — равновесные давления в системе, которые устанавливаются в результате неравновесных процессов. Сделанная замена нагрузок давлением газа позволяет изобразить график 7.1,в в координатах  $p$ ,  $V$  (рис. 7.2,а). Ступенчатая линия рисунка 7.2,а, не отображающая действительной картины сложных неравновесных изменений газа, позволяет, как и соответствующая линия рисунка 7.1,в, рассчитать работу при последовательных неравновесных переходах от одних равновесных состояний к другим

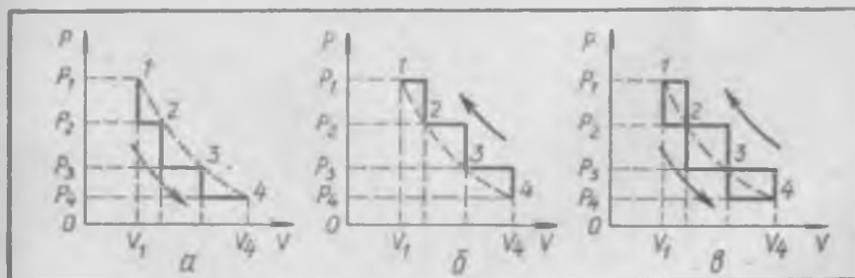


Рис. 7.2.

(точки 1, 2, 3, 4 — равновесные состояния). Пунктирная линия 1, 2, 3, 4 — равновесные изменения состояния системы.

Из конечного состояния 4, изображенного на рисунке 7.1, б, тело можно вернуть в начальное 1 наложением грузов  $\mathcal{P}_3$ ,  $\mathcal{P}_2$  и  $\mathcal{P}_1$ . График для вычисления работы сжатия представлен на рисунке 7.2, б ломаной линией 4, 3, 2, 1. Пунктирная линия 4, 3, 2, 1 — равновесный процесс сжатия. Из характера графиков 7.2, а и 7.2, б можно сделать важный вывод: абсолютное значение работы при неравновесном сжатии больше абсолютного значения работы при равновесном сжатии.

Из сделанного вывода следует, что при одном и том же направлении равновесного и неравновесного процессов (имеющих одинаковые начальные и конечные значения параметров), независимо от этого направления, всегда справедливо неравенство (для алгебраических количеств работы):

$$\Delta A_{\text{нер}} < \Delta A_{\text{равн}}. \quad (63.2)$$

В равновесном процессе давление внешних тел на систему равно давлению системы на внешние тела; поэтому при перемене направления такого процесса на обратное абсолютное количество работы остается одним и тем же, только знак работы меняется на обратный (при сжатии системы работа имеет отрицательный знак). При перемене направления неравновесных процессов меняется не только знак работы, но и абсолютные значения работы. Последний вывод иллюстрируется рисунком 7.2, в, на котором графики рисунка 7.2, а и б даны для наглядности вместе.

Записав первое начало для равновесных и неравновесных изменений, можно убедиться, что для тепловых эффектов справедливо неравенство, аналогичное (63.2):

$$\Delta Q_{\text{нер}} < \Delta Q_{\text{равн}}, \quad (63.3)$$

где  $\Delta Q_{\text{нер}}$ ,  $\Delta Q_{\text{равн}}$  — теплоты неравновесного и равновесного процессов.

## § 64

### ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

*Обратимым термодинамическим процессом называется процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.* Обратимым может быть лишь равновесный процесс, так как при равновесном процессе система проходит непрерывную последовательность состояний, бесконечно мало отличающихся друг от друга. Эту последовательность состояний можно пройти (бесконечно

медленно) как в прямом, так и в обратном направлениях, причем возникающие в окружающих телах на любом промежуточном этапе процесса изменения будут отличаться для прямого и обратного процессов лишь знаком. В этих условиях при возвращении системы в исходное состояние все произошедшие в окружающей среде изменения окажутся скомпенсированными.

Примером обратимого механического процесса может служить свободное падение тела без трения (в пустоте). Если такое тело испытывает упругий удар о горизонтальную плоскость, то оно возвратится в исходную точку траектории, причем форма тела и плоскости после удара восстановятся — каких-либо изменений в окружающих телах не произойдет.

Следует отметить, что всякий чисто механический процесс, в котором отсутствует трение, является принципиально обратимым. Запишем первое начало для процесса, переводящего тело из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} + \Delta A_{1,2}. \quad (64.1)$$

Изменяя внешние воздействия, можно тело вернуть из состояния 2 в первоначальное состояние 1. Тогда

$$\Delta Q_{2,1} = \Delta U_{2,1} + \Delta A_{2,1}. \quad (64.2)$$

В разобранным примере объект наблюдения, претерпев ряд изменений, возвращается в первоначальное состояние. Такого рода процессы называются циклическими или круговыми. Внутренняя энергия есть функция состояния тела ( $\Delta U_{1,2} + \Delta U_{2,1} = 0$ ), поэтому, складывая (64.1) и (64.2), получим:

$$\Delta Q_{1,2} + \Delta Q_{2,1} = \Delta A_{1,2} + \Delta A_{2,1}. \quad (64.3)$$

Пусть переход  $1 \rightarrow 2$  является равновесным, протекающим при бесконечно малой разности между температурой исследуемой системы и температурами источников теплоты и бесконечно малом различии внутреннего и внешнего давлений. Тогда изменением внешних воздействий (изменением знака малых разностей указанных величин) можно систему вернуть из состояния 2 в начальное состояние 1 равновесно через те же промежуточные состояния, которые имели место в первой стадии процесса (рис. 7.3). В этом случае, очевидно,  $\Delta A_{1,2} = -\Delta A_{2,1}$  и согласно (64.3)  $\Delta Q_{1,2} + \Delta Q_{2,1} = 0$ . Изменение состояний внешних тел связано с совершением над ними (или ими) работы и передачей теплоты, и так как сумма этих эффектов в рассматриваемом случае равна нулю, то указанные тела после ряда изменений возвращаются в первоначальное состояние.

Как известно из опытов, процесс теплопередачи, вызываемый конечной разностью температур и происходящий в сторону убыли температуры, необратим, хотя тела, участвующие в таком процессе, могут претерпевать квазиравновесные изменения. Стало быть, нельзя утверждать, что всякое равновесное изменение тела обратимо.

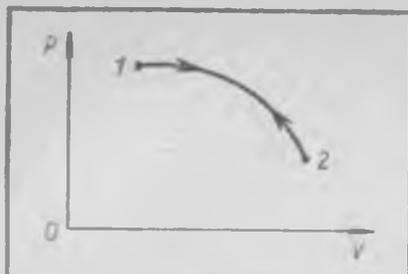


Рис. 7.3.

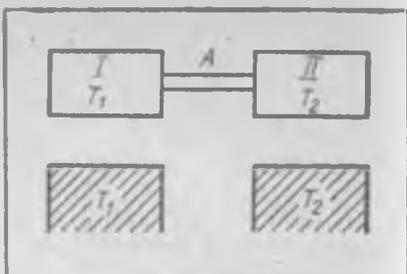


Рис. 7.4.

Поясним это на следующем примере. Пусть имеются два тела (*I* и *II*) с конечной разностью температур  $T_1 > T_2$  (рис. 7.4). Если эти тела соединить плохим проводником тепла *A*, то их изменения вследствие замедленной теплопередачи будут квазиравновесными. Если после выравнивания температур убрать теплопровод, то тело *I* можно равновесно вернуть в первоначальное состояние через тепловой контакт с термостатом температуры  $T_1$  (рис. 7.4). Такая же операция может быть проделана с телом *II* при использовании другого термостата. В данном примере оба тела возвращаются в первоначальное состояние равновесно, но в целом процесс этот оказывается необратимым из-за того, что в конечном итоге термостат, имеющий температуру  $T_1$ , отдает некоторое количество теплоты, такое же количество теплоты получит термостат  $T_2$ . Таким образом, после возвращения тел *I* и *II* квазиравновесно через тождественные состояния в начальные состояния в окружающих телах (термостатах) останутся определенные изменения.

Вернемся к рассмотрению прямых и обратных изменений тела, характеризуемых уравнением (64.3). Пусть прямой процесс  $1 \rightarrow 2$  неравновесен вследствие конечной разности сил внутренних и внешних. Тогда согласно изложенному в § 63 при использовании одних и тех же внешних тел нельзя провести процесс в обратном направлении так, чтобы работы прямого и обратного переходов системы компенсировали бы друг друга:  $\Delta A_{1,2} \neq -\Delta A_{2,1}$ . Таким образом, всякий неравновесный процесс необратим: тело, испытывающее неравновесные изменения, можно внешним воздействием вернуть в первоначальное состояние, но при этом в окружающих телах останутся определенные изменения ( $\Delta A_{1,2} + \Delta A_{2,1} \neq 0$ ;  $\Delta Q_{1,2} + \Delta Q_{2,1} \neq 0$ ).

Ярким примером необратимого процесса является расширение газа в пустоту (в вакуум). При таком расширении газ не совершает работу (внешние тела отсутствуют). Этот пример показывает, что всякий необратимый процесс в одном направлении протекает самопроизвольно, но для возвращения газа в первоначальное состояние (для обращения процесса) следует затратить определенную работу (работу сжатия газа), что будет связано с определенными изменениями в окружающих телах. Физическую природу необратимости легче всего пояснить на примере взаимной диффузии двух газов. В цилинд-

ре с перегородкой, по одну сторону которой находится гелий (малые молекулы), по другую — аргон (большие молекулы), уберем перегородку и проследим (хотя бы мысленно) за необратимым процессом взаимной диффузии газов. Молекулы гелия, сталкиваясь с большими частицами аргона, постепенно будут проникать в объем, занятый аргоном, молекулы же аргона проникнут в объем, где был чистый гелий. Каждый раз, когда происходит столкновение двух разных молекул, они строго по законам механики разлетаются в определенных направлениях, при этом акты взаимодействия молекул обратимы. В результате же множества столкновений частиц возникают необратимые изменения в системе. Если мы могли бы заснять на киноплёнку все акты столкновений, то, запустив фильм в обратном направлении, мы ничего парадоксального не увидели бы в картине столкновения любой пары молекул. В конечном же результате обратимое протекание всех столкновений приведет к самопроизвольному разделению компонент газовой смеси, что в природе не наблюдается. В разобранный пример в начале опыта в системе был известный порядок — два различных газа находились в разных частях объема цилиндра. В хаосе молекулярных столкновений первоначальный порядок нарушился. Переход от более упорядоченных состояний к менее упорядоченным — вот в чем физическая сущность необратимости. Необратимость есть результат проявления статистических закономерностей, свойственных системам с большим числом частиц.

Все возможные процессы делятся на обратимые и необратимые. Соответственно второе начало термодинамики формулируется для обратимых и необратимых процессов. Исторически второе начало термодинамики было сформулировано на основе анализа циклических процессов, хотя в настоящее время в теоретических курсах пользуются и другим, чисто аналитическим методом выведения этого закона. Мы будем пользоваться методом иклов как более наглядным и легче воспринимаемым на первой стадии ознакомления с термодинамикой. Предварительно же нам придется более подробно остановиться на некоторых особенностях циклов.

## § 65

### ЦИКЛИЧЕСКИЕ (КРУГОВЫЕ) ПРОЦЕССЫ

*Циклическим называется процесс, в результате которого система (рабочее тело) после ряда изменений своего состояния возвращается в первоначальное состояние.* Основы теории циклов были заложены в гениальном труде французского ученого Сади Карно (1824 г.) «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Карно положил теорию циклических процессов в основу теории тепловых машин. Но, как было установ-

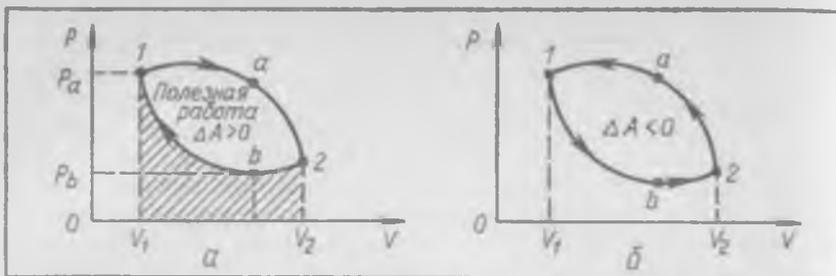


Рис. 7.5.

лено позднее, его теоремы о коэффициенте полезного действия (КПД) машин имеют фундаментальное значение в трактовке и понимании второго закона термодинамики.

Равновесный цикл представляется замкнутой линией в любой системе координат. Пример так называемого прямого цикла в координатах  $p, V$  изображен на рисунке 7.5, а; процесс на графике осуществляется по часовой стрелке ( $1a2b1$ ); расширение рабочего вещества (системы, испытывающей циклическое изменение) изображено линией  $1a2$ , сжатие — линией  $2b1$ . Прямой цикл имеет следующие особенности: расширение ведется при более высоких температурах и давлениях, чем сжатие. Это легко понять, обратившись к рисунку 7.5, а. Точкам  $a$  и  $b$  соответствует один и тот же объем  $V'$ , но разные давления ( $p_a > p_b$ ), что может быть только при неравенстве  $T_a > T_b$ .

В общем случае работа равновесного цикла определяется интегралом вида

$$A = \oint p dV, \quad (65.1)$$

где  $\oint$  — интеграл по замкнутому контуру. В случае цикла, изображенного на рисунке 7.5, а, работа равна сумме интегралов по двум ветвям замкнутой кривой:

$$A = \int_{1a2} p dV + \int_{2b1} p dV. \quad (65.2)$$

Первый интеграл определяет положительную работу расширения  $A_1 > 0$ , которая на рисунке 7.5, а изображается площадью фигуры  $1a2V_1V_1$ ; второй интеграл дает отрицательную работу сжатия  $A_2 < 0$ , представленную на рисунке 7.5, а заштрихованной площадью. Таким образом, работа циклического процесса складывается из работы расширения и работы сжатия:

$$A = A_1 + A_2. \quad (65.3)$$

Полезная работа цикла равна площади фигуры, ограниченной графиком процесса (замкнутой кривой в системе координат  $p, V$ ).

Изменение внутренней энергии в круговых процессах равно нулю, поэтому для них первое начало приобретает вид

$$Q = A, \quad (65.4)$$

где  $Q$  — величина, характеризующая теплообмен рабочего вещества с внешними телами (термостатами) при совершении циклического процесса. В круговом процессе согласно (65.4) происходит трансформация теплоты в работу (прямой цикл,  $1a2b1$ ) и работы в теплоту (обратный цикл,  $1b2a1$ , рис. 7.5, б). Аналогично работе результирующий тепловой эффект цикла содержит две составляющие:

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (65.5)$$

где  $Q_1$  — величина, характеризующая теплообмен рабочего вещества с термостатами более высокой температуры,  $Q_2$  — с термостатами более низкой температуры. Таким образом,

$$A = Q_1 + Q_2. \quad (65.6)$$

В таких тепловых машинах, как двигатели (паровые машины, двигатели внутреннего сгорания, турбины), рабочее вещество совершает прямой цикл, работа циклов положительная, при этом забирается теплота  $Q_1 > 0$  от нагревателей (термостатов более высокой температуры) и отдается  $Q_2 < 0$  холодильникам (термостатам более низкой температуры).

Карно ввел понятие КПД теплового двигателя как отношение работы  $A$ , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты  $Q_1$ , полученной машиной от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}. \quad (65.7)$$

Напомним, что для прямого цикла  $A > 0$ ,  $Q_1 > 0$  и  $Q_2 < 0$ . Величина КПД является важной характеристикой тепловой машины: чем больше  $\eta$ , тем она экономичнее.

Циклу, изображенному на рисунке 7.5, а, можно сопоставить противоположно направленный цикл (обратный цикл), представленный на рисунке 7.5, б. Этот процесс на этапе расширения ведется при более низких давлениях и температурах, чем на этапе сжатия. Работа обратного цикла отрицательная  $A < 0$  (работу совершают внешние тела). Для обратного цикла остаются справедливыми выражения (65.4), (65.5) и (65.6), при этом  $Q_2 > 0$  (теплота берется от тел с более низкими температурами) и  $Q_1 < 0$  (теплота отдается телам с более высокой температурой).

Тепловая машина, совершающая обратный цикл, подобна тепловому насосу: она осуществляет перенос теплоты от менее нагретых тел к более нагретым за счет затраты работы. Мы повседневно наблюдаем передачу теплоты от более нагретых тел к менее нагретым. Такого рода процессы самопроизвольны, протекают без совершения работы и необратимы. В обратном же цикле имеет место как бы принудительная передача теплоты более нагретым телам след-

стве совершения внешней (отрицательной) работы. Перепишем (65.6) в форме  $-Q_1 = -A + Q_2$ . Учитывая, что для обратного цикла  $Q_1 < 0$  и  $A < 0$ , выражение (65.6) можно записать так:  $|Q_1| = |A| + Q_2$ . Следовательно, при совершении обратного цикла горячим телам передается теплоты  $|Q_1|$  больше, чем берется от холодных тел  $Q_2$ , на величину совершенной работы  $|A|$ .

Обратный цикл используют в холодильных установках. Для практических целей такой цикл характеризуют холодильным коэффициентом:

$$\psi = \frac{Q_2}{-A}. \quad (65.8)$$

Здесь полезным эффектом выступает теплота  $Q_2$ , взятая от холодных тел, затраченным эффектом — абсолютное значение совершенной работы  $-A$ . Используя (65.6), перепишем (65.8):

$$\psi = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}. \quad (65.9)$$

Для теоретического анализа тепловых явлений обратные циклы также характеризуют величиной КПД, при этом  $A < 0$ ,  $Q < 0$  и  $\eta > 0$ . Конечно, термин КПД для обратных циклов имеет иной смысл, чем для прямых циклов. Поэтому ниже величина (65.7) в применении к обратным круговым процессам именуется показателем цикла.

Для обратных циклов величины  $\psi$  и  $\eta$  взаимно связаны. Из (65.7) и (65.9) легко найти, что

$$\psi = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (65.10)$$

## § 66

### ЦИКЛ КАРНО

Термодинамический цикл, рассмотренный Карно при анализе работы тепловых машин, состоит из двух изотерм и двух адиабат. Изотермические участки цикла осуществляются при помощи двух термостатов с температурами  $T_1 > T_2$ . При контакте рабочего тела с первым термостатом ( $T_1 = \text{const}$ ) рабочему телу сообщается теплота  $Q_1$ , при контакте со вторым термостатом ( $T_2 = \text{const}$ ) рабочее тело отдает ему количество теплоты  $Q_2$ . Теплоемкости систем в изотермических и адиабатических процессах не зависят от свойств веществ, именно поэтому исследование циклов Карно позволяет выявить некоторые общие закономерности, имеющие значение как для ряда практических приложений, так и в построении общей термодинамической теории.

Цикл Карно можно реализовать с любой системой. Для этого могут быть использованы газ, жидкость, твердое тело или их комбинация.

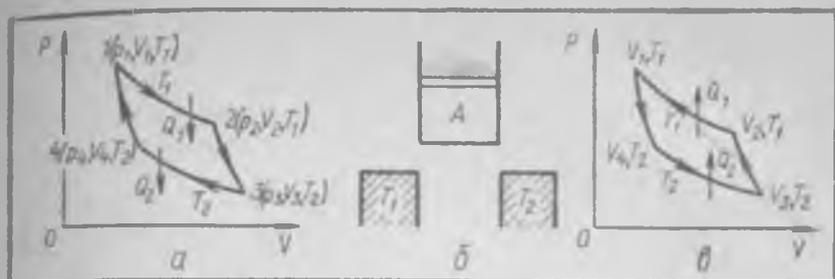


Рис. 7.6.

нации (жидкость — пар, твердое тело — жидкость). На рисунке 7.6, а в системе координат  $p, V$  схематически изображен равновесный прямой цикл Карно: участок  $1 \rightarrow 2$  — изотермическое расширение при  $T_1$ ,  $2 \rightarrow 3$  — адиабатическое расширение, при котором температура падает от  $T_1$  до  $T_2$ ,  $3 \rightarrow 4$  — изотермическое сжатие при  $T_2$ ,  $4 \rightarrow 1$  — адиабатическое сжатие до первоначального состояния  $1$  ( $p_1, V_1, T_1$ ).

Модель установки для осуществления такого цикла представлена на рисунке 7.6, б. Рабочее тело (вещество)  $A$  заключено в цилиндр с гладкими стенками и теплопроводящим дном. Поршень цилиндра нагружен дробинками,  $T_1$  и  $T_2$  — термостаты. Для осуществления изотермы  $1 \rightarrow 2$  цилиндр ставится на термостат  $T_1$ , после чего осуществляется равновесное расширение уменьшением нагрузки на поршень. Для реализации адиабатического расширения  $2 \rightarrow 3$  цилиндр изолируется от термостата (соответствующая позиция изображена на рисунке 7.6, б). Затем производится равновесное снятие еще части нагрузки, сопровождающееся адиабатическим расширением и падением его температуры от  $T_1$  до  $T_2$ . Изотермическое сжатие  $3 \rightarrow 4$  осуществляется увеличением нагрузки при контакте цилиндра с термостатом  $T_2$ . Для адиабатического сжатия  $4 \rightarrow 1$  цилиндра вновь изолируется от термостата в такой точке 4 ( $V_4, p_4, T_2$ ) изотермы  $3 \rightarrow 4$ , чтобы можно было адиабатическим сжатием (увеличением нагрузки на поршень) перевести систему в первоначальное состояние  $1$ .

В прямом цикле изотермическое расширение  $1 \rightarrow 2$  сопровождается поглощением теплоты  $Q_1$  из термостата, имеющего более высокую температуру  $T_1$  (нагревателя), что условно обозначено на рисунке 7.6, а стрелкой, пересекающей изотерму. При изотермическом сжатии  $3 \rightarrow 4$  происходит передача теплоты  $Q_2$  от рабочего тела в термостат с более низкой температурой  $T_2$  (холодильник), что на рисунке также обозначено стрелкой. В прямом цикле  $Q_1 > 0, Q_2 < 0$ ; работа цикла  $A > 0$ ; в соответствии с первым началом термодинамики она равна:

$$A = Q_1 + Q_2. \quad (66.1)$$

Анализ цикла Карно облегчается тем, что в выражении (66.1) отсутствуют какие-либо характеристики адиабатических участков цикла.

В прямом цикле Карно только часть теплоты, взятой от нагревателя, идет на совершение работы, другая же часть передается холодильнику:  $Q_1 = A - Q_2 = A + |Q_2|$ . Этот факт имеет чрезвычайно важное значение в выявлении общих особенностей работы тепловых машин. Идеальная тепловая машина (работающая без потерь энергии на трение) не может совершить работу, эквивалентную полученной теплоте  $Q_1$ , так как часть теплоты обязательно передается холодильнику. Поэтому КПД идеальной тепловой машины всегда меньше 100%. Чисто механические устройства, например блок, ворот и др., в идеальных условиях (без трения) обладают КПД, равным 100%. Таким образом, между механическими и тепловыми явлениями существует принципиальное различие.

Пусть рабочим телом машины, работающей по циклу Карно, является моль идеального газа, тогда теплота  $Q_1$ , взятая от нагревателя, определится работой изотермического расширения газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ :

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (66.2)$$

Теплота, переданная рабочим телом холодильнику, определяется работой изотермического сжатия газа от объема  $V_2$  до объема  $V_1$ :

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (66.3)$$

Используя полученные результаты, перепишем (66.1) для цикла Карно с идеальным газом:

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (66.4)$$

Общее выражение для КПД циклического процесса

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \quad (66.5)$$

для цикла Карно с идеальным газом принимает следующий вид:

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (66.6)$$

Из уравнения Пуассона  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ , примененного к адиабатическим участкам цикла 2—3 и 4—1 (рис. 7.6, а), легко можно получить, что  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ . Это позволяет сократить дробь в (66.6) на

величину  $R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_3}{V_4}$  и получить для КПД идеального цикла Карно выражение

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (66.7)$$

Таким образом, КПД цикла Карно с идеальным газом определяется только значениями температур нагревателя и холодильника.

Перепишем (66.7) в другой форме:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (66.8)$$

В § 7 отмечалось, что ноль абсолютной температурной шкалы недостижим ( $T_2 \neq 0$ ). Поэтому КПД идеальной тепловой машины всегда меньше единицы, что является следствием только частичной трансформации теплоты  $Q_1$  в работу цикла. В дополнение к сказанному отметим, что для работы тепловых машин всегда требуются два тепловых резервуара (термостата). Конечно, если взять только один термостат, то, пользуясь им, можно изотермическим расширением рабочего вещества получить полезную работу (переход  $1 \rightarrow 2$ , рис. 7.6, а), но в реальных условиях не может быть бесконечного расширения, для работы машины необходимо периодическое возвращение рабочего вещества в первоначальное состояние. В последнем примере при возвращении системы в первоначальное состояние по изотерме  $2 \rightarrow 1$  затрачивается столько же работы, сколько ее было получено в прямом процессе  $1 \rightarrow 2$ . Таким образом, в циклическом процессе нельзя получить работу, пользуясь одним только тепловым резервуаром.

Это свойство циклов настолько важно, что, основываясь на нем, М. Планк (1879 г.) предложил одну из формулировок второго начала термодинамики: «Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара». Часто этому закону придают иную форму: невозможен вечный двигатель (перпетуум-мобиле) второго рода. Под перпетуум-мобиле второго рода понимается машина, совершающая работу за счет теплоты, получаемой от одного теплового резервуара (при контакте только с одним тепловым резервуаром). Известно, что перпетуум-мобиле первого рода — это воображаемая и неосуществимая машина, в которой работа совершается без затраты энергии, что противоречит закону сохранения энергии. Так вот, если бы возможно было построить тепловую машину с одним тепловым резервуаром, то она по своей практической значимости не уступала перпетуум-мобиле первого рода. Действительно, такую машину, если бы она была осуществима, можно поставить, например, на берегу океана и практически неисчерпаемо получать работу за счет теплоты, аккумулированной огромной массой воды. Но действие такой машины, как и перпетуум-мобиле пер-

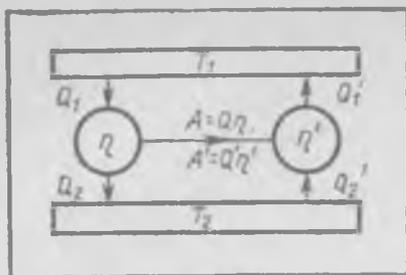


Рис. 7.8.

работы. Этот запрет является одним из выражений второго начала термодинамики для обратимых циклов. Второе начало термодинамики для обратимых процессов формулируется следующим образом: *невозможен обратимый процесс, единственным результатом которого был бы теплообмен между двумя телами.*

Пользуясь вторым началом в приведенной формулировке, мы

получим ряд следствий, которые помогут нам более глубоко вскрыть его содержание.

*Первая теорема Карно: КПД обратимого цикла Карно не зависит от рабочего вещества.*

Для доказательства теоремы предположим, что имеются две обратимые машины Карно с разными рабочими веществами; их циклы противоположны и осуществляются с одинаковыми нагревателями и холодильниками (рис. 7.8). Соединим машины так, чтобы машина с положительным циклом ( $\eta$ ) была бы двигателем другой с отрицательным циклом ( $\eta'$ ) (спаренные машины). Площади циклов можно подобрать одинаковыми, при этом результирующая работа окажется равной нулю:

$$A + A' = 0, \quad \eta Q_1 + \eta' Q_1' = 0. \quad (67.3)$$

Отсутствие работы согласно второму началу указывает на то, что результирующая теплопередача между нагревателем и холодильником равна нулю:

$$\begin{aligned} \text{а) } Q_1 + Q_1' &= 0, \\ \text{б) } Q_2 + Q_2' &= 0. \end{aligned} \quad (67.4)$$

Из (67.3) и (67.4) следует, что  $\eta = \eta'$ , что и требовалось доказать.

В § 66 было показано, что КПД равновесного цикла Карно с идеальным газом

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (67.5)$$

определяется температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (67.6)$$

На основании доказанной теоремы можно утверждать, что (67.6) справедливо для обратимого цикла Карно с любым рабочим веществом.

Для обратимых циклов Карно с любыми рабочими веществами

из последних двух формул следует, что  $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , или после небольших преобразований:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (67.7)$$

Последнее выражение является следствием доказанной выше теоремы. Отношение  $\frac{Q}{T}$  носит название приведенной теплоты, соответственно (67.7) формулируется так: *в равновесном цикле Карно сумма приведенных теплот равна нулю* (Клаузиус, 1854 г.).

## § 68

### ЭНТРОПИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

На рисунке 7.9 изображен цикл Карно, разбитый семейством адиабат на элементарные циклы; если их пронумеровать от 1 до  $z$  ( $z$  — число элементарных циклов Карно), то для цикла с номером  $n$  согласно (67.7) можно записать:

$$\frac{\Delta Q_1^{(n)}}{T_1} + \frac{\Delta Q_2^{(n)}}{T_2} = 0,$$

где  $\Delta Q_1^{(n)}$  и  $\Delta Q_2^{(n)}$  — тепловые эффекты выделенного элементарного цикла. Выписав такие суммы для всех частей общего цикла и сложив их, получим:

$$\oint \Sigma \frac{\Delta Q}{T} = 0. \quad (68.1)$$

При записи (68.1) сняты индексы у величин  $\Delta Q$ , показывающие принадлежность последних к тем или иным элементарным процессам; вместо них введен символ  $\oint$  перед суммой, указывающий, что полученная общая сумма приведенных теплот составляется в результате обхода по замкнутому контуру (на каждом участке общего цикла находят отношение  $\frac{\Delta Q}{T}$ , затем их складывают). При переходе к пределу записанная сумма переходит в интеграл по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (68.2)$$

где  $\oint$  — обозначение интеграла по замкнутому контуру.

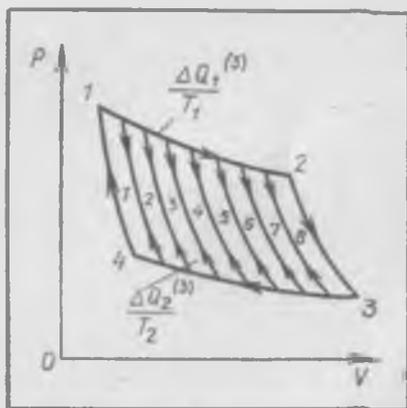


Рис. 7.9.

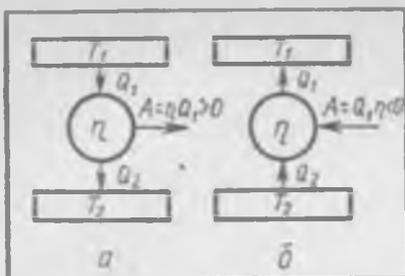


Рис. 7.7.

вого рода, противоречит законам физики, и поэтому она неосуществима.

Выражение (66.7) имеет большое принципиальное значение для теплотехники. Дело в том, что КПД, определяемый (66.7) как КПД идеальной машины, является некоторым пределом для возможных КПД всех реальных тепловых машин, работающих в интервале темпера-

тур  $T_1 - T_2$ . По ряду причин (трение, потери, связанные с теплопроводностью, неравновесность изменений состояния рабочего вещества и т. д.) КПД реальных машин всегда меньше КПД идеальной тепловой машины. Конструкторы стремятся использовать для работы тепловых машин такие циклы, чтобы их КПД был возможно ближе к значению, определяемому (66.7). Из этого выражения также следует, что для повышения КПД тепловых машин можно повышать температуру нагревателя или понижать температуру холодильника; но первый способ более эффективен по сравнению со вторым. Именно в технике в целях повышения КПД тепловых установок широко используют как рабочее вещество пары воды при весьма высоких температурах и давлениях.

Схема такой машины с прямым циклом Карно в наиболее обобщенной форме представлена на рисунке 7.7, а, после изложенного она не требует дополнительных пояснений. Согласно (66.5) работа цикла связана с теплотой, полученной от нагревателя, соотношением

$$A = \eta Q_1. \quad (66.9)$$

Цикл, изображенный на рисунке 7.6, а, равновесный, поэтому его можно провести в обратном направлении через те же промежуточные состояния рабочего вещества. Такого рода цикл (обратный цикл Карно) представлен на рисунке 7.6, в. Обратные циклы, как отмечалось ранее, используются в холодильных установках, в них  $Q_1 < 0$ ,  $Q_2 > 0$  и  $A < 0$ . С помощью их при совершении работы теплота передается от менее нагретого тела к более нагретому телу. В соответствии с (66.1) более нагретому телу передается теплоты больше, чем взято от тела менее нагретого (на величину затраченной работы).

Обратные циклы можно также характеризовать соотношением (66.5), но эту величину для обратных циклов будем называть показателем цикла. Для равновесных, а следовательно, и обратимых циклов показатель обратного цикла равен КПД прямого аналогичного цикла, в чем легко убедиться изменением знаков у числителя и знаменателя (66.5). Соответственно показатель обратного цикла Карно с идеальным газом определяется формулой (66.7).

Холодильный коэффициент (65.9)

$$\psi = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \quad (66.10)$$

для цикла Карно с идеальным газом равен:

$$\psi = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (66.11)$$

Последнее легко получить из (65.9) с использованием (66.2) и (66.3).

Схема работы холодильной машины изображена на рисунке 7.7, б. Прямые циклы часто именуются положительными (работа цикла положительная), обратные — отрицательными (работа цикла отрицательная).

## § 67

### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Для положительного обратимого цикла выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} Q_1 > 0, Q_2 < 0, A > 0. \\ A = Q_1 - |Q_2|. \end{aligned} \quad (67.1)$$

Для отрицательного цикла:  $Q_1 < 0, Q_2 > 0, A < 0$  и

$$-|A| = Q_2 - |Q_1|. \quad (67.2)$$

Осуществление как одного, так и другого цикла связано с теплообменом между двумя телами (холодильником и нагревателем) и совершением механической работы. При положительном цикле происходит теплопередача от нагревателя к холодильнику, сопровождаемая положительной работой (67.1). При совершении отрицательного цикла теплота передается от холодильника к нагревателю, при этом имеет место отрицательная работа (67.2).

Если циклы обратимы, то смена положительного цикла отрицательным (при неизменном рабочем веществе) эквивалентна смене знаков в (67.1). В результате сочетания двух таких противоположных циклов нагреватель и холодильник придут в первоначальное состояние: сколько теплоты отдаст нагреватель в положительном цикле, столько он ее получит в отрицательном цикле.

Из сказанного следует, что при помощи обратимых циклов Карно (положительного, отрицательного или их комбинаций) невозможно осуществить теплообмен между двумя телами без совершения

Может показаться, что мы в результате проделанных преобразований ничего нового не получили по сравнению с (67.7). Но это не так. Если соотношение (67.7) применимо только к циклу Карно, то (68.2) справедливо уже для любого обратимого цикла. Результат как будто бы неожиданный. Но это действительно так, и вот почему. Любой произвольный равновесный цикл можно разбить семействами изотерм и адиабат на совокупность ряда элементарных циклов Карно. (Эта операция аналогична представлению криволинейной трапеции суммой элементарных прямоугольников при вычислении ее площади интегрированием.) Поэтому интеграл вида (68.2) является обобщенной характеристикой обратимых циклов (независимо от их формы и свойств рабочего вещества).

Из математического анализа известно, что если имеется линейный интеграл вида (68.2), то подынтегральное выражение должно быть полным дифференциалом некоторой функции. Таким образом, получив интеграл (68.2), мы тем самым доказали, что для обратимого процесса элементарная приведенная теплота  $\frac{dQ}{T}$  является полным дифференциалом некоторой функции  $S$  системы, которую ввел Клаузиус (1866 г.) и назвал энтропией:

$$\frac{dQ}{T} = dS. \quad (68.3)$$

По аналогии с (68.2) для внутренней энергии можно записать:  $\oint dU = 0$ . Такая запись очевидна: внутренняя энергия есть функция состояния системы и сумма ее изменений по замкнутому контуру (в циклическом процессе) равна нулю (начальные и конечные значения внутренней энергии в этом случае совпадают). Смысл энтропии как функции состояния делается более понятным, если интеграл (68.2) переписать с учетом (68.3):

$$\oint dS = 0. \quad (68.4)$$

Как и внутренняя энергия, энтропия есть функция параметров системы  $p$ ,  $T$  и  $V$ ; и так как последние взаимно связаны:  $f(p, V, T) = 0$ , то энтропия может быть представлена тремя зависимостями:

$$\begin{aligned} S &= S(T, V), \\ S &= S(T, p), \\ S &= S(p, V). \end{aligned} \quad (68.5)$$

Энтропия имеет размерность теплоемкости. Наиболее четко определение энтропии (в рамках термодинамики) дает следующая формулировка: *энтропия есть такая функция состояния системы, дифференциал которой связан с элементарным тепловым эффектом в обратимом процессе соотношением*

$$dQ = T dS. \quad (68.6)$$

(Следует напомнить, что  $dQ$ , как и  $dA$ , не является дифференциалом какой-либо функции.) Дифференциальное уравнение (68.6) есть одна из форм записи второго начала для обратимых процессов.

С учетом (68.6) первое начало термодинамики

$$dQ = dU + pdV$$

принимает вид

$$TdS = dU + pdV. \quad (68.7)$$

Объединение первого и второго законов термодинамики (68.7) позволяет найти энтропию системы

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (68.8)$$

по известным термическому и калорическому уравнениям состояний.

Найдем энтропию идеального газа. Для идеальных газов  $dU = C_V dT$  и  $p/T = R/V$ . Используя эти выражения, перепишем (68.8) для моля идеального газа:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (68.9)$$

При постоянном  $C_V$  с точностью до постоянной интегрирования из (68.9) следует, что энтропия моля идеального газа равна:

$$S = C_V \ln T + R \ln V. \quad (68.10)$$

Используя уравнение состояния  $pV = RT$ , вместо (68.9) можно получить:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p},$$

откуда следует другое выражение для энтропии моля идеального газа:

$$S = C_p \ln T - R \ln p. \quad (68.11)$$

Из (68.3) видно, что разность энтропий системы в состояниях 1 и 2 определяется выражением

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (68.12)$$

где интеграл надо брать по любому обратимому пути, соединяющему оба состояния. Для определения изменения энтропии по (68.12) не требуется сведений об уравнении состояния системы. Так, если

процесс ведется изобарически, то  $dQ = C_p dT$  и  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_p dT}{T}$ .

Если при этом  $C_p = \text{const}$ , то

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (68.13)$$

Аналогично получается выражение для изменения энтропии в изохорическом процессе:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (68.14)$$

Если процесс идет изотермически, то согласно (68.12)

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (68.15)$$

Таким способом, например, можно определять изменение энтропий холодильника и нагревателя при реализации цикла Карно.

Как известно, кипение и отвердевание жидкостей происходит при постоянных температурах, при этом агрегатные (фазовые) превращения жидкость — пар или жидкость — твердое состояние происходят с поглощением (выделением) теплоты перехода  $\lambda$  (теплота парообразования и теплота кристаллизации). Указанные фазовые превращения сопровождаются изменением энтропии:

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T}. \quad (68.16)$$

Среди равновесных процессов существуют адиабатические переходы, для которых  $dQ=0$ , и согласно (68.3)

$$dS=0, \quad S=\text{const}. \quad (68.17)$$

Таким образом, адиабатические равновесные процессы протекают при постоянной энтропии систем.

Формулировка второго начала термодинамики, использующая понятие энтропии, является ценной в отношении приложений. Ею пользуются в самых различных областях науки и техники.

## § 69

### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Согласно второму началу (§ 67) обратимым циклом нельзя осуществить теплообмен между двумя телами без совершения работы. В то же время из повседневного опыта известно, что теплота может передаваться от более нагретых тел к менее нагретым без совершения работы. Конечно, такие процессы не противоречат приведенной в § 67 формулировке второго начала, так как они относятся к необратимым явлениям, наличие которых следует учесть при формулировке второго начала термодинамики.

Второе начало термодинамики для необратимых процессов как результат обобщения опыта формулируется так: невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретых тел к более нагретым. Эта формулировка снимает полный запрет на реализацию теплообмена без совершения работы; остается такой запрет только на передачу теплоты от холодных тел к горячим. Клаузиус это положение выразил следующим образом: «Теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более теплому». В соответствии с приведенной формулировкой второго начала в природе возможна самопроизвольная (без совершения работы) передача теплоты в сторону низких температур.

Рассмотрим неравновесные циклы в свете второго начала.

Если процесс хотя бы на отдельном участке необратим, то он, очевидно, необратим в целом. Соответственно необратимый цикл может быть циклом, в котором неравновесный процесс составляет лишь часть цикла.

Пусть имеются спаренные машины Карно (рис. 7.8), одна из которых ( $\eta$ ) является двигателем другой ( $\eta'$ ), совершающей отрицательный цикл. Пусть, далее, цикл одной из машин включает неравновесный процесс и является, следовательно, необратимым. Можно подобрать циклы машин так, чтобы результирующая работа равнялась нулю:  $A + A' = 0$ , или

$$\eta Q_1 + \eta' Q'_1 = 0. \quad (69.1)$$

Рассматриваемый цикл необратим, происходит без совершения работы, поэтому от нагревателя берется теплоты больше  $Q_1$ , чем в него возвращается:  $|Q'_1| < Q_1$  и

$$Q_1 + Q'_1 > 0 \quad (69.2)$$

(соответственно холодильнику отдается теплоты больше, чем от него берется). Учитывая, что  $Q_1 > 0$  и  $Q'_1 < 0$ , из (69.1) и (69.2) найдем:

$$\eta < \eta'. \quad (69.3)$$

При получении последнего выражения накладывалось одно условие — необратимый процесс осуществляется спаренными машинами, при этом необратимость могла быть присуща одной из машин или им обеим. Таким образом, *при сравнении двух машин Карно, в одной из которых или в обеих имеет место необратимость, КПД машины с положительным циклом всегда меньше показателя отрицательного цикла другой машины.*

Рассмотрим частные случаи (69.3). Пусть в спаренных машинах цикл машины с  $\eta'$  обратим. Тогда  $\eta' = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  и согласно (69.3)

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (69.4)$$

Выбранная машина с равновесным циклом ( $\eta'$ ) может быть двигателем с КПД, равным  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ . Тогда (69.4) формулируется так: *КПД необратимого цикла Карно всегда меньше КПД такого же обратимого цикла* (вторая теорема Карно).

Если машина совершает обратимый положительный цикл, то согласно (69.3)

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} < \eta' \quad (69.5)$$

В данном случае машина с равновесным циклом может быть тепловым насосом с показателем цикла  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ . Соответственно неравенство (69.5) формулируется так: *показатель неравновесного отрицательного цикла Карно всегда больше показателя равновесного такого же цикла*. Легко показать, что для практических целей холодильная машина с неравновесным циклом менее выгодна по сравнению с подобной машиной, имеющей равновесный цикл. Действительно, согласно (65.10) увеличение показателя цикла ведет к уменьшению его холодильного коэффициента.

## § 70

### НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА. ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Энтропия есть функция состояния системы. Именно поэтому в циклических как равновесных, так и неравновесных процессах изменение энтропии рабочего тела равно нулю. Проанализируем, каково же будет при этом изменение энтропии окружающих тел.

Рассмотрим обратимый цикл Карно. Для его характеристики используем (67.7):

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (70.1)$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — теплоты, получаемые и отдаваемые рабочим телом. Изменив знаки теплот, перепишем (70.1):

$$\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0. \quad (70.2)$$

Здесь  $-Q_1 = q_1$  и  $-Q_2 = q_2$  — теплоты, отдаваемые или получаемые термостатами (соответственно нагревателем и холодильником). Таким образом, в результате обратимого цикла Карно изменения в нагревателе и холодильнике характеризуются суммой:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0. \quad (70.3)$$

Величины  $\Delta S_1 = q_1/T_1$  и  $\Delta S_2 = q_2/T_2$  определяют изменения энтропий нагревателя и холодильника:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (70.4)$$

Произвольный обратимый цикл можно разбить на элементарные циклы Карно. Если, например, таких элементарных циклов будет  $Z$ , то для всех термостатов, число которых составляет  $Y = 2Z$ , выполняется условие (70.4) и для них также справедливо равенство

$$\sum_{i=1}^Y \Delta S_i = 0. \quad (70.5)$$

Полученный результат можно сформулировать так: *алгебраическая сумма изменений энтропий всех тел, участвующих в обратимом процессе, равна нулю.*

КПД необратимого положительного цикла Карно ( $\eta$ ) связан с показателем отрицательного цикла ( $\eta'$ ) неравенством (69.3):

$$\eta < \eta'. \quad (70.6)$$

Если необратим только прямой цикл, можно записать:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (70.7)$$

После несложных преобразований получим:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \quad (70.8)$$

Изменив знаки теплот, перепишем последнее выражение в виде

$$\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} > 0. \quad (70.9)$$

Здесь  $-Q_1 = q_1$  и  $-Q_2 = q_2$  — тепловые эффекты термостатов. Как и ранее,  $q_1/T_1 = \Delta S$  и  $q_2/T_2 = \Delta S_2$  — изменения энтропий нагревателя и холодильника. Поэтому согласно (70.9)

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 > 0. \quad (70.10)$$

Легко показать, что при отрицательном необратимом цикле также выполняется неравенство (70.10). Таким образом, при необратимом цикле Карно (положительном, отрицательном) сумма энтропий холодильника и нагревателя увеличивается (при разных знаках  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ ).

В соответствии с (70.10) для любого необратимого процесса справедливо неравенство

$$\sum_i \Delta S_i > 0, \quad (70.11)$$

согласно которому *алгебраическая сумма изменений энтропий всех тел, участвующих в необратимом процессе, всегда больше нуля.* Неравенство (70.11), введенное Клаузиусом, было названо принципом

пом увеличения энтропии. Это неравенство не имеет столь строгого обоснования, как (70.5), в то же время все явления, с которыми приходится иметь дело в лабораторной практике и технике, не противоречат этому неравенству, и его можно считать законом, подтверждаемым опытом.

Следует отметить, что у отдельных тел может наблюдаться уменьшение энтропии, но оно обязательно будет компенсироваться увеличением энтропии других тел, участвующих в общем процессе. Так, например, при изотермическом сжатии газа его энтропия уменьшается, но одновременно увеличивается энтропия термостата (термостат получает теплоту).

Для равновесных (обратимых) изменений отдельно взятого тела справедливо выражение (68.12):  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ . Если процесс неравновесен (необратим), то в соответствии с (63.3)  $\Delta Q_{\text{неp}} < \Delta Q_{\text{равн}}$ , поэтому для такого рода изменений

$$(\Delta S)_{\text{неp}} > \int \frac{dQ}{T}. \quad (70.12)$$

Объединяя (70.5) и (70.11), запишем:

$$\sum \Delta S_i \geq 0. \quad (70.13)$$

Выражение (70.13) является наиболее общей формой записи второго начала термодинамики (для обратимых и необратимых процессов); согласно (70.13) *сумма изменений энтропий всех тел, участвующих в процессе, равна нулю или больше нуля*. При этом равенство относится к обратимым, неравенство — к необратимым процессам.

Конечно, совокупность процессов, протекающих в природе, в целом или в отдельных своих частях необратима. Поэтому в изолированной системе протекают лишь те процессы, которые ведут к увеличению энтропии (*энтропия изолированной системы может только возрастать*).

Приведем примеры, иллюстрирующие неравенство (70.13). При расширении газа в вакуум его температура не меняется, объем же увеличивается. Согласно (68.10) будет увеличиваться и энтропия: расширение в вакуум есть необратимый процесс. Для возвращения газа в первоначальное состояние его следует изотермически сжать, что связано с совершением работы и выделением теплоты в термостат — произойдут определенные изменения в окружающих телах, связанные с ростом их энтропии.

Как указывалось в § 64, необратимость не обязательно связана с неравновесностью. Так, при теплопроводности тела могут испытывать изменения, достаточно близкие к равновесным, но при этом для всех тел, участвующих в теплообмене, будет справедливо неравенство (70.11). Покажем это. Пусть между двумя телами I и II, температуры которых  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), осуществляется теплопередача теплопроводностью. При небольшом количестве отданной первым телом

теплоты  $\Delta Q_1$ , когда второе тело получает теплоту  $\Delta Q_2 = -\Delta Q_1$ , температуры тел можно считать неизменными (процесс квазиравновесный), изменения же энтропий тел будут:  $\Delta S_1 = \Delta Q_1/T_1$  и  $\Delta Q_2/T_2 = = \Delta S_2$ . Общее изменение энтропии системы оказывается положительным, что характерно для необратимых процессов:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} > 0,$$

так как  $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$  и  $\Delta Q_2 > 0$ .

## § 71

### ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Неравенство

$$\sum_i \Delta S_i > 0, \quad (71.1)$$

выражающее второе начало термодинамики, характеризует процессы в изолированной системе. Согласно этому закону необратимые процессы в изолированной системе приводят к росту ее энтропии вплоть до некоторого максимального значения, соответствующего достижению системой равновесного состояния.

В таких самопроизвольных процессах, как расширение газа, смешение двух газов, испарение жидкости, увеличение энтропии сопровождается увеличением степени неупорядоченности системы. Переход системы от неравновесных состояний к равновесным всегда является переходом от менее вероятных состояний к более вероятным. Л. Больцман в свое время (1896 г.) предположил, что между энтропией и логарифмом термодинамической вероятности должна быть прямая зависимость:  $S \sim \ln W$ . М. Планк (1906 г.) нашел, что коэффициентом пропорциональности является постоянная Больцмана:

$$S = k \ln W. \quad (71.2)$$

Эта формула в знак признания заслуг Больцмана носит его имя и высечена на его памятнике на Венском кладбище.

Связь между энтропией и вероятностью позволяет вскрыть статистический смысл второго начала термодинамики: *всякий процесс в природе протекает в сторону увеличения вероятности состояния системы*. Вместе с тем второе начало не столь абсолютно, как, например, первое начало термодинамики (закон сохранения энергии). Действительно, тот факт, что всякий самопроизвольный процесс ведет к состояниям, обладающим большей вероятностью, не означает, что другое направление процесса невозмож-

но. Переход к равновесию лишь более вероятен, чем самопроизвольное удаление от равновесного состояния. Таким образом, статистическая трактовка понятия энтропии позволяет утверждать, что если система находится в данном исходном неравновесном состоянии, то с подавляющей вероятностью следует ожидать, что она перейдет в состояние с большей энтропией. Принципиально же мыслимы процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии. Так, например, броуновское движение реализуется через непрерывные отклонения системы в ее малых объемах от состояний равновесия. Такого рода отклонения не противоречат второму началу — они являются неизбежным следствием вероятностного характера энтропии.

## § 72

### О ТАК НАЗЫВАЕМОЙ «ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ ВСЕЛЕННОЙ»

Как указывалось в § 70, энтропия всех тел, участвующих в реальных (необратимых) процессах, возрастает:

$$\sum \Delta S_i > 0, \quad (72.1)$$

при этом в изолированной системе процессы прекращаются при достижении максимального значения энтропии (термодинамического равновесия).

Во второй половине прошлого века Клаузиус, а за ним и некоторые другие ученые на основе (72.1) выдвинули гипотезу о так называемой «тепловой смерти Вселенной». Свой вывод из второго начала относительно процессов в замкнутой Вселенной Клаузиус сформулировал так: «Энергия мира остается постоянной, энтропия мира стремится к максимуму». Согласно такому утверждению во Вселенной все процессы протекают в сторону установления термодинамического равновесия; все разности температур между отдельными небесными телами должны выравняться, и со временем мир погрузится в состояние повсеместного равномерного распределения температур («тепловой смерти»). Во Вселенной, если бы это случилось, исчезли бы все причины, способные вызвать какие-либо процессы.

Реакционные взгляды Р. Клаузиуса были подвергнуты уничтожающей критике Ф. Энгельсом с позиций диалектического материализма. В «Диалектике природы» он по этому поводу писал: «В каком бы виде ни выступало перед нами *второе положение Клаузиуса* и т. д., во всяком случае, согласно ему, энергия теряется, если не количественно, то качественно. *Энтропия не может уничтожаться естественным путем, но зато может создаваться.* Мировые часы сначала должны быть заведены, затем они идут, пока не придут в со-

стояние равновесия, и только чудо может вывести их из этого состояния и снова пустить в ход. Потраченная на завод часов энергия исчезла, по крайней мере в качественном отношении, и может быть восстановлена только путем *толчка извне*. Значит, толчок извне был необходим также и вначале; значит, количество имеющегося во вселенной движения, или энергии, не всегда одинаково; значит, энергия должна была быть сотворена; значит, она сотворима; значит, она уничтожима»<sup>1</sup>.

Приведенное высказывание Энгельса — одно из философских обоснований полной несостоятельности «теории тепловой смерти». Энергия имеет не только количественную, но и качественную сторону. Качество энергии заключается в неуничтожаемой способности ее превращений из одних видов в другие, чем и обусловлена непрерывная изменчивость окружающего нас мира. Всякое же равновесие в тех или иных материальных объектах будет временным; абсолютного покоя, безусловного равновесия не существует.

Согласно современным представлениям, во Вселенной существуют процессы и силы, которые препятствуют достижению термодинамического равновесия в представлении Клаузиуса. В частности, действие сил гравитации приводит к тому, что вещество во Вселенной не может быть распределено равномерно, а образует сгустки (планеты, звезды, галактики). В достаточно массивных телах (в звездах) благодаря гравитации создаются условия, способствующие протеканию термоядерных реакций с выделением энергии в виде электромагнитной энергии квантов излучения и кинетической энергии участвующих в реакциях частиц. Все эти процессы сопровождаются превращением энергии из одних форм в другие.

Второе начало термодинамики в форме (72.1) подтверждается всеми лабораторными опытами и обширной технической практикой. Опыты показывают, что если небольшие объекты изолировать от внешних воздействий, то в них устанавливается термодинамическое равновесие, характеризуемое максимумом энтропии. В то же время на основании такого рода опытов нельзя делать заключение о том, что во всем мире существует общая тенденция к установлению термодинамического равновесия. В этом плане интересно сопоставление фактов из другой области. Известно, например, что механическое равновесие систем соответствует минимуму их потенциальных энергий. Но тем не менее согласно более общим законам механики (законам сохранения) абсурдно утверждать, что все механические явления протекают в сторону установления механического равновесия, характеризуемого минимумом энергии взаимодействия тел. Если бы группа людей, не выходя за пределы своих лабораторий, открыла бы принцип минимума потенциальной энергии, то, не имея сведений о законах динамики, она, несомненно, пришла бы к ложному заключению о единственной возможности те-

---

<sup>1</sup>) Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1969, с. 249—250.

чения механических изменений в сторону установления неизбежно механического равновесия.

Второе начало термодинамики в форме (72.1) не является абсолютным законом природы, каким, например, выступает закон сохранения энергии. Существует нижняя граница применимости второго начала: оно неприменимо к микросистемам, например к описанию поведения броуновских частиц. Существует также и верхняя граница применимости этого закона — возрастание энтропии нельзя считать единственной тенденцией развития явлений астрономических масштабов. Необоснованность гипотезы о «тепловой смерти Вселенной» заключается в незаконном экстраполировании второго начала на астрофизические тела.

В природе в космических масштабах нет и не может быть какого-либо термодинамического равновесия. Сущность вещей гораздо сложнее, чем та картина, которая представляется на основе антинаучного абсолютизирования идеи неизбежного замирания процессов передачи и превращения энергии.

## § 73

### ИЗОЭНТРОПИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ТРОПОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Нулевой закон термодинамики (§ 2) как обобщение лабораторных экспериментов утверждает выравнивание температуры и установление термодинамического равновесия в изолированных системах небольших размеров. Как было показано в предыдущем параграфе, представление о термодинамическом равновесии нельзя относить к астрономическим объектам. Механическое равновесие — одна из сторон термодинамического. Если в системе нет механического равновесия, то в ней отсутствует и термодинамическое равновесие.

В текучих средах (газах и жидкостях) градиенты давления стремятся вызвать перемещение масс в сторону убыли давления. Но из этого не следует заключать, что в системе при ее равновесии давление должно быть всюду одинаковым, хотя тенденция к выравниванию давления всегда существует. Действительно, при наличии, например, поля тяготения механическое равновесие (в небольших объемах) реализуется при равенстве давлений в любых ее соседних физических точках (с точностью до бесконечно малых величин), но при этом будут существовать определенные стационарные градиенты давлений. В этом случае поле тяготения выступает фактором, препятствующим выравниванию давлений.

Атмосфера Земли находится под воздействием солнечной радиации. Нижняя же часть атмосферы — тропосфера (рис. 1.18) в меньшей степени подвержена действию излучения по сравнению с верх-

ними слоями газовой оболочки Земли. Поэтому в первом грубом приближении тропосферу можно рассматривать как изолированную систему. Условие ее механического равновесия описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g, \quad (73.1)$$

где  $\frac{dp}{dh}$  — градиент давления,  $h$  — высота над уровнем Земли рассматриваемой точки. Энтропия моля идеального газа равна:

$$S = C_p \ln T - R \ln p. \quad (73.2)$$

С увеличением высоты давление в атмосфере падает, и если бы атмосфера была изотермична, то в ней мольная (удельная) энтропия воздуха увеличивалась бы с поднятием над поверхностью Земли.

Условие изотермичности, которое использовалось при получении барометрической формулы, не может даже грубо характеризовать состояние астрономических объектов. Введем другое предположение для характеристики теплового состояния тропосферы. Предположим, что в тропосфере в тех ее частях, где реализуется механическое равновесие, мольная (удельная) энтропия воздуха есть постоянная величина (изоэнтропическая атмосфера). Тогда

$$C_p \ln T - R \ln p = \text{const}, \quad C_p \frac{1}{T} \frac{dT}{dh} - R \frac{1}{p} \frac{dp}{dh} = 0$$

и

$$\frac{dp}{dh} = C_p \frac{p}{RT} \frac{dT}{dh}. \quad (73.3)$$

Учитывая, что  $p/RT = 1/V$  и  $V\rho = \mu$ , из (73.1) и (73.3) получим:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\mu g}{C_p}. \quad (73.4)$$

Беря  $\mu = 29$  г/моль,  $C_p = 7.4, 18 \cdot 10^7$  эрг/(моль·К) и  $g = 981$  см/с<sup>2</sup>, из (73.4) найдем:

$$\frac{dT}{dh} = -9,7 \frac{\text{К}}{\text{км}}. \quad (73.5)$$

Таким образом, в изоэнтропической тропосфере должен существовать устойчивый градиент температуры, определяемый (73.4). Согласно (73.5) среднее падение температуры должно быть равным 9,7 К на 1000 м. Действительно, как отмечалось в § 11, в тропосфере имеет место падение температуры с высотой, но оно значительно меньше вычисленного по (73.4) и составляет в среднем 6,5 К/км.

Из изложенного следует, что условие изоэнтропичности атмосферы лучше отражает действительность, чем условие ее изотермичности. Остается при этом невыясненным механизм образования устойчивых градиентов температур в поле силы тяжести, да и величины

градиентов значительно отличаются от наблюдаемых в действительности. Соответствующие уточнения и выяснения механизма образования градиентов температур в нижних слоях атмосфер планет будут сделаны позднее на базе развития представлений о явлениях переноса в условиях действия поля тяготения (§ 114).

## § 74

### ПРИМЕРЫ ИДЕАЛЬНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ. СХЕМА ХОЛОДИЛЬНОЙ МАШИНЫ

Одной из важных проблем термодинамики является проблема трансформации теплоты в работу. Задачей теплотехники является создание машин с такими циклами, КПД которых был бы возможно ближе к КПД цикла Карно. Следует отметить, что реальные циклы тепловых двигателей необратимы и в действительности даже не замкнуты, так как в них обычно рабочее вещество по окончании цикла выбрасывается наружу. При изучении термодинамического идеального цикла любой машины принимают, что процессы обратимы и цикл замкнут, т. е. рабочее вещество не выбрасывается в атмосферу, а возвращается в первоначальное состояние. Для оценки же работы реальных машин вводят затем ряд поправок.

В одной из конструкций двигателя внутреннего сгорания предусматривается цикл, близкий к циклу, составленному двумя изохорами и двумя изотермами. Подобный цикл изображен на рисунке 7.10, а. Из начального состояния газ при температуре  $T_1$  расширяется до состояния 2, затем происходит его изохорное охлаждение от  $T_1$  до  $T_2$  (состояние 3). Переход 3→1 есть изотермическое сжатие при  $T_2$ . Замыкающая ветвь цикла 4→1 — изохора, при которой температура повышается от  $T_2$  до  $T_1$  (на этом участке цикла происходит мгновенное сгорание топлива, так что поршень можно считать неподвижным). Для реализации такого обратимого цикла

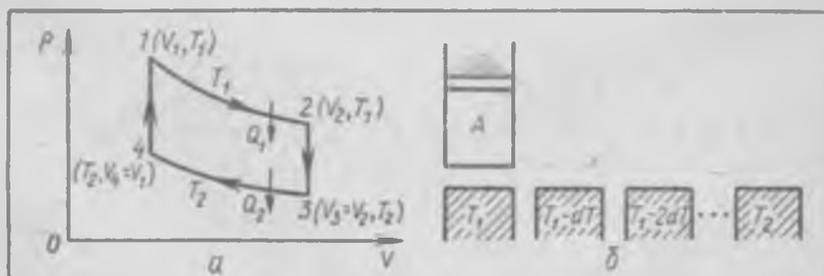


Рис. 7.10.

необходим набор термостатов, температуры которых составляют убывающий ряд от  $T_1$  до  $T_2$ :  $T_1 - dT$ ;  $T_1 - 2dT$ ; . . . ;  $T_2$  (рис. 7.10, б). Газ, совершающий цикл, можно представить заключенным в цилиндр с гладкими стенками, поршень которого нагружен дробинками. Дно цилиндра теплопроводящее. Из состояния 1 (рис. 7.10, а) газ, находясь в контакте с термостатом  $T_1$ , расширяется до состояния 2 вследствие снятия части нагрузки. Затем цилиндр последовательно ставится на все термостаты, включая последний с температурой  $T_2$ , при этом имеет место изохорное охлаждение при соответствующем уменьшении нагрузки на поршень. Далее, при контакте газа с термостатом  $T_2$  производится изотермическое сжатие до состояния 4. Затем через контакт цилиндра со всеми термостатами (в обратном порядке) и увеличением нагрузки на поршень осуществляется изохорный нагрев  $4 \rightarrow 1$ .

При совершении такого цикла все промежуточные термостаты, температуры которых больше  $T_2$  и меньше  $T_1$ , не претерпевают каких-либо изменений. Работа и тепловой эффект цикла связаны только с изотермами  $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$ . В первом процессе от термостата бралась теплота  $Q_1$ , равная работе изотермического расширения. При  $m = \mu$

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (74.1)$$

Во втором изотермическом процессе выделяется теплота в термостат за счет работы сжатия:

$$Q_2 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (74.2)$$

КПД такого цикла  $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$  оказывается равным КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (74.3)$$

В другой конструкции двигателя внутреннего сгорания цикл приближается к циклу Дизеля, образуемому двумя адиабатами, изохорой и изобарой (рис. 7.11). Такой цикл именуется циклом с подводом теплоты при постоянном давлении (на участке  $1 \rightarrow 2$ , рис. 7.11). В двигателе подобного рода сжатие воздуха и топлива производится раздельно: воздух сжимается в цилиндре двигателя, а жидкое топливо — в насосе. Сгорание топлива происходит при постоянном давлении. Идеализированный цикл состоит из изобарного расширения газа  $1 \rightarrow 2$ , адиабатического расширения  $2 \rightarrow 3$ , изохорного охлаждения  $3 \rightarrow 4$  и адиабатиче-

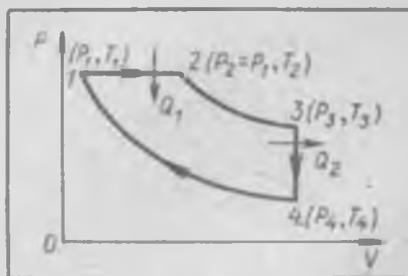


Рис. 7.11.

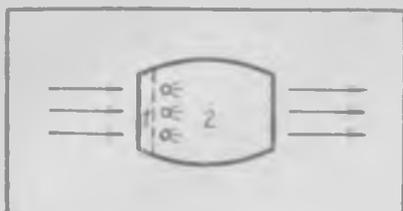


Рис. 7.12.

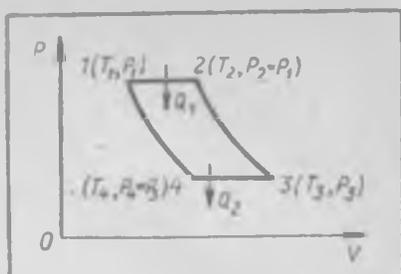


Рис. 7.13.

ского сжатия 4—1. КПД цикла равен:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{C_p(T_1 - T_2) - C_v(T_3 - T_4)}{C_p(T_1 - T_2)} \quad (74.4)$$

Увеличение скорости и высоты полета самолетов привело к замене в авиационной технике двигателей внутреннего сгорания более мощными реактивными двигателями. В реактивном двигателе химическая энергия топлива преобразуется в кинетическую энергию газовой струи, а получающаяся при этом сила реакции используется как сила тяги. Существует несколько типов реактивных двигателей в зависимости от вида применяемого топлива и окислителя. Мы остановимся на одном из воздушно-реактивных двигателей (ВРД).

Наиболее простым ВРД является прямоточный двигатель. При полете с большой скоростью встречный поток воздуха, набегающий на двигатель, тормозится, в результате его скорость понижается и повышается давление. Сжатый воздух входит в диффузор 1 (рис. 7.12), после чего он поступает в камеру сгорания 2, в которую через ряд форсунок впрыскивается топливо. Воспламенение горючей смеси осуществляется электрической искрой. У прямоточных ВРД давление в камере сгорания практически не меняется, и их можно отнести к двигателям, использующим цикл с подводом тепла при  $p = \text{const}$ . Идеальный цикл прямоточного ВРД состоит из двух изобар и двух адиабат (рис. 7.13). Участок 1—2 соответствует подводу теплоты при сгорании топлива, участок 2—3 — процессу адиабатического расширения продуктов сгорания в сопле, участок 3—4 — изобарному охлаждению продуктов сгорания в атмосфере; участок 4—1 — адиабатическому сжатию набегающего воздуха. КПД такого цикла равно:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{C_p(T_1 - T_2) - C_p(T_3 - T_4)}{C_p(T_1 - T_2)} \quad (74.5)$$

Цикл турбореактивных двигателей аналогичен циклу прямоточного ВРД. Разница состоит в том, что в турбореактивном ВРД осуществляется дополнительное сжатие воздуха компрессором, что повышает КПД двигателей.

В заключение остановимся на устройстве холодильника. В нижней части бытового холодильника (рис. 7.14) имеется небольшой

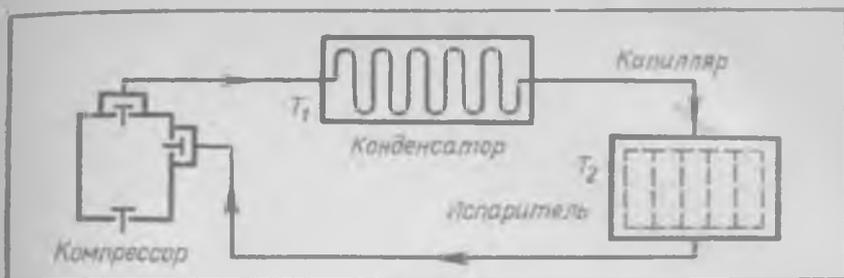


Рис. 7.14.

компрессор, приводимый в движение электромотором. Система холодильного агрегата заполняется рабочим веществом (хладоагент — жидкость с низкой температурой кипения), обычно фреоном-12 (смесь органических веществ). Компрессор холодильника засасывает пары фреона из кожуха компрессора, сжимает их и нагнетает через трубопровод в конденсатор, представляющий собой трубчатый змеевик, расположенный на наружной части кожуха холодильника. В конденсаторе пары фреона конденсируются, при этом выделяющаяся теплота рассеивается в окружающее пространство через достаточно большую площадь охлаждения. После конденсатора жидкий фреон подается через капиллярную (тонкую) трубку в испаритель, имеющий достаточно большой внутренний объем и помещенный внутри шкафа холодильника. Поступающий в испаритель жидкий фреон испаряется, отнимая при этом теплоту от стенок испарителя и соприкасающегося с ним воздуха. Выход испарителя соединен трубопроводом с внутренней полостью кожуха компрессора, в который попадает пар хладоагента, охлаждается и повторяет цикл.

## Глава

## VIII

## ЖИДКОСТИ

### § 75

#### ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ И СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

Между газообразным и жидким состояниями нет принципиального различия, так как от газа к жидкости возможен непрерывный переход. Тем не менее жидкость нельзя рассматривать просто как сильно сжатый газ: количественное различие в их плотностях столь велико, что свойства жидкостей во многих отношениях значительно

отличаются от свойств газов. Это относится прежде всего к различию теплового движения молекул жидкости и газа.

В жидкостях среднее расстояние между молекулами того же порядка, что и их размеры; поэтому перемещение частиц в объеме жидкости крайне затруднено. Детальная картина теплового движения молекул в жидких средах была впервые дана Я. И. Френкелем. Согласно Френкелю, молекула жидкости в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, затем под воздействием окружающих частиц она скачком меняет место равновесия, перемещаясь на расстояние порядка размера молекулы. Таким образом, молекулы жидкости как бы делятся на две группы — одна из них газоподобна и совершает беспорядочные перемещения (кочующие молекулы), другая находится в колебательном движении (оседлые молекулы). Между кочующими и оседлыми молекулами существует динамическое равновесие. При увеличении температуры возрастает доля кочующих молекул. По Я. И. Френкелю, среднее время оседлой жизни молекул  $\tau$  связано с периодом их колебаний  $\tau_0$  соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\phi}{kT}}, \quad (75.1)$$

где  $\phi$  — энергия активации частиц: энергия, которую нужно сообщить оседлой частице для ее перехода через потенциальный барьер в соседнее положение равновесия. Следует отметить, что подобное тепловое движение свойственно не только жидкостям, но и газам, подвергнутым сильному сжатию при сверхкритических температурах.

Несмотря на наличие оседлых молекул, в плотных газах и жидкостях со временем все частицы участвуют в неупорядоченном тепловом движении, вследствие чего в этих средах возникает термическое

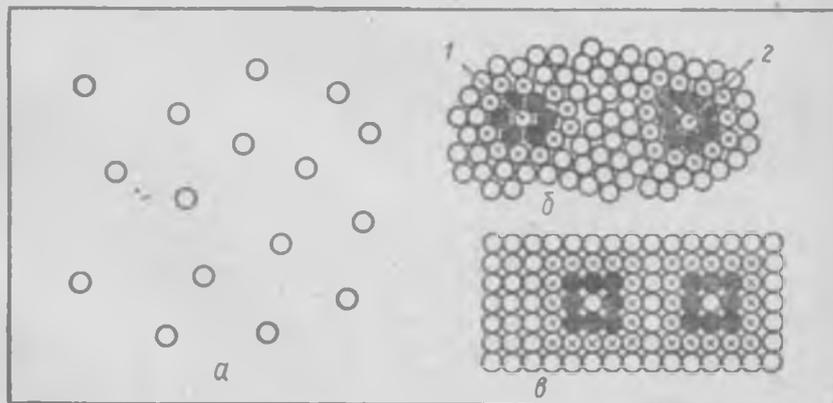


Рис. 8.1.

давление, которое по своей природе тождественно давлению идеального газа.

Газообразное, жидкое и твердое (кристаллическое) состояния вещества различаются степенью упорядоченности пространственного расположения частиц. Схематически расположение однородных молекул в газе *a*, жидкости *b* и кристалле *в* показано на рисунке 8.1. В газах частицы расположены совершенно неупорядоченно. В твердом теле частицы плотно упакованы и образуют кристаллические решетки, для которых характерна полная упорядоченность (дальний порядок). Жидкости обладают частично упорядоченной структурой (ближний порядок). Так, около молекул 1 и 2 жидкой среды на рисунке 8.1, *б* выделены две «сферы» с некоторой пространственной упорядоченностью расположения молекул, отличной от строгой упорядоченности в кристалле. Число ближайших соседей у фиксированных молекул будет примерно таким же, как и у частиц твердого тела; однако на далеких расстояниях от них расположение молекул жидкости будет неупорядоченным. При этом если в твердом теле кристаллическая решетка сохраняется со временем, то в жидкости структура ближнего порядка непрерывно меняется вследствие малости времени оседлой жизни молекул ( $\tau \approx 10^{-11}$  с).

## § 76

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Из существования непрерывных переходов от разреженных состояний вещества к плотным следует, что жидкость и ее пар должны описываться единым уравнением состояния:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (76.1)$$

Изучим, как изменяются свойства жидкости, находящейся в цилиндре под поршнем, с увеличением давления. Если мы попытаемся давлением уменьшить объем жидкости, то обнаружим, что при увеличении давления до нескольких тысяч атмосфер жидкость окажется мало сжимаемой. Более того, если уменьшить давление поршня до нуля, то жидкость сохранит определенный объем, мало отличающийся от объема при больших внешних давлениях. Из этого следует, что жидкости способны сохранять свой объем при нулевом значении внешнего давления. Таким образом, хотя уравнение состояния (76.1) для текучих сред (газов и жидкостей) едино, свойства газов в отношении зависимости объемов от давлений отличны от свойств жидкостей (при уменьшении давления газов до нуля их объем стремится к бесконечности).

Если в приведенном выше примере поршень отодвинуть от жидкости, то над жидкостью образуется ее насыщенный пар. Поэтому

отличаются от свойств газов. Это относится прежде всего к различию теплового движения молекул жидкости и газа.

В жидкостях среднее расстояние между молекулами того же порядка, что и их размеры; поэтому перемещение частиц в объеме жидкости крайне затруднено. Детальная картина теплового движения молекул в жидких средах была впервые дана Я. И. Френкелем. Согласно Френкелю, молекула жидкости в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, затем под воздействием окружающих частиц она скачком меняет место равновесия, перемещаясь на расстояние порядка размера молекулы. Таким образом, молекулы жидкости как бы делятся на две группы — одна из них газоподобна и совершает беспорядочные перемещения (кочующие молекулы), другая находится в колебательном движении (оседлые молекулы). Между кочующими и оседлыми молекулами существует динамическое равновесие. При увеличении температуры возрастает доля кочующих молекул. По Я. И. Френкелю, среднее время оседлой жизни молекул  $\tau$  связано с периодом их колебаний  $\tau_0$  соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\varphi}{kT}}, \quad (75.1)$$

где  $\varphi$  — энергия активации частиц: энергия, которую нужно сообщить оседлой частице для ее перехода через потенциальный барьер в соседнее положение равновесия. Следует отметить, что подобное тепловое движение свойственно не только жидкостям, но и газам, подвергнутым сильному сжатию при сверхкритических температурах.

Несмотря на наличие оседлых молекул, в плотных газах и жидкостях со временем все частицы участвуют в неупорядоченном тепловом движении, вследствие чего в этих средах возникает термическое

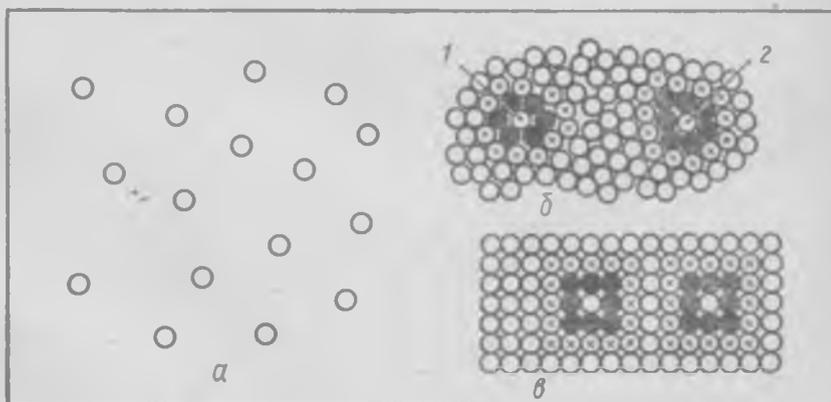


Рис. 8.1.

давление, которое по своей природе тождественно давлению идеального газа.

Газообразное, жидкое и твердое (кристаллическое) состояния вещества различаются степенью упорядоченности пространственного расположения частиц. Схематически расположение однородных молекул в газе *a*, жидкости *b* и кристалле *в* показано на рисунке 8.1. В газах частицы расположены совершенно неупорядоченно. В твердом теле частицы плотно упакованы и образуют кристаллические решетки, для которых характерна полная упорядоченность (дальний порядок). Жидкости обладают частично упорядоченной структурой (ближний порядок). Так, около молекул 1 и 2 жидкой среды на рисунке 8.1, *b* выделены две «сферы» с некоторой пространственной упорядоченностью расположения молекул, отличной от строгой упорядоченности в кристалле. Число ближайших соседей у фиксированных молекул будет примерно таким же, как и у частиц твердого тела; однако на далеких расстояниях от них расположение молекул жидкости будет неупорядоченным. При этом если в твердом теле кристаллическая решетка сохраняется со временем, то в жидкости структура ближнего порядка непрерывно меняется вследствие малости времени оседлой жизни молекул ( $\tau \approx 10^{-11}$  с).

## § 76

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Из существования непрерывных переходов от разреженных состояний вещества к плотным следует, что жидкость и ее пар должны описываться единым уравнением состояния:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (76.1)$$

Изучим, как изменяются свойства жидкости, находящейся в цилиндре под поршнем, с увеличением давления. Если мы попытаемся давлением уменьшить объем жидкости, то обнаружим, что при увеличении давления до нескольких тысяч атмосфер жидкость окажется мало сжимаемой. Более того, если уменьшить давление поршня до нуля, то жидкость сохранит определенный объем, мало отличающийся от объема при больших внешних давлениях. Из этого следует, что жидкости способны сохранять свой объем при нулевом значении внешнего давления. Таким образом, хотя уравнение состояния (76.1) для текучих сред (газов и жидкостей) едино, свойства газов в отношении зависимости объемов от давлений отличны от свойств жидкостей (при уменьшении давления газов до нуля их объем стремится к бесконечности).

Если в приведенном выше примере поршень отодвинуть от жидкости, то над жидкостью образуется ее насыщенный пар. Поэтому

когда говорят об объеме жидкости, то имеют в виду объем под давлением ее насыщенных паров.

Молекулы жидкости своим притяжением препятствуют выходу молекул за пределы ее объема. При переходе частицы из жидкости в объем, занятый паром, должна затрачиваться работа выхода  $A_1$ . Средняя энергия поступательного движения молекул определяется известным соотношением:  $\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT$ . Можно предположить, что молекулы жидкости не разлетаются потому, что их средняя кинетическая энергия меньше работы выхода:

$$\frac{3}{2} kT < A_1. \quad (76.2)$$

Перепишем это в несколько ином виде:

$$\frac{3}{2} RT - N_0 A_1 < 0, \quad (76.3)$$

где  $N_0$  — число Авогадро. Величина  $-N_0 A_1$  есть работа по преодолению взаимного притяжения молекул системы, масса которой равна массе моля вещества. Иными словами, величина  $-N_0 A_1$  есть потенциальная энергия взаимодействия молекул системы  $W(V)$ . Таким образом,  $-N_0 A_1 = W(V) < 0$ . Учтя последнее, перепишем (76.3):

$$\frac{3}{2} RT + W(V) < 0. \quad (76.4)$$

Следовательно, в жидкости потенциальная энергия взаимодействия частиц по абсолютной величине больше энергии их поступательного движения.

Газы отличаются от жидкостей тем, что в них энергия поступательного движения молекул больше абсолютного значения энергии их взаимодействия:

$$\frac{3}{2} RT + W(V) > 0. \quad (76.5)$$

Именно поэтому газы не имеют какого-либо определенного объема (их молекулы не могут удержать друг друга в конечном объеме).

Согласно изложенному в критической точке (точке, в которой исчезает различие между газом и жидкостью) должно выполняться равенство

$$\frac{3}{2} RT_{\kappa} + W(V_{\kappa}) = 0. \quad (76.6)$$

Для газов и жидкостей вблизи критического состояния  $W = -a/V$  ( $a$  — силовая постоянная Ван-дер-Ваальса), поэтому критическую точку можно охарактеризовать отношением

$$\frac{3}{2} RT_{\kappa} \frac{a}{V_{\kappa}} = 1. \quad (76.7)$$

В таблице XIV приведены результаты проверки (76.7) для некоторых веществ.

Таблица XIV

Отношение  $\frac{3}{2} RT_k / \frac{a}{V_k}$  для некоторых веществ

Вещество	$T_k, K$	$a, \text{ атм}\cdot\text{см}^6$	$V_k, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\frac{3}{2} RT_k / \frac{a}{V_k}$
Аргон	150,8	$1,36 \cdot 10^6$	75,21	1,02
Азот	126,1	$1,26 \cdot 10^6$	90,08	1,11
Двуокись углерода	304,2	$3,48 \cdot 10^6$	94,04	1,01
Метан	190,7	$2,17 \cdot 10^6$	99,02	1,07
Бензол	562,60	$17,79 \cdot 10^6$	256,93	1,00
Гексан	507,85	$23,51 \cdot 10^6$	368,25	0,98

Данные по проверке выполнимости (76.7) свидетельствуют о том, что обрисованная выше энергетическая характеристика жидкостей и газов достаточно хорошо отражает действительность.

Выражения (76.4) и (76.5) позволяют объяснить непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому: при таких переходах изменяется соотношение между составляющими внутренней энергии без расслоения системы на две фазы.

Жидкости, как и газы, обладают абсолютной текучестью (ньютоновские жидкости): любая неуравновешенная сила вызывает их течение. Это общее свойство газов и жидкостей коренным образом отличает их от твердых тел, где текучесть может проявляться под воздействием только сил, превосходящих предел упругости. Текучестью жидкостей объясняется тот факт, что в широких сосудах, находящихся в поле тяжести, их поверхности горизонтальны.

Жидкость, сохраняя свой объем, под воздействием силы тяжести принимает форму сосуда. Если же жидкость освободить от действия силы тяжести, то, как показывает опыт, она принимает форму шара. Это явление наблюдается, например, в условиях невесомости (в кабинах космических кораблей).

Молекулы поверхностного слоя жидкости имеют некоторую избыточную потенциальную энергию по сравнению с молекулами глубинных слоев: при выходе частиц на поверхность затрачивается определенная работа. Из курса механики известно, что когда тело находится в равновесии, его потенциальная энергия минимальна. Для жидкости, находящейся только под действием молекулярных сил, минимальному значению потенциальной энергии соответствует шарообразная форма (шар имеет наименьшую поверхность при данном объеме). Поэтому жидкость в невесомости приобретает форму шара.

Для жидкостей в отличие от газов характерна малая сжимаемость.

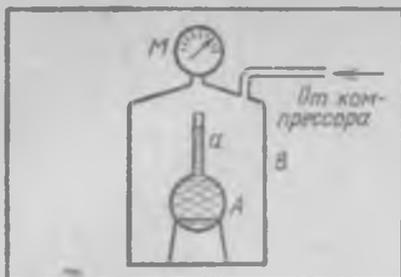


Рис. 8.2.

Сжимаемость жидкостей исследуется в приборах, которые называются пьезометрами. Схема простейшего пьезометра приведена на рисунке 8.2. Исследуемая жидкость помещается в сосуд *A* с капилляром *a*. Сосуд с жидкостью находится в камере *B*, в которой компрессором создается повышенное давление. Давление измеряется манометром *M*. При увеличении давления уровень жидкости

в капилляре понижается при неизменном объеме сосуда (давление внутри и снаружи сосуда изменяется одинаково). Если площадь сечения капилляра *F*, а уровень жидкости понизится в нем на  $\Delta h$ , то изменение объема жидкости окажется равным  $\Delta V = F \cdot \Delta h$ . Зная начальный объем жидкости и определив по манометру изменение давления  $\Delta p$ , легко найти изотермический коэффициент сжатия:

$$\beta_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T. \quad (76.8)$$

В таблице XV приведены данные о сжимаемости некоторых жидкостей.

Таблица XV

Сжимаемость жидкостей (в единицах 1/Па)

Жидкость	<i>t</i> , °C	$\beta_T \cdot 10^{11}$	Жидкость	<i>t</i> , °C	$\beta_T \cdot 10^{11}$
Пентан	20	313	Спирт этиловый	0	75,0
Эфир серный	0	145,0	Керосин	16,5	68,0
Бензол	17,9	90,9	Вода	15	48,9
Четыреххлористый углерод	20	103	Ртуть	20	3,82

Изотермический коэффициент сжатия идеальных газов находится в обратной зависимости от давления:

$$\beta_T = \frac{1}{p}. \quad (76.9)$$

Сжимаемость жидкостей намного меньше сжимаемости газов. Это объясняется тем, что межмолекулярные силы отталкивания столь велики, что даже внешнее давление в миллионы Па изменяет объем жидкостей на доли процента.

Жидкости обладают значительным коэффициентом теплового расширения (хотя и существенно меньшим, чем газы). Приборы для

измерения коэффициента теплового расширения тел называются dilatометрами. Дилатометр для жидкостей состоит из резервуара, изготовленного из плавленного кварца или стекла, снабженного калиброванным капилляром. Такой дилатометр имеет вид сосуда  $A$  с капилляром  $a$ , изображенного на рисунке 8.2. Расширение жидкости в дилатометре при изменении температуры определяется по перемещению ее уровня в капилляре. (Собственное расширение дилатометра может быть учтено введением поправок или его градуировкой по жидкости с известным коэффициентом расширения.) Измерив изменение объема жидкости  $\Delta V$  в дилатометре при изменении температуры  $\Delta t$  и зная начальный объем жидкости  $V$ , можно вычислить коэффициент объемного расширения (при постоянном давлении) по формуле

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_p. \quad (76.10)$$

В таблице XVI приведены значения  $\alpha_p$  для некоторых жидкостей при комнатной температуре.

Таблица XVI

Коэффициенты объемного расширения некоторых жидкостей при 20 °C

Жидкость	$\alpha_p \cdot 10^4$	Жидкость	$\alpha_p \cdot 10^4$
Эфир этиловый	163	Спирт этиловый	108
Четыреххлористый углерод	122	Толуол	107
Бензол	125	Вода	21
Пентан	120	Ртуть	18,2

Для идеальных газов

$$\alpha_p = \frac{1}{T}, \quad (76.11)$$

и при 0 °C, следовательно,  $\alpha_p \approx 1/273$  ( $3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ).

Из всех жидкостей, приведенных в таблице XVI, наибольшим коэффициентом объемного расширения обладает эфир, наименьшим — ртуть.

В заключение остановимся на теплоемкости жидкостей. Первое начало термодинамики в дифференциальной форме

$$dQ = dU + pdV$$

при  $U = U(T, V)$  можно представить в виде

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Эта формула позволяет записать выражение для теплоемкости при постоянном давлении  $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$ :

$$C_p = C_v + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p, \quad (76.12)$$

так как

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v. \quad (76.13)$$

Величина  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  характеризует изменение потенциальной энергии системы в зависимости от изменения объема; именно эта зависимость приводит к тому, что для жидкостей разность мольных величин  $C_p - C_v$  отлична от  $R$ . Существует общее термодинамическое соотношение, связывающее для любого тела мольные теплоемкости:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2}{\beta_T} VT, \quad (76.14)$$

где  $V$  — мольный объем вещества ( $\alpha_p$  — коэффициент теплового расширения,  $\beta_T$  — изотермический коэффициент сжатия). Таким образом, зная  $C_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta_T$ ,  $V$  и  $T$ , из (76.14) можно определить  $C_v$ . Известен и другой способ определения теплоемкости  $C_v$ , основанный на измерениях скорости звука. Так, согласно (23.7)

$$\gamma = \rho \cdot \beta_T a_0^2, \quad (76.15)$$

где  $\rho$  — плотность,  $a_0$  — скорость распространения механических возмущений (звука),  $\gamma = C_p/C_v$ . Таким образом, зная  $\rho$ ,  $\beta_T$ ,  $C_p$  и  $a_0$ , можно найти  $C_v$ .

В таблице XVII приведены значения  $C_p$  и  $\gamma$  для некоторых жидкостей.

Таблица XVII

Значения  $C_p$  (кал/моль·К) и  $\gamma = C_p/C_v$  для некоторых жидкостей при 20°C

Жидкость	$C_p$	$\gamma$	Жидкость	$C_p$	$\gamma$
Бензол	32,14	1,45	Гексан	46,15	1,21
Хлорбензол	34,80	1,36	Эфир этиловый	39,88	1,30
Толуол	37,29	1,37	Четыреххлористый углерод	31,10	1,44
Анилин	46,27	1,19	Хлороформ	27,45	1,47

Интересно отметить, что для многоатомных веществ при температурах, лежащих ниже точек кипения, молярные теплоемкости жидкостей и соответствующие теплоемкости паров отличаются друг от друга, как показывает опыт, примерно на  $5R$ :

$$(C_p)_{\text{жид}} - (C_p)_{\text{пар}} \simeq 5R. \quad (76.16)$$

Таким образом, теплоемкости жидкостей значительно превышают теплоемкости их паров; но, как это видно из последней таблицы, значения  $\gamma$  у жидкостей примерно такие же, как и у газов.

## § 77

### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Молекулы жидкости располагаются настолько близко друг к другу, что силы притяжения между ними имеют значительную величину; эти силы создают поверхностное натяжение, действующее в плоскости свободной поверхности. Поверхностное натяжение наиболее наглядно демонстрируется на опытах с пленками жидкостей. Некоторые жидкости, как например мыльная вода, могут образовывать тонкие пленки. Если опустить проволочную рамку, одна из сторон которой подвижна (рис. 8.3), в мыльный раствор, а затем вынуть, то она окажется затянутой мыльной пленкой. Сила  $f$ , порождаемая поверхностным натяжением и приложенная к перекладине  $AB$ , вызывает поднятие перекладины вверх. Чтобы сохранить перекладину неподвижной, к ней нужно подвесить груз  $P$ .

Выделим на произвольной поверхности жидкости единичный отрезок  $ab$  (рис. 8.4, а). На выделенный единичный элемент длины по нормали к нему и по касательной к поверхности действует сила  $\sigma$ , которая называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением. *Поверхностное натяжение равно силе, действующей на единицу длины и направленной по нормали к элементу длины и по касательной к поверхности жидкости.* Величина  $\sigma$  измеряется в дин/см и Н/м.

Поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры и в критической точке равно нулю. Примеси сильно сказываются на величине поверх-

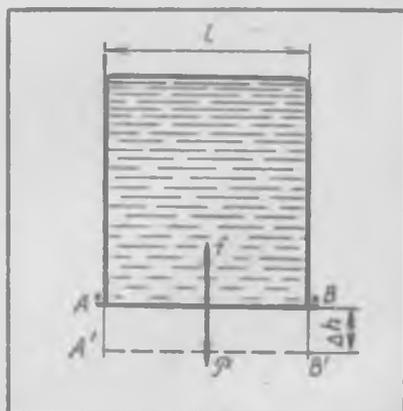


Рис. 8.3.

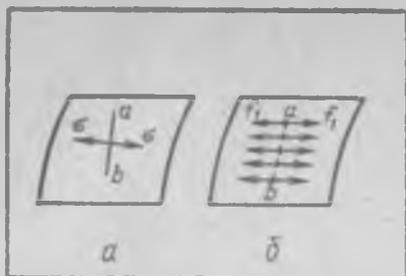


Рис. 8.4.

усредненное взаимодействие выделенных молекул с другими молекулами поверхности жидкости. Очевидно, если на единицу длины приходится  $X$  частиц, то

$$\sigma = f_1 X. \quad (77.1)$$

Вернемся к рисунку 8.3. Силы поверхностного натяжения, действующие на подвижную перекладину, определяются произведением:

$$f = 2l\sigma, \quad (77.2)$$

где  $l$  — длина перекладины, а коэффициент 2 учитывает двойную поверхность пленки. Если при постоянной температуре внешними силами пленка растягивается так, что перекладина смещается на расстояние  $\Delta h$  (положение  $A'B'$ , рис. 8.3), то работа сил поверхностного натяжения окажется равной:

$$\Delta A = -f\Delta h = -\sigma 2l\Delta h = -\sigma \Delta F, \quad (77.3)$$

где  $\Delta F = 2l\Delta h$  — изменение поверхности жидкости (с двух сторон пленки). Полученное выражение позволяет дать иное определение  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{|\Delta A|}{\Delta F}. \quad (77.4)$$

*Коэффициент поверхностного натяжения численно равен работе, необходимой для образования единицы площади новой поверхности при постоянной температуре.*

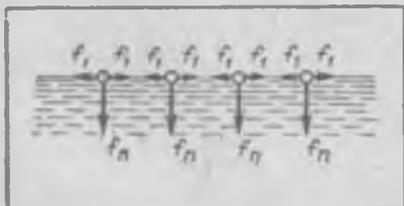


Рис. 8.5.

ностного натяжения. Так, например, для чистой воды при комнатной температуре  $\sigma = 72$  дин/см, растворение же мыла снижает эту величину до 45 дин/см, а растворение поваренной соли, напротив, приводит к ее увеличению).

Рисунок 8.4, б поясняет происхождение поверхностного натяжения. На единичном отрезке  $ab$  точками обозначены молекулы. Силы  $f_i$  характеризуют

действие сил  $f_n$ , направленные по нормали к поверхности внутрь жидкости (рис. 8.5); последние являются результатом притяжения со стороны молекул глубинных слоев среды.

При увеличении поверхности жидкости часть ее молекул переходит из глубины на поверхность, при этом совершается работа против сил  $f_n$  и потенциальная энергия поверхностного слоя возрастает.

Первое начало термодинамики, учитывая работу сил поверхностного натяжения, можно записать в виде

$$dQ = dU + pdV - \sigma dF. \quad (77.5)$$

Если изотермическое изменение состояния жидкости состоит только в уменьшении площади ее поверхности, то работой внешнего давления можно пренебречь и записать:

$$dQ = dU - \sigma dF. \quad (77.6)$$

Изотермическое изменение состояния сопровождается тепловыми эффектами: при увеличении поверхности жидкости теплота поглощается, при уменьшении — выделяется. Для обратимых изменений  $dQ = TdS$ ; используя выражение для работы  $dA = -\sigma dF$ , перепишем предыдущую формулу в ином виде:

$$dA = -d(U - TS)_T, \quad (77.7)$$

где индекс  $T$  указывает на изотермичность рассматриваемых изменений. Таким образом, работа поверхностного натяжения связана с убывлю функции  $U - TS$ , которая в термодинамике называется свободной энергией. Работу поверхностного натяжения можно записать в форме, аналогичной (77.7):

$$dA = -d(\sigma F)_T. \quad (77.8)$$

Из (77.7) и (77.8) следует, что величина  $\sigma F$  имеет смысл свободной энергии для изотермических изменений поверхности жидкости. Введя обозначение для свободной энергии  $\Psi$ , можно записать

$$\Psi = \sigma F. \quad (77.9)$$

## § 78

### МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТИ<sup>1</sup>

Плотность жидкости вдали от критической точки много больше плотности ее насыщенного пара. Между двумя фазами имеется переходной слой, в котором плотность меняется от плотности жидкости

<sup>1</sup> Содержание параграфа базируется на работе автора «Молекулярная интерпретация поверхностного натяжения жидкостей». — ЖФХ, 1975, т. XLIX, № 1.

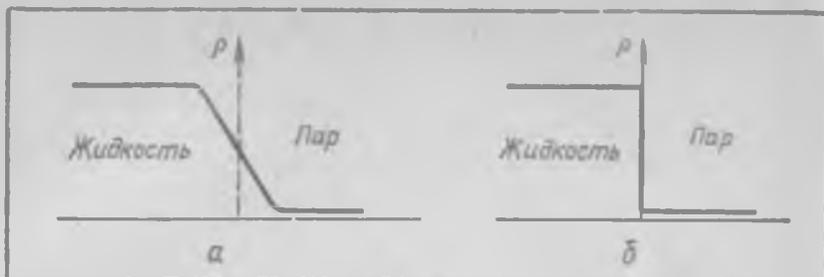


Рис. 8.6.

до плотности пара (рис. 8.6, а). При обычных температурах этот слой тонок и его толщина измеряется несколькими молекулярными диаметрами; при повышении температуры переходной слой увеличивается.

Начиная с некоторого расстояния силами взаимодействия между молекулами можно пренебречь; это расстояние  $r$  называется радиусом молекулярного действия, а сфера радиусом  $r$  называется сферой молекулярного действия. На рисунке 8.7, а выделены такими сферами четыре слоя в переходной области жидкость — пар, при этом в нижнем слое  $aa$  плотность наибольшая и равна плотности жидкости, в верхнем — плотности пара. Из-за убыли плотности от слоя  $aa$  к слою  $bb$  силы, действующие на молекулы этих слоев, неуравновешены: силы в сторону жидкости больше противоположно направленных сил. Для удобства вычислений все силы, действующие на молекулы выделенных слоев, перенесем по линии их действия в слой  $aa$  и будем считать их приложенными к молекулам этого слоя. Такая операция равносильна введению скачкообразного изменения плотности между двумя фазами (рис. 8.6, б). При этом границей раздела фаз будет плоскость, которую называют эквимолекулярной поверхностью.

Зафиксируем на эквимолекулярной поверхности  $aa$  (рис. 8.7, б) одну молекулу и ее сферу молекулярного действия. Рассечем сферу двумя вертикальными плоскостями, одна из которых лежит в плоскости чертежа, другая — нормальна к ней. Из симметрии верхних четвертей сферы следует, что молекулы, находящиеся в каждой из четвертей, действуют на центральную частицу с силой  $f_2$ , направленной под углом  $45^\circ$  к границе раздела фаз. Молекулы жидкости нижних четвертей воздействуют на выбранную молекулу с силами  $f_1$ , направленными под тем же углом к указанной границе. Четыре силы можно свести к двум, модуль которых равен  $Z=f-f_2$ . Раскладывая последние на горизонтальные и вертикальные составляющие, получим:

$$f_n = 2f_1, \quad (8.1)$$

где  $f_n$  и  $f_1$  — нормальная и тангенциальная силы, приложенные к молекуле, находящейся на поверхности жидкости.

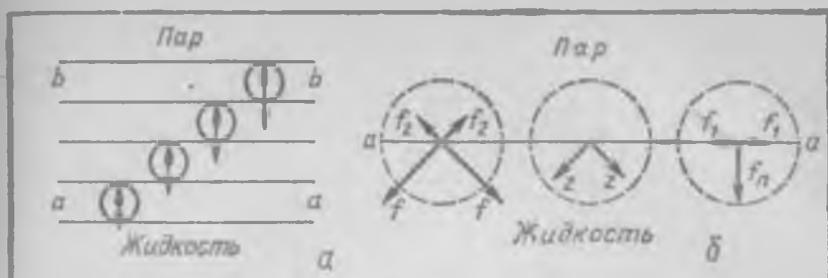


Рис. 8.7.

Нормальные силы порождают давление поверхностного слоя на жидкость. Если на единицу длины поверхности приходится  $X$  молекул, то молекулярное давление поверхностного слоя  $\Pi_s$  определится выражением

$$\Pi_s = X^2 f_n. \quad (78.2)$$

Здесь  $X^2$  — число частиц на единице площади поверхности жидкости. Используя (78.1), перепишем последнее:

$$\Pi_s = 2X^2 f_1. \quad (78.3)$$

Учитывая, что  $\sigma = f_1 X$ , найдем:

$$\Pi_s = 2X\sigma. \quad (78.4)$$

Если  $d$  — среднее расстояние между частицами, то  $X = \frac{1}{d}$  и

$$\Pi_s = \frac{2\sigma}{d}. \quad (78.5)$$

Среднее межмолекулярное расстояние находится по мольному объему  $V$ :

$$d = \left( \frac{V}{N_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (78.6)$$

Таким образом, зная мольный объем  $V = \frac{\mu}{\rho}$  и поверхностное натяжение, можно найти молекулярное давление поверхностного слоя (78.5), которое, как показывают вычисления, очень велико и при обычных условиях его значение достигает тысяч атмосфер.

Формула (78.5) получена из предположения о сферической симметрии поля частиц и применима для жидкостей, в которых молекулы не имеют преимущественных ориентаций в поверхностном слое.

Определим молекулярное давление поверхностного слоя из других предпосылок. Потенциальная энергия моля жидкости, связанная с проявлением сил притяжения, как и потенциальная энергия реального газа, представляется выражением

$$W(V) = -\frac{a}{V}, \quad (78.7)$$

где  $a$  — силовая постоянная Ван-дер-Ваальса.

Формула (78.7) определяет энергию частиц, находящихся в безграничной среде. Если взять  $N_0$  частиц на поверхности жидкости, то они будут взаимодействовать с полубесконечной средой (действие пара пренебрегаем). При этом потенциальная энергия частиц поверхностного слоя будет меньше (78.7) в два раза:

$$W_F = -\frac{a}{2V}. \quad (78.8)$$

Производная  $\frac{dW_F}{dV}$  (с обратным знаком) даст нам молекулярное давление поверхностного слоя:

$$P_s = -\frac{a}{2V^2}. \quad (78.9)$$

Опуская знак «минус» (он указывает на направление давления внутрь объема жидкости), из (78.5), (78.9) и (78.6) найдем:

$$\sigma = \frac{a}{4N_0^2 V^2}. \quad (78.10)$$

В таблице XVIII приведены результаты сравнения для некоторых жидкостей вычисленных величин  $\sigma$  по (78.10) с экспериментальными их значениями. Силовые постоянные даны в  $\text{дин см}^4$ .

Таблица XVIII

Сравнение теоретических и экспериментальных значений коэффициента поверхностного натяжения некоторых жидкостей

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$V,$ $\text{см}^3, \text{моль}$	$a \cdot 10^{-10},$ $\text{дин см}^4$	$\sigma_{\text{эк}},$ $\text{дин/см}$	$\sigma_{\text{выч}},$ $\text{дин/см}$
Аргон	-183,1	29,08	1,384	11,9	14,9
Бензол	20	88,86	18,01	28,88	30,01
Четыреххлористый углерод	40	98,89	18,60	24,41	26,04
Метан	-160	38,05	2,202	13,7	15,1
Пентан	-20	108,6	18,52	20,50	22,18
Гексан	0	127,2	23,82	20,56	21,92

Учитывая допущения, лежащие в основе вывода (78.10), можно считать результаты сравнения, приведенные в последней таблице, удовлетворительными.

Поверхностный слой оказывает на жидкость дополнительное молекулярное давление, выражаемое формулой (78. 9). Это давление в сумме с ван-дер-ваальсовским давлением  $\frac{a}{V^2}$  определяет общее молекулярное давление в жидкости:

$$P = \frac{3}{2} \frac{a}{V^2}. \quad (78.11)$$

Формула (78. 11) применима к состояниям, находящимся вдали от критической температуры, так как при ее получении не учитывалось влияние газообразной фазы.

Для жидкостей, как и для плотных газов, уравнение состояния относительно свободного объема имеет вид

$$p_i V_i = RT, \quad (78.12)$$

где  $p_i = p + P$  — термическое давление, определяемое суммой внешнего и молекулярного давлений,  $V_i = V - b$  — свободный объем системы. Для жидкостей вдали от критической температуры  $p \ll P$  свободный объем находится из соотношения

$$V_i = \frac{RT}{P}. \quad (78.13)$$

В таблице XIX представлены молекулярные давления для некоторых жидкостей при температурах кипения, вычисленные по (78.11), свободные объемы, определенные из (78.13), и отношения  $V_i/V$ .

Таблица XIX

Молекулярное давление и свободный объем некоторых жидкостей при температурах их кипения

Жидкости	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	$a \cdot 10^{-18}, \text{дин} \cdot \text{см}^4$	$P, \text{атм}$	$V_i, \text{см}^3/\text{моль}$	$V_i/V$
Четыреххлористый углерод	349,8	103,69	18,60	2562	10,88	0,105
Бензол	353,2	95,90	18,01	2900	9,99	0,104
Гексан	342,2	140,51	23,82	1786	15,72	0,112
Пентан	303,2	117,06	18,52	2002	12,42	0,106

Из приведенных данных видно, что молекулярное (а следовательно, и термическое) давление жидкостей очень велико и измеряется тысячами атмосфер. Именно поэтому, как указывалось ранее, сжимаемость жидкостей очень мала.

Обращает на себя внимание тот факт, что при температурах кипения свободный объем жидкостей составляет примерно 10% от занимаемого ими объема.

В заключение определим работу молекулярного давления (78.11) при расширении системы от  $V$  до  $V = \infty$ :

$$A = \int_V^{\infty} \Pi dV = \frac{3}{2} a \int_V^{\infty} \frac{dV}{V^2} = \frac{3}{2} \frac{a}{V}.$$

Соответственно силовой функции (78.11) сопоставляется потенциальная функция вида

$$W_V = -\frac{3}{2} \frac{a}{V}. \quad (78.14)$$

Молекулярное давление определяется как производная этой функции по объему.

## § 79

### СИЛЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ НА КРИВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Поверхностное натяжение в случае искривленной (не плоской) поверхности жидкости создает дополнительное давление, увеличивающее или ослабляющее давление, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. Для выпуклой поверхности это дополнительное давление положительно (рис. 8.8, а), в случае вогнутой — отрицательно (рис. 8.8, б). Давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости и направленное к центру кривизны, называется лапласовским или капиллярным ( $p_a$ ).

Для определения этого давления обратимся к выражению для свободной энергии поверхности жидкости (77.9):

$$\Psi = \sigma F. \quad (79.1)$$

Жидкость в состоянии равновесия имеет такую форму поверхности, при которой свободная энергия поверхности минимальна. Сокращение размеров поверхности связано с изменением объема среды. Лапласовское давление определяется производной  $p_a = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T$ ,

или

$$p_a = -\sigma \frac{dF}{dV}. \quad (79.2)$$

Вычислим лапласовское давление для сферической поверхности жидкости:  $F = 4\pi r^2$  и  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ . Дифференцируя, получим:  $dF =$

$=8\pi r dr$  и  $dV=4\pi r^2 dr$ . Подставляя эти значения в (79.2), найдем:

$$p_x = -\frac{2\sigma}{r}. \quad (79.3)$$

Знак «минус» в (79.3) указывает на то, что  $p_x$  направлено к центру кривизны. Так определяется избыточное давление в каплях сферической формы и в пузырьках газа, находящихся внутри жидкости. Для мыльных пузырей лапласовское давление в два раза больше (79.3):  $p_x =$

$= -\frac{4\sigma}{r}$  (мыльный пузырь имеет две сферические поверхности с близкими радиусами).

Кривизну произвольной поверхности в отдельных ее точках характеризуют кривизной нормальных сечений. Нормальным сечением поверхности в данной точке называется линия пересечения этой поверхности с плоскостью, проходящей через нормаль к поверхности в рассматриваемой точке. На рисунке 8.9 показаны два главных (взаимно перпендикулярных) сечения  $l_1$  и  $l_2$  некоторой поверхности в точке  $A$ . Сечения имеют радиусы  $r_1$  и  $r_2$ , и элементу поверхности  $F$  соответствуют углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Площадь элемента поверхности  $F \approx \varphi_1 r_1 \varphi_2 r_2$ . Малые изменения поверхности в фиксированной точке представим такими смещениями элемента поверхности, при которых этот элемент смещается параллельно себе и углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  остаются неизменными. Тогда  $dF = \varphi_1 \varphi_2 r_2 dr_1 + \varphi_1 \varphi_2 r_1 dr_2$  и  $dV = = \varphi_1 r_1 \varphi_2 r_2 dr$  ( $dr = dr_1 = dr_2$ , если центры кривизны лежат по одну сторону от поверхности жидкости). Это в совокупности с (79.2) позволяет получить:

$$p_x = -\sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (79.4)$$

Если центры кривизны лежат по разные стороны от поверхности, то  $dr = dr_1 = -dr_2$ , и одно из слагаемых, заключенных в скобки в выражении (79.4), будет иметь знак «минус».

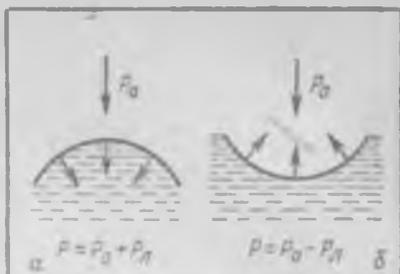


Рис. 8.8.

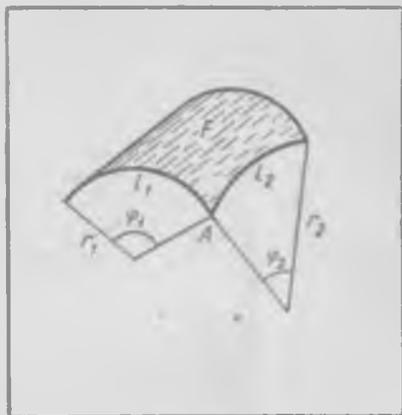


Рис. 8.9.

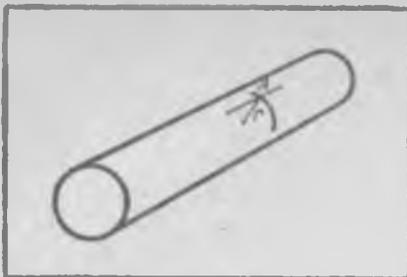


Рис. 8.10.

(рис. 8.10, точка  $A$ ). Первым сечением будет прямая ( $r_1 = \infty$ ), вторым — окружность радиуса  $r_2 = r$ ; подстановка этих значений в (79.4) приводит к выражению

$$p_A = -\frac{\sigma}{r}. \quad (79.5)$$

Заметим, что при малых радиусах кривизны лапласовское давление может оказаться значительным. Так, при радиусе в  $10^{-4}$  см дополнительное давление в пузырьке воздуха, находящегося в воде, окажется равным:

$$p_A = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 72}{10^{-4}} = 1,42 \cdot 10^6 \text{ (дин/см}^2\text{)} \approx 1,4 \text{ атм.}$$

## § 80

### КРАЕВОЙ УГОЛ. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностное натяжение свойственно не только жидкостям, но и твердым телам. В общем же случае поверхностное натяжение на границе двух сред 1 и 2 следует характеризовать величиной  $\sigma_{1,2}$ , зависящей от свойств обеих сред.

Если граничат друг с другом три тела: твердое, жидкое и газообразное (рис. 8.11), то система принимает конфигурацию, соответствующую минимуму свободной энергии (в совокупности с потенциальной энергией в поле силы тяжести); при этом вдоль контура, ограничивающего жидкость на твердом теле, имеет место уравнивание трех поверхностных натяжений:  $\sigma_{1,2}$  на границе газ — жидкость,  $\sigma_{2,3}$  на границе жидкость — твердое тело и  $\sigma_{1,3}$  на границе газ — твердое тело. Из рисунка 8.11, *a* видно, что равновесие границ рассматриваемой системы имеет место при выполнении условия

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \varphi, \quad (80.1)$$

где  $\varphi$  — краевой угол.

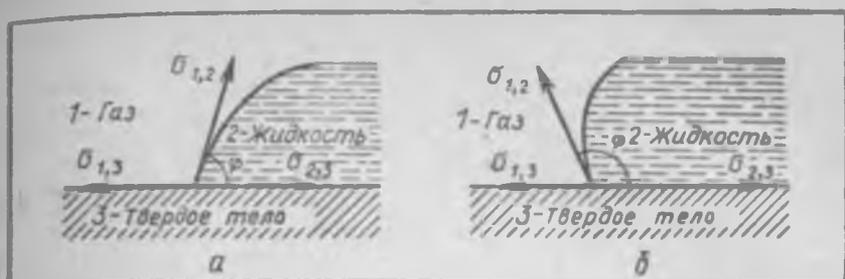


Рис. 8.11.

Краевой угол — это угол (отсчитываемый через область, занятую жидкостью) между касательными к поверхностям твердого тела и жидкости в точке касания их границ.

Если  $\varphi < \frac{\pi}{2}$  (рис. 8. 11, а), то наблюдается смачивание жидкостью поверхности твердого тела. При  $\varphi=0$  будет полное смачивание: жидкость растечется по твердому телу (например, керосин по металлу). При полном смачивании  $\sigma_{1,2} > \sigma_{1,3} + \sigma_{2,3}$ .

Если  $\varphi > \frac{\pi}{2}$  (угол тупой, рис. 8. 11, б), то жидкость не смачивает поверхность твердого тела. Равновесие при несмачивании также описывается уравнением (80.1) ( $\cos \varphi < 1$ ). При  $\varphi=\pi$  наблюдается полное несмачивание: контур, по которому смачивается твердое тело, теоретически стягивается в точку и жидкость отделяется от твердой поверхности (например, маленькие капельки ртути на стекле). При полном несмачивании

$$\sigma_{2,3} > \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}.$$

Несмачивание может приводить к интересным явлениям. Так, например, смазанные маслом иголка или бритвенное лезвие могут держаться на воде. Возможно также «держать воду в решетке» — в сосуде, дно которого представляет собой проволочное сито, покрытое парафином.

Смачивание или несмачивание жидкостью твердого тела приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке (капилляре) или в узком зазоре между двумя стенками искривляется вся поверхность. При смачивании поверхность имеет вогнутую форму, при несмачивании — выпуклую. Такого рода поверхности называют менисками.

Если опустить капилляр в смачиваемую жидкость, то под действием лапласовского давления жидкость в нем поднимается (рис. 8. 12, а). Между жидкостью в капилляре и широком сосуде устанавливается такая разность уровней  $h$ , при которой капиллярное давление уравновешивается гидростатическим:

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

В этой формуле  $r$  — радиус мениска. Выразив его через краевой угол и радиус капилляра  $r=R/\cos \varphi$  и подставив в предыдущую формулу, найдем высоту поднятия жидкости в капилляре:

$$h = \frac{2\sigma \cos \varphi}{\rho g R}. \quad (80.2)$$

Если жидкость не смачивает капилляр, то мениск выпуклый и капиллярное давление окажется направленным вниз. Уровень жидкости в капилляре установится ниже уровня в сосуде (рис. 8.12, б). Разность уровней в этом случае также описывается уравнением (80.2) ( $\varphi > \frac{\pi}{2}$ ,  $h < 0$ ).

Рассмотрим поднятие смачивающей жидкости между двумя пластинами, разделенными узким зазором (рис. 9. 12, б). Если пластины параллельны, то мениск имеет цилиндрическую форму. Высота капиллярного подъема в этом случае определяется формулой

$$h = \frac{2\sigma \cos \varphi}{\rho g d}, \quad (80.3)$$

где  $d$  — расстояние между пластинами.

Если сложить вместе две отшлифованные смоченные пластины, то пластины оказываются столь крепко сцепленными, что разъединить их бывает очень трудно (рис. 8.13). Это явление объясняется следующим образом. Пусть контур смачивания имеет радиус  $r_1$  при радиусе мениска  $r_2=d/2$  ( $d$  — расстояние между пластинами). Тогда давление внутри жидкости будет меньше атмосферного на величину

$$p_x = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Так как  $r_1 \gg r_2$ , то достаточно точно можно принять  $p_x = \frac{2\sigma}{d}$ ,

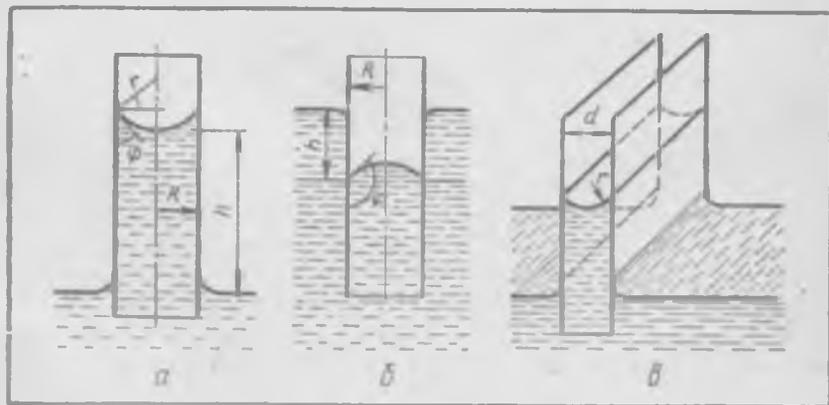


Рис. 8.12.

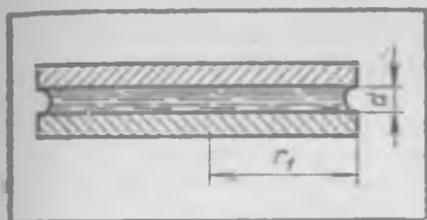


Рис. 8.13.

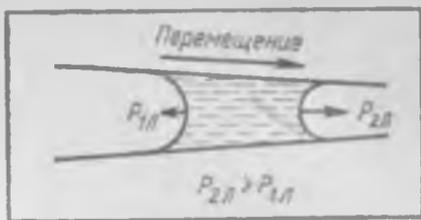


Рис. 8.14.

$r_1 = \frac{d}{2}$ . Если площадь смачивания пластин будет  $F$ , то пластины окажутся прижатыми друг к другу с силой, равной  $f = \frac{2\sigma F}{d}$ .

Пусть толщина слоя воды между пластинами стекла равна  $10^{-4}$  см (1 микромметр), а площадь смачивания  $100 \text{ см}^2$ . Рассматриваемая сила окажется равной

$$f = \frac{2 \cdot 72 \cdot 100}{10^{-4}} = 1,42 \cdot 10^8 \text{ (дин)} = 1,42 \cdot 10^3 \text{ (Н)}.$$

Такую силу, направленную по нормали к пластинам, надо приложить, чтобы оторвать их друг от друга. Но под действием небольших усилий, направленных вдоль плоскости пластин, они легко соскальзывают и разделяются.

Капиллярные явления имеют чрезвычайно большое значение в природе и технике. Остановимся на одном из них, наиболее ярко характеризующем практическую значимость поверхностных свойств веществ.

В капилляре переменного сечения капля смачиваемой жидкости под воздействием разности лапласовских давлений втягивается в сторону его утончения (рис. 8.14). Этим объясняется так называемое расклинивающее действие смачиваемых жидкостей: жидкости, проникая в микротрещины, увеличивают их и тем самым понижают прочность твердых тел.

На основе использования расклинивающего действия были разработаны чрезвычайно эффективные методы обработки различных материалов. Так, например, при шлифовании меди корундовым порошком в воде сьем металла при одинаковой затрате работы возрастает более чем в два раза, если в воду введено несколько процентов масляной кислоты.

## § 81

### КИПЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкость испаряется с открытой поверхности при любой температуре, при этом испарение происходит на границе раздела жидкости и пара.

Жидкость кипит при определенной температуре, определяемой давлением в газовой фазе, при этом парообразование происхо-

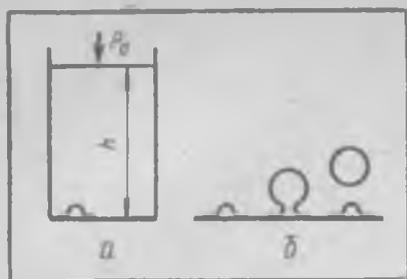


Рис. 8.15.

дит во всем объеме жидкости; при кипении бурлит вся толща среды.

Несмотря на внешние различия, молекулярный механизм фазовых превращений при спокойном испарении и бурном кипении один и тот же — в обоих случаях имеет место выход части молекул из объема жидкости в объем, занимаемый паром.

Для кипения жидкости необходимо два условия: 1) наличие в ней парогазовых пузырьков, 2) повышение температуры до определенного предела (температуры кипения) и сообщение жидкости при этой температуре теплоты. Если жидкость полностью лишена пузырьков (зародышей газовой фазы), то в такой идеализированной среде кипения быть не может. В самом деле, кипение — это испарение в объеме жидкости, а для того чтобы оно имело место, необходимы полости (пузырьки), где могли бы накапливаться пары. Кипение может происходить только в том случае, если в жидкости существуют пузырьки (обычно на стенках сосуда). Пузырьки сначала могут быть очень малыми и невидимыми для глаза, но они принципиально необходимы для кипения.

Пока не наступило кипение, система жидкость — пузырьки находится в механическом равновесии. Рассмотрим условия механического равновесия пузырьков, «сидящих» на стенках или дне сосуда. Их два: 1) пузырек не должен всплывать (равновесие по высоте), 2) пузырек не должен раздавливаться (равновесие по объему). Первое условие требует, чтобы архимедова сила  $\rho g V$ , действующая на пузырек ( $\rho$  — плотность жидкости,  $V$  — объем пузырька), была меньше той предельной силы сцепления  $f$ , которая возможна между пузырьком и стенкой сосуда:  $\rho g V < f$ , или

$$V < V^*, \quad (81.1)$$

где  $V^* = \frac{f}{\rho g}$  есть то значение объема, при котором пузырек отрывается и всплывает.

Пузырек не раздавливается в том случае, если давление на стенке пузырька снаружи будет уравновешено давлением изнутри. Давление на пузырек складывается из атмосферного  $p_0$ , гидростатического  $\rho g h$  (рис. 8.15, а) и капиллярного  $\frac{2\sigma}{r}$ ; давление изнутри есть результат давления насыщенного пара жидкости  $p_n$  и давления воздуха  $p_a$ . Равновесие по объему определяется равенством

$$p_0 + \rho g h + \frac{2\sigma}{r} = p_n + p_a. \quad (81.2)$$

При увеличении температуры давление насыщенного пара в пузырьке увеличивается, что приводит к расширению пузырька и соответственно уменьшению давления воздуха в нем, при этом условия (81.1) и (81.2) будут выполняться до некоторой определенной температуры. Действительно, при некоторой температуре объем пузырька увеличится настолько, что нарушится равновесие по высоте и пузырек всплывет, оставляя после себя зародыш нового пузырька (рис. 8.15, б). При повторных отрывах пузырьков от одних и тех же мест воздуха в них практически не будет. При всплытии пузырьков  $h=0$  и их радиус делается достаточно большим, чтобы можно было пренебречь капиллярным давлением. Условие (81.2) для кипящей жидкости определяется равенством

$$p_n = p_0. \quad (81.3)$$

Таким образом, при кипении жидкости давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению. Если жидкость кипит при постоянном внешнем давлении, то ее температура остается неизменной. Теплота, подводимая к жидкости в процессе кипения, полностью идет на парообразование.

Можно выполнить условие кипения (81.3), не только нагревая жидкость, но и понижая давление при постоянной температуре. Если выкачивать воздух из колбы с водой (такая демонстрация легко осуществима), то этим можно вызвать кипение. Очевидно, что температура кипящей жидкости будет понижаться и может стать ниже комнатной температуры.

Температуру кипения жидкости при нормальном давлении ( $p = 1$  атм) называют нормальной точкой кипения. Более высокой температурой кипения обладают те жидкости, у которых выше критические температуры.

Кипение приводит к уменьшению числа пузырьков в объеме жидкости. Можно еще более понизить количество пузырьков длительным встряхиванием жидкости или ее обработкой давлением до 400 атм. В первом случае пузырьки отрываются от стенок и дна сосуда и всплывают на поверхность, во втором случае содержание пузырьков растворяется в жидкости (пузырьки раздавливаются). Обработанная таким способом жидкость способна значительно перегреваться по отношению к нормальной точке кипения. В частности, при атмосферном давлении удалось нагреть специально обработанную воду до  $170^\circ$  (при нормальной точке кипения  $100^\circ\text{C}$ ), и вода при этом не кипела.

Выше было сказано, что наличие парогазовых пузырьков — необходимое условие кипения жидкостей. Это справедливо только вдали от критической точки, когда плотности жидкости и пара сильно различаются между собой. Но по мере повышения температуры и давления различие в плотностях жидкости и пара уменьшается, в жидкости вследствие теплового движения молекул усилятся так называемые флуктуации плотности — местные уплотнения и разрежения, возникающие и исчезающие в различных точках среды.

Флюктуации, связанные с понижением плотности, очевидно, и будут служить центрами образования пузырьков, заполненных паром.

Перегретая жидкость закипает очень бурно, часто со взрывом, при этом происходит быстрое охлаждение до нормальной в данном давлении температуры кипения. Перегрев жидкости в известной мере является опасным, особенно в котельных установках, поэтому принимают специальные меры для предотвращения перегрева: в жидкость помещают пористые тела, выделяющие при нагревании воздух (необожженный фарфор, капиллярные трубки и т.д.).

## § 82

### ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Теплота парообразования характеризует изменение внутренней энергии жидкости при ее переходе в газообразное состояние. Внутренняя энергия в общем случае является функцией температуры и объема  $U=U(T, V)$ . Представление же внутренней энергии в виде суммы двух членов, один из которых зависит от температуры, другой — от объема, является приближенным. Более точное разбиение этой функции на слагаемые может быть сделано из следующих соображений.

Обозначим через  $E$  часть внутренней энергии, связанную с поступательным и вращательным движением молекул и с возбуждением их колебательных уровней энергии. Для разреженных газов  $E=E(T)$ . Рассмотрим системы, у которых  $E$  не зависит от плотности. Внутреннюю энергию таких систем можно представить суммой трех членов:

$$U=E(T)+W(V)+H(b). \quad (82.1)$$

Здесь  $W(V)<0$  — отрицательная составляющая потенциальной энергии взаимодействия частиц, зависящая от объема,  $H(b)>0$  — положительная составляющая потенциального взаимодействия молекул, являющаяся функцией их эффективного объема  $b$ . Выражение (82.1) относится к веществам, обладающим «жесткими» молекулами — одноатомными или многоатомными с малыми колебательными теплоемкостями (например, метан).

Для многоатомных молекул со значительной колебательной теплоемкостью («супругих» молекул) величина  $E$  — функция не только температуры, но и эффективного объема молекул  $b$  (плотности среды):  $E=E(T, b)$ . Для таких веществ:

$$\begin{aligned} \text{а) } U &= E(T, b) + W(V) + H(b), \\ \text{б) } E(T, b) + H(b) &= E(T). \end{aligned} \quad (82.2)$$

Последнее соотношение вводится в качестве определения, физическая его интерпретация следующая: с увеличением плотности вещества его колебательная теплоемкость уменьшается.

Из сказанного следует, что для веществ с «упругими» молекулами

$$U = E(T) + W(V). \quad (82.3)$$

Перейдем теперь к рассмотрению парообразования. Пусть система жидкость — насыщенный пар находится в цилиндре с подвижным поршнем и в контакте с термостатом  $T$  (рис. 8.16). Давление

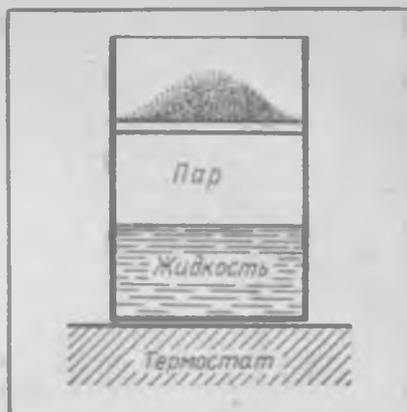


Рис. 8.16.

системы на поршень есть давление ее насыщенных паров, которое уравнивается нагрузкой на поршень (дробинками). Если нагрузку на поршень уменьшить на бесконечно малую величину, то внешнее давление станет меньше давления пара, вследствие чего поршень начнет медленно подниматься, возникнет испарение жидкости, сопровождаемое поглощением тепла из термостата: процесс будет изобарно-изотермическим.

Рассмотренное явление описывается первым началом термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A, \quad (82.4)$$

где  $\Delta Q = \lambda$  — теплота, поглощаемая при испарении жидкости (теплота парообразования);  $\Delta A$  — работа системы жидкость — пар. Если давление насыщенного пара  $p$ , объем жидкости, превратившейся в пар,  $V_{ж}$ ,  $V_{п}$  — объем образовавшегося пара, то  $\Delta A = p(V_{п} - V_{ж})$ . Таким образом, для теплоты парообразования можно записать:

$$\lambda = \Delta U + p(V_{п} - V_{ж}). \quad (82.5)$$

Здесь  $\lambda$  может быть просто теплотой парообразования (измеряется в эрг или Дж), удельной теплотой парообразования (эрг/г, Дж/кг) или мольной теплотой парообразования (эрг/моль, Дж/моль). Очевидно,  $\lambda_{\text{моль}} = \mu \lambda_{\text{уд}}$ . Общность свойств веществ при кипении выявляется, если (82.5) отнести к молю вещества. Так, вдали от критической температуры  $V_{п} \gg V_{ж}$ , тогда  $p(V_{п} - V_{ж}) \approx pV_{п} \approx RT$  (при  $m = \mu$ ). При этих условиях для мольных теплот перехода жидкость — пар с учетом (82.5), (82.1) и (82.3) найдем:

а)  $\lambda = \Delta W + \Delta H + RT$  — для веществ с жесткими молекулами; (82.6)

б)  $\lambda = \Delta W + RT$  — для веществ с «упругими» молекулами.

$\Delta W = W(V_n) - W(V_{ж})$ . Учитывая, далее, что  $W(V_n) = -\frac{a}{V_n}$  и вдали от критической точки согласно (78.14)  $W(V_{ж}) = -\frac{3}{2} \frac{a}{V_{ж}}$ , перепишем (82.6, 6):

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{a}{V_{ж}} - \frac{a}{V_n} + RT.$$

Но вдали от критического состояния  $V_n \gg V_{ж}$ , поэтому

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{a}{V_{ж}} + RT. \quad (82.7)$$

В таблице XX приведены результаты сравнения вычисленных по (82.7) теплот парообразования с их экспериментальными значениями для некоторых многоатомных жидкостей. Температуры соответствуют нормальным точкам кипения или ниже их. Силовые постоянные  $a$  определены по параметрам молекулярного потенциала 6—12.

Таблица XX

Сравнение теоретических и экспериментальных значений теплот парообразования для некоторых многоатомных жидкостей

Жидкость	$T, K$	$V_{ж}',$ см <sup>3</sup> /моль	$a \cdot 10^{-12},$ дин·см <sup>6</sup>	$\lambda_{\text{эксп}},$ кал/моль	$\lambda_{\text{выч}},$ кал/моль
Пентан	303,2	117,06	18,52	6250	6270
Гексан	342,2	140,51	23,82	6900	6754
Бензол	353,2	95,90	18,01	7350	7360
Четыреххлористый углерод	349,8	103,69	18,60	7170	7115

Из приведенных данных видно, что для отобранных жидкостей результаты вычислений достаточно точно отвечают экспериментальным данным по теплотам парообразования.

При описании распределения частиц в свободных объемах равновесной системы жидкость — пар, применяя метод, использованный в § 35, можно получить:

$$n_{in} = n_{iж} e^{-\frac{\varphi_n - \varphi_{ж}}{kT}}, \quad (82.8)$$

где  $n_{in}$ ,  $n_{iж}$  — концентрация частиц в свободных объемах пара и жидкости;  $\varphi_n$ ,  $\varphi_{ж}$  — потенциальные энергии молекул в паре и жидкости. Вывод (82.8) базируется на распределении Больцмана и на выборе одинаковых свободных объемов пара и жидкости (последнее необходимо для обеспечения независимости вероятности распределения от величин свободных объемов). Заметим, что будет грубой

ошибкой характеризовать выражением, аналогичным (82.8), связь между концентрациями молекул в реальных (внешних) объемах (такого рода ошибки встречаются в учебной литературе).

Преобразуем показатель экспоненты (82.8). Умножим числитель и знаменатель этого выражения на число Авогадро:

$$\frac{\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}}{kT} = \frac{N_0 \varphi_{\text{п}} - N_0 \varphi_{\text{ж}}}{RT} \quad (82.9)$$

Величины  $N_0 \varphi_{\text{п}}$  и  $N_0 \varphi_{\text{ж}}$  равны соответственно мольной потенциальной энергии пара и жидкости. Таким образом,  $N_0 \varphi_{\text{п}} - N_0 \varphi_{\text{ж}} = \Delta W(V) + \Delta H(b)$ , что позволяет переписать (82.8) в виде

$$n_{\text{п}} = n_{\text{ж}} e^{-\frac{\Delta W(V) + \Delta H(b)}{RT}} \quad (82.10)$$

Умножая это выражение на  $kT$ , получим:

$$p_{\text{п}} = p_{\text{ж}} e^{-\frac{\Delta W(V) + \Delta H(b)}{RT}} \quad (82.11)$$

где  $p_{\text{п}}$ ,  $p_{\text{ж}}$  — термические давления пара и жидкости.

Логарифмируя последнее выражение, найдем:

$$\Delta W + \Delta H = RT \ln \frac{p_{\text{ж}}}{p_{\text{п}}} \quad (82.12)$$

Из (82.12) и (82.6, а) следует, что для веществ с жесткими молекулами вдали от критической температуры мольная теплота парообразования определяется выражением

$$\lambda = RT \ln \frac{p_{\text{ж}}}{p} + RT \quad (82.13)$$

(При указанных условиях  $p_{\text{п}} = p$ .) Ниже, в таблице XXI сравниваются вычисления по (82.13) для аргона и метана с данными эксперимента [ $p_{\text{ж}}$  определялось по формуле (78.11)].

Таблица XXI

Теплоты парообразования аргона и метана

Жидкость	$T$ , К	$p$ , атм	$V_{\text{ж}}$ , см <sup>3</sup> /моль	$a \cdot 10^{-12}$ , дин·см <sup>6</sup>	$\lambda_{\text{выч}}$ , кал/моль	$\lambda_{\text{всп}}$ , кал/моль
Аргон	90	1,314	29,071	1,384	1520	1524
Метан	103,2	0,471	36,735	2,202	1960	2010

## § 83

### УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Вычисление теплоты парообразования с использованием молекулярных параметров всегда связано с допущениями. Оно является приближенным и пригодным при выполнении ряда условий. Существует однако фундаментальное уравнение Клапейрона — Клаузиуса, связывающее теплоту парообразования с другими термодинамическими характеристиками системы и полученное строго на основе второго начала термодинамики.

Пусть рабочим веществом, совершающим цикл Карно, является двухфазная система жидкость — насыщенный пар. Начальное состояние такой системы изобразим точкой 1 на рисунке 8.17. Проведем изобарно-изотермическое расширение системы при температуре  $T_1$  из состояния 1 в состояние 2. При этом некоторая масса жидкости испарится и соответственно поглотится из термостата теплота  $Q_1$ , равная теплоте парообразования жидкости. Разность объемов в точках 2 и 1 равна разности объемов в газообразном и жидком состояниях для испарившейся массы вещества:  $V_2 - V_1 = V_n - V_{ж}$ . Из состояния 2 двухфазная система адиабатически переводится в состояние 3 с меньшей температурой  $T_2$ . Из состояния 3 рабочее вещество изобарно-изотермически переводится в состояние 4, при этом часть паров конденсируется и в холодильник выделяется теплота  $Q_2$ . Из состояния 4 двухфазная система адиабатическим сжатием переводится в начальное состояние.

Работа цикла равна:

$$\Delta A = \eta Q_1, \quad (83.1)$$

где КПД цикла

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = - \frac{\Delta T}{T_1}. \quad (83.2)$$

При малых разностях температур (давлений) работа цикла равна:

$$\Delta A = (p_1 - p_2) (V_2 - V_1) = - \Delta p (V_n - V_{ж}). \quad (83.3)$$

Используя (83.3) и (83.2), перепишем (83.1):

$$\Delta p (V_n - V_{ж}) = Q_1 \frac{\Delta T}{T_1}.$$

Заменяя  $Q_1 = \lambda$  и перейдя к пределу, получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T (V_n - V_{ж})}. \quad (83.4)$$

Это соотношение было найдено французским инженером Б. Клапейроном (1832 г.) до установления первого начала термодинамики.

Современный вывод этого уравнения был дан Р. Клаузиусом, поэтому оно носит название уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Это уравнение позволяет вычислить теплоту парообразования (удельную, мольную), если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, и объемы жидкости и пара (удельные, мольные).

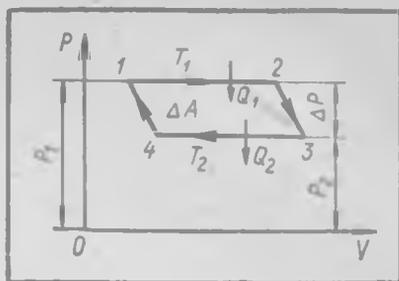


Рис. 8.17.

Производная  $\frac{dp}{dT}$  определяется

по экспериментально найденной зависимости  $p = p(T)$  (зависимости давления насыщенного пара от температуры).

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса справедливо не только для перехода жидкость — пар, но и для всех других фазовых переходов. Оно выражает изменение давления, при котором фазы находятся в равновесии, с изменением температуры. Так, для плавления уравнение (83.4) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_{ж} - V_{тв})}, \quad (83.5)$$

где  $\lambda$  — теплота плавления,  $V_{тв}$  — объем твердой фазы,  $T$  — температура плавления.

Используем уравнение (83.4) для получения приближенной зависимости давления насыщающих паров от температуры вдали от критической температуры. В указанных условиях  $V_{ж} \ll V_{п}$  и  $V = \frac{RT}{p}$  (для моля пара). Подставляя последнее в (83.4) и пренебрегая объемом жидкости, получим:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT, \quad (83.6)$$

где  $\lambda$  — мольная теплота парообразования. Интегрирование в предположении, что  $\lambda$  не зависит от температуры, дает:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + C, \quad (83.7)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования. Зависимости (83.6) и (83.7) выполняются в условиях, когда пар можно считать идеальным газом.

## § 84

### ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Вязкость является одним из характерных свойств жидкостей и из-за практической важности этого свойства экспериментально хорошо изучена.

Вязкость обычных жидкостей примерно на один-два порядка больше вязкости их паров (у масел это различие еще больше).

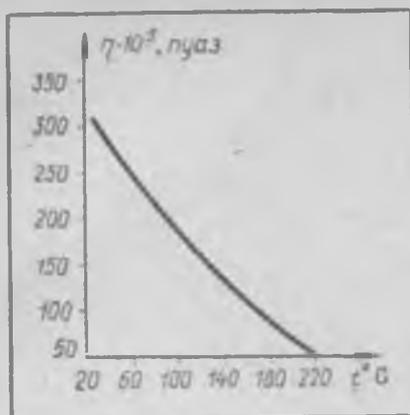


Рис. 8.18

Так, при 20° С коэффициент вязкости жидкого гексана равен  $3,12 \cdot 10^{-3}$  пуаз, а коэффициент вязкости его паров  $6,44 \cdot 10^{-3}$  пуаз. В настоящее время имеется большой экспериментальный материал по исследованию вязкости многих жидкостей по линии их насыщения, при этом основными экспериментальными методами являются метод Пуазейля (истечение жидкостей через капилляры) и метод Стокса (падение шарика в исследуемой среде). Исследование вязкости по линии насыщения заключается в снятии температурной

зависимости коэффициента вязкости (жидкость нагревают до точки кипения при атмосферном давлении, далее измерения проводят вплоть до критической температуры в условиях, когда жидкость находится в равновесии со своим насыщенным паром). При таких исследованиях с изменением температуры происходит и изменение плотности вещества. Подобные эксперименты показывают, что с повышением температуры вязкость среды сильно падает и при критической температуре сравнивается с вязкостью газообразной фазы. На рисунке 8.18 в качестве примера приведена зависимость вязкости жидкого гексана по линии насыщения от 20 до 220° С (критическая температура 234,7° С). В указанном интервале температур вязкость гексана уменьшается примерно в 6 раз.

В настоящее время отсутствует строгая теория явлений переноса в жидких средах. Многие авторы, основываясь на тех или иных представлениях, для описания вязкости жидкостей вводят формулы, содержащие некоторые постоянные, определяемые из опыта. Такие формулы принято называть полуэмпирическими.

Я. И. Френкель в 30-х годах XX столетия, рассматривая вязкость жидкостей как результат только диффузии молекул, получил для коэффициента внутреннего трения следующую формулу:

$$\eta = A e^{\frac{\varphi}{kT}} \quad (84.1)$$

где  $A$  и  $\varphi$  — постоянные, определяемые из двух значений вязкости среды ( $\varphi$  — энергия активации частиц).

Еще ранее А. И. Бачинский (1913 г.) при рассмотрении вязкости жидкостей как результата силового взаимодействия молекул через свободный объем нашел, что

$$\eta = \frac{C}{V - v_0} \quad (84.2)$$

Постоянные  $C$  и  $\omega$  тоже определяются из двух значений вязкости среды. В принципе  $\omega$  должна совпадать со значением эффективного объема молекул, но в действительности такого совпадения не наблюдается. В формуле (84.2) вязкость выражается через мольный объем  $V$ , который по линии насыщения является функцией температуры.

Формулы Френкеля и Бачинского, как и многие другие, пригодны для описания вязкости не во всей области существования жидкости. Основной их недостаток: формулы не могут описать изменения при непрерывных переходах от жидкого состояния к газообразному (при предельно больших разрежениях из них нельзя получить выражения для коэффициента вязкости газа).

## § 85

### **ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОН РАУЛЯ**

Многие жидкости являются хорошими растворителями (вода, бензин, ацетон, изопентан, скипидар и др.). В жидкостях могут растворяться твердые вещества, жидкости, газы. При образовании раствора молекулы растворенного вещества равномерно распределяются между молекулами растворителя, в результате образуется однородная по физическим свойствам система.

Количественно растворы характеризуются концентрацией, определяющей содержание растворенного вещества в растворе. Существует несколько способов определения концентраций, при этом чаще используются весовая и мольная концентрации. Весовая концентрация — отношение массы растворенного вещества к массе всего растворителя. Мольная концентрация — отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в растворе.

Растворение является следствием взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, при этом в случае растворения твердого тела или жидкости происходит разделение частиц растворяемого вещества и их сближение с частицами растворителя. Разделение частиц требует затраты энергии, а сближение сопровождается ее выделением. Поэтому растворение, как правило, сопровождается тепловым эффектом — поглощением или выделением теплоты. И только в тех случаях, когда работа разделения частиц компенсируется энергией, выделяющейся при сближении разнородных молекул, тепловой эффект растворения равен нулю.

Растворение спирта в воде сопровождается выделением теплоты и нагревом раствора. Растворение же сахара в воде вызывает охлаждение раствора: при растворении поглощается теплота. Легко понять, что в первом случае энергия взаимодействия однородных молекул меньше, чем разнородных (во втором случае соотношение обратное).

При растворении твердого вещества (а в некоторых случаях и жидкости) можно получить насыщенный раствор (раствор, в котором вещество перестает растворяться). Очевидно, насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с твердым телом. Если при растворении происходит охлаждение, то с повышением температуры растворение увеличивается. Охлаждение подобных насыщенных растворов ведет к пересыщению — неустойчивому (метастабильному) состоянию. При внесении в такой раствор зародыша твердой фазы — частицы вещества — он будет служить центром кристаллизации, начнется рост кристалла растворенного вещества.

Если при растворении наблюдается нагревание, то с повышением температуры растворимость уменьшается, и получить пересыщенный раствор в этом случае можно повышением температуры.

Растворение газа в жидкости очень сильно зависит от природы газа. Например, углекислый газ очень хорошо поглощается водой: один литр воды при атмосферном давлении поглощает примерно один литр углекислого газа. Другие газы поглощаются водой меньше. Азота при атмосферном давлении поглощается 0,014 л на литр воды, кислорода — 0,03 л. Растворимость кислорода в воде примерно вдвое больше, чем растворимость азота, и, следовательно, растворенный в воде воздух значительно богаче кислородом, чем воздух над поверхностью воды.

Растворение газов подчиняется закону Генри: при не очень больших давлениях масса растворенного газа пропорциональна его давлению над растворителем.

Поглощение газов жидкостями зависит также и от температуры: как правило, с повышением температуры оно уменьшается.

Если раствор разбавленный (концентрация мала), то расстояния между молекулами растворенного вещества будут намного больше их размеров, вследствие чего поведение растворенного вещества в слабом растворе подобно поведению идеального газа. Подобно тому как газ оказывает давление на стенки сосуда, растворенное вещество тоже должно оказывать давление в растворе. Парциальное термическое давление растворенного вещества называется осмотическим давлением и обозначается  $p_{\text{осм}}$ . Осмотическое давление вещества в растворе, содержащем массу  $m$  растворенного вещества, можно подсчитать, пользуясь уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}, \quad (85.1)$$

где  $\mu$  — молекулярная масса вещества,  $V$  — объем раствора. Величина  $c = \frac{m}{V}$  определяет массу растворенного вещества в единице объема раствора (одна из характеристик концентрации). С использованием этого обозначения уравнение (85.1) можно записать в следующем виде:

$$p_{\text{осм}} = \frac{c}{\mu} RT. \quad (85.2)$$

Выражение (85.2) называется законом Вант-Гоффа (1887 г.).

Осмотическое давление может достигать значительных величин. Так, растворение одного куса сахара в стакане воды создает осмотическое давление, превышающее 2 атм.

Для обнаружения осмотического давления прибегают к использованию полупроницаемых перегородок, способных свободно пропускать растворитель, но задерживающих молекулы растворенного вещества.

Схема опыта по демонстрации осмотического давления представлена на рисунке 8.19. В сосуде  $a$ , опущенном в воду, находится раствор сахара. Дном этого сосуда служит полупроницаемая перегородка  $\Pi$ . Верхняя часть сосуда оканчивается длинной трубкой  $b$ . В начале опыта сосуд  $a$  располагают так, чтобы верхний уровень раствора в нем совпадал бы с уровнем воды  $cc$ , в которую опущен прибор. Через достаточно большое время, которое длится часами, можно наблюдать поднятие уровня жидкости в измерительной трубке  $b$ . Под воздействием осмотического давления уровень раствора поднимается до тех пор, пока гидростатическое давление поднявшегося столба жидкости не окажется равным осмотическому (парциальному) давлению растворенного сахара:

$$p_{\text{осм}} = \rho gh, \quad (85.3)$$

где  $\rho$  — плотность раствора. При этом, очевидно, поднятие раствора в трубке связано с засасыванием воды в сосуд через полупроницаемую перегородку.

Измеряя таким способом осмотическое давление, Вант-Гофф установил, что оно в соответствии с уравнением (85.2) пропорционально концентрации растворенного вещества и температуре.

Для слабых растворов многих веществ закон Вант-Гоффа оправдывается хорошо. Однако в ряде случаев, например для растворов неорганических солей, осмотическое давление оказывается значительно больше вычисленного по (85.2). Это объясняется электролитической диссоциацией — распадом молекул некоторых веществ

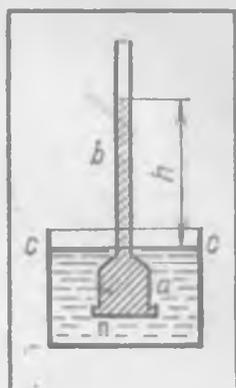


Рис. 8.19.

на ионы (электрически заряженные атомы и группы атомов), в результате чего возрастает число частиц, создающих осмотическое давление, соответственно возрастает и само осмотическое давление.

Осмотическое давление играет большую роль в процессах, происходящих в живых организмах. Это объясняется тем, что оболочки клеток животных и растений представляют собой полупроницаемые перегородки.

В конце прошлого века французским химиком Ф. Раулем (1884 г.) на основании многочисленных измерений было показано, что давление насыщенных паров  $p$  растворителя над раствором нелетучего вещества меньше, чем давление насыщенных паров  $p_0$  над чистым растворителем при той же температуре. Например, давление паров воды над водным раствором сахара ниже, чем давление паров чистой воды. Опытным путем Рауль нашел, что для разбавленных растворов относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\nu}{\nu + \nu_0}, \quad (85.4)$$

где  $\nu$  — число молей растворенного вещества,  $\nu_0$  — число молей растворителя. Соотношение (85.4) носит название закона Рауля.

Понижение давления пара растворителя над раствором является причиной повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Действительно, при кипении жидкостей давление их насыщенных паров должно быть равным внешнему давлению (например, атмосферному). Если же давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем, то раствор следует нагреть до более высокой температуры, чтобы возросшее давление стало бы равным внешнему давлению. Рассматриваемое явление поясняет рисунок 8.20, на котором сплошной линией изображена зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя от температуры, пунктирной линией — давление паров

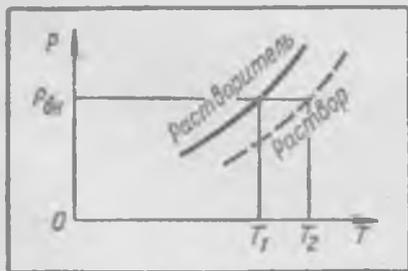


Рис. 8.20.

растворителя над раствором. Температура кипения чистого растворителя ( $T_1$ ) и раствора ( $T_2$ ) определяются пересечением изображенных кривых с прямой, параллельной оси абсцисс (температур) и соответствующей внешнему давлению  $p_{вн}$ .

Для разбавленных растворов повышение температуры кипения

раствора  $T_0 - T_1 = \Delta T$  пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} \frac{v}{v + v_0}, \quad (85.5)$$

где  $\lambda$  — мольная теплота испарения растворителя. Соотношение (85.5) легко получить из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (83.6) и закона Рауля (85.4).

## § 86

### ЖИДКИЙ ГЕЛИЙ. СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ

Самой низкой критической температурой обладает гелий: 5,19К. При атмосферном давлении жидкий гелий может существовать лишь при температурах ниже 4,21К.

В отличие от остальных жидкостей жидкий гелий существует в двух модификациях: He I и He II. При давлении в 1 атм выше 2,186К существует гелий I, ниже — гелий II. Температура 2,186К (при  $p = 1$  атм) определяет точку перехода гелия из одной его модификации в другую (при повышении давления температура перехода понижается). Точка перехода He I в He II называется  $\lambda$ -точкой. Это название принято из-за вида кривой зависимости теплоемкости  $C$  жидкого гелия от температуры вблизи точки фазового перехода (рис. 8.21). Скачок теплоемкости в точке перехода является важной особенностью превращения He I в He II. Следует отметить, что переход жидкого гелия из одной модификации в другую не сопровождается поглощением или выделением теплоты, как это имеет место в случае фазовых превращений жидкость — твердое тело или жидкость — пар.

Жидкий гелий I обладает обычными для сжиженных газов свойствами: бесцветная, бурно кипящая жидкость с плотностью примерно 0,12 г/см<sup>3</sup>. He II по своим свойствам резко отличается от He I. Внешне это отличие проявляется в том, что поверхность непрерывно кипящей жидкости при достижении точки перехода делается совершенно спокойной. Это объясняется тем, что вследствие очень быстрого отвода теплоты от стенок сосуда на них не образуется характерных пузырьков и гелий II испаряется только со своей открытой поверхности.

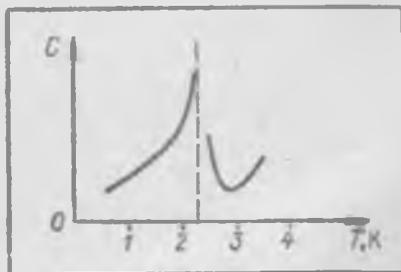


Рис. 8.21.

Основной особенностью гелия II является его сверхтекучесть, открытая П. Л. Капицей в 1938 г. Сверхтекучесть проявляется в том, что течение этой жидкости через тонкие капилляры и щели происходит так, как будто вязкость у нее совершенно отсутствует. Не II свободно проникает через самые тонкие капилляры.

Свойство сверхтекучести, как и многие другие явления, протекающие при температурах, близких к абсолютному нулю, является квантовым эффектом. Теория сверхтекучести была создана в 1941 г. Л. Д. Ландау. Остановимся кратко на физической картине, к которой приводит эта теория.

Для описания движения обычной жидкости достаточно указать ее скорость в каждом месте потока. Оказывается, что в гелии II могут происходить одновременно два движения, при этом для описания его течения необходимо в каждой точке потока иметь сведения о двух скоростях. Это особенность квантовых эффектов модельно и чрезвычайно грубо представляется так, как если бы гелий II являлся смесью двух жидкостей, двух компонент, двигающихся «друг через друга» без сопротивления. Каждое из таких движений связано с перемещением определенной массы среды. Как указывалось выше, такая модель есть грубый аналог сложных квантовых эффектов. В действительности каждое из двух движений в гелии II является результатом проявления коллективных свойств одних и тех же атомов жидкости.

Оба движения в гелии II различны по своим свойствам. Одно из них происходит так, как если бы соответствующая «компонента» жидкости не обладала никакой вязкостью (сверхтекучая компонента). Другая же компонента (нормальная) движется как обычная жидкость. Каждая из компонент имеет свою плотность, которая меняется в зависимости от температуры. Сущность перехода He I в He II состоит в том, что в нормальном жидком гелии появляется сверхтекучая компонента, содержание которой с понижением температуры возрастает.

Отмеченные особенности жидкого гелия ниже  $\lambda$ -точки позволяют понять характер его течения. В широких сосудах в течении <sup>4</sup>He принимают участие обе его модификации, при этом вполне безвязкостного течения не будет. Через узкие капилляры сверхтекучая компонента свободно проходит без трения, а нормальная компонента не проходит, и течение оказывается безвязкостным.

Жидкий гелий обладает целым рядом и других интересных особенностей. Так, например, если в тонком капилляре с жидким гелием создать поток теплоты, то в направлении, противоположном этому потоку, возникнет поток жидкости (термомеханический эффект). Это явление наблюдается в устройстве, изображенном на рисунке 8.22. Сосуд *A* с нагревателем *H* тонким капилляром *K* соединен с сосудом *B*, где находится жидкий гелий. При отсутствии тока в нагревателе уровни жидкости в капилляре и вне его одинаковы. При включении нагревателя создается поток теплоты через капил-

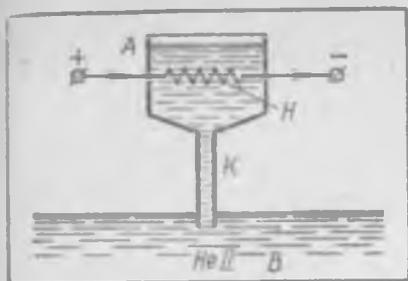


Рис. 8.22.

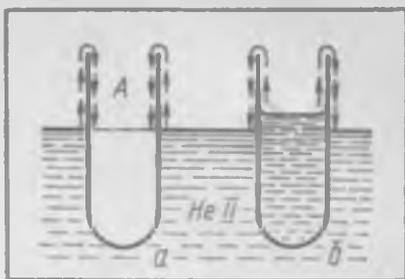


Рис. 8.23.

ляр в сторону жидкого гелия; навстречу ему возникает поток He II, в результате сосуд с нагревателем заполняется жидкостью.

Сверхтекучестью и термомеханическим эффектом объясняется образование тонких «ползучих» пленок He II на поверхности твердых тел. Так, если погрузить в жидкий гелий II пустую пробирку A (рис. 8.23, а), то на наружной ее поверхности образуется пленка жидкости, которая перемещается вверх. В результате через некоторое время пробирка наполнится жидкостью. Если же в пробирку налить столько жидкого гелия, чтобы уровень жидкости в пробирке был выше, чем вне ее, то гелий II, образовав пленку на внутренней и внешней сторонах стенки пробирки, будет вытекать из пробирки до выравнивания уровней жидкости в пробирке и вне ее (рис. 8.23, б).

Пленки образуются и другими жидкостями, смачивающими твердые тела. В случае же обычных жидкостей перемещение пленок по поверхности твердых тел происходит чрезвычайно медленно из-за проявления их вязкости. Движение пленок гелия II происходит довольно быстро (со скоростью в несколько десятков сантиметров в секунду) в силу его сверхтекучести.

## Глава

# IX

## ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

### § 87

#### ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В физике к твердым телам относят тела, имеющие кристаллическое строение. Аморфные (некристаллические) тела — стекло, смолы, вар, пластмассы и т. п. — рассматривают как переохлажденные жидкости, в которых с понижением температуры вязкость настолько возрастает, что тела теряют способность течь при сохранении мо-

лекулярной структуры, характерной для жидкостей (недостаточная подвижность препятствует упорядоченному расположению частиц).

Жидкости и аморфные тела изотропны — их физические свойства одинаковы по всем направлениям. Главная особенность кристаллов заключается в их анизотропии — в зависимости свойств от направлений, по которым эти свойства исследуются. Анизотропия сказывается в том, например, что такие характеристики твердых тел, как электропроводность, теплопроводность, модуль упругости, показатель преломления света, могут принимать разные значения по различным направлениям.

У многих кристаллических тел, например у металлов, анизотропия не всегда ярко выражена. При внимательном рассмотрении оказывается, что такие тела состоят из множества мелких кристаллов (кристаллитов или зерен), расположенных хаотично. Такие тела в отличие от монокристаллов называют поликристаллами. У поликристаллов на изломе наблюдается шероховатая поверхность, образованная множеством выступающих зерен. Изломы же аморфных тел имеют вид гладких изогнутых поверхностей, часто близких к зеркальным (излом стекла, вара).

Воск и парафин внешне по своей структуре кажутся одинаковыми. Но в действительности воск аморфен, парафин же имеет поликристаллическую структуру. В этом легко убедиться, сравнив поверхности их изломов.

Различие между аморфными и кристаллическими телами проявляется также при их переходах в жидкое состояние (при плавлении). Чистое кристаллическое вещество в отличие от аморфного имеет определенную точку плавления. Это видно из графиков зависимости температуры нагрева  $T$  от времени  $t$ , изображенных на рисунке 9.1. Первоначально нагрев твердого тела сопровождается

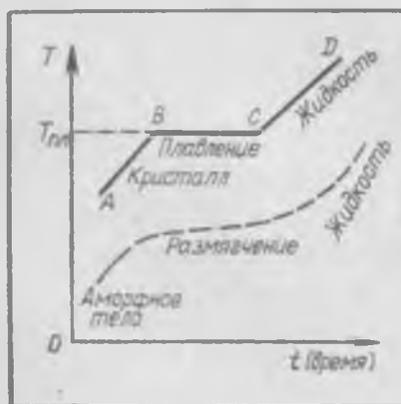


Рис. 9.1.

повышением его температуры (отрезок  $AB$ ). При достижении температуры плавления  $T_{пл}$  дальнейший рост температуры прекращается, несмотря на подвод теплоты (отрезок  $BC$ ), сообщаемая телу теплота расходуется на плавление кристалла. После расплавления тела (точка  $C$ ) дальнейший подвод теплоты вызывает увеличение температуры расплава (отрезок  $CD$ ).

При переходе аморфного тела в жидкое состояние отсутствует резко выраженная температура плавления (рис. 9.1, пунктирная

кривая). На соответствующей кривой наблюдается только изменение скорости возрастания температуры (тело размягчается). Вязкость аморфного вещества в области размягчения падает, в результате происходит превращение твердого аморфного тела в жидкость.

Некоторые вещества (сера, сахар, кварц и др.) могут существовать как в кристаллической, так и в аморфной (стеклообразной) форме. Если расплавленную серу ( $t_{пл} = 350^\circ\text{C}$ ) вылить в холодную воду, то она вследствие быстрого охлаждения превращается не в кристаллическую, а в аморфную пластическую серу (атомы не успевают образовать правильную решетку, характерную для кристаллической серы). Кристаллическая сера хрупкая, аморфная легко изменяет свою форму (подобно пластилину). В некоторых случаях через длительное время удается наблюдать самопроизвольное превращение аморфных тел в кристаллические («засахаривание» леденцов, кристаллизация и помутнение стекла).

Кроме указанных выше особенностей, кристаллы отличаются от аморфных тел наличием правильной формы. Размер и совершенство форм кристалла зависят главным образом от скорости их образования. Чем медленнее скорость кристаллизации, тем совершеннее форма кристалла, так как частицы вещества, образующие кристалл, имеют достаточно времени, чтобы найти места в кристаллической решетке, соответствующие минимуму потенциальной энергии тела. Внешняя форма кристалла сильно зависит от условий его образования. При этом оказывается, что независимо от условий образования углы между гранями кристалла данного вещества или минерала будут вполне определенными.

В кристаллических телах частицы, определяющие их структуру, расположены упорядоченно, в характерном для каждого вещества порядке, который в монокристалле простирается на весь объем тела (дальний порядок).

## § 88

### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллическими называются твердые тела, в которых частицы (атомы, ионы, молекулы) располагаются с правильной периодической повторяемостью. Центры масс частиц твердого тела образуют кристаллическую решетку. Узлы кристаллической решетки можно представить как результат пересечения трех рядов плоскостей в пространстве. Плоскости в каждом ряду параллельны друг другу и расположены на равных расстояниях. Совокупностью указанных кристаллографических плоскостей пространство разделяется на ряд одинаковых параллелепипедов (рис. 9.2, а)—элементарных ячеек. Одна из таких ячеек на рисунке 9.2, а выделена жирными линиями. Очевидно, *элементарная ячейка* — это наименьшая часть решетки,

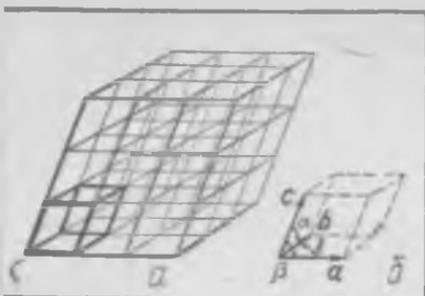


Рис. 9.2.

отображающая структуру всего кристаллического тела. Элементарная ячейка представляется параллелепипедом, построенным на трех векторах  $a$ ,  $b$  и  $c$  с углами между его ребрами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 9,2, б). Величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — параметры ячейки. Параметры ячеек часто называют постоянными решеток. Весь кристалл можно представить как смещение элементарных ячеек вдоль трех направлений

$a$ ,  $b$  и  $c$ . При этом повторяющаяся картина подобна повторению рисунка обоев.

Представление об упорядоченном расположении частиц в кристаллах было высказано французским ученым О. Браве в 1848 г. развито в конце XIX в. в трудах русских кристаллографов В. Гадолина и Е. С. Федорова. В современной кристаллографии в форме элементарных ячеек все виды кристаллов объединяются в семь систем, или сингоний, параметры которых даны в таблице XII.

Таблица XII

Семь кристаллографических сингоний

Сингония	Углы	Оси
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Ромбическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Моноклинная	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Триклинная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$

Строение кристаллов может быть чрезвычайно сложным, иногда не удается представить совокупностью нескольких решеток, сдвинутых относительно друг друга (их называют подрешетками). Если в таких кристаллах выделить элементарную ячейку одной из подрешеток, то частицы могут оказаться не только в вершинах ячейки, но и в центре граней и в центре диагональных плоскостей. В первом случае ячейки называются гранецентрированными, во втором — бьомноцентрированными.

В таблице XII кристаллографические сингонии определены по параметрам так называемых простых элементарных ячеек. Слож-

ных решеток может быть также семь; следовательно, всего существует 14 типов решеток, называемых решетками Браве. На рисунке 9.3 изображены 14 решеток Браве.

Наиболее симметричной решеткой Браве является решетка, имеющая симметрию куба. Очевидно, симметрия куба сохраняется, если, кроме частиц в вершинах кубов, будут находиться частицы в их центрах или в центрах всех их граней (рис. 9.3).

Если вытянуть куб вдоль направления одного из ребер, то получится тетрагональная ячейка. Такой решеток существует два вида — простая и объемноцентрированная (рис. 9.3). Ромбических решеток существует четыре типа: простая, объемноцентрированная, гранецентрированная и базоцентрированная (с центрированными основаниями). Гексагональная ячейка удовлетворяет условиям  $a=b \neq c$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$ . Если составить вместе три элементарные ячейки так, как это показано на рисунке 9.3, то получится правильная шестигранная призма. Сведения об остальных решетках Браве можно получить из таблицы XXII и рисунка 9.3.

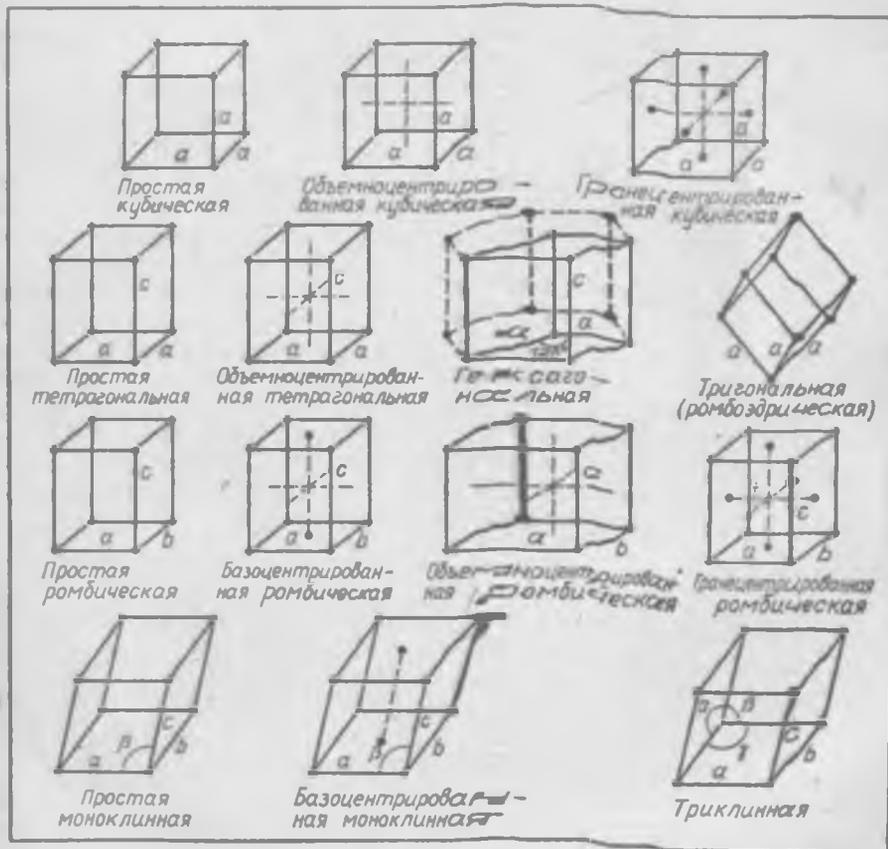


Рис. 9.3.

На рисунке 9.4, *а* показана простая кубическая упаковка шаров. В плоскости шары располагаются так, что каждый из них соприкасается с четырьмя ближайшими соседями. Центры последующих слоев располагаются строго над центрами предыдущих слоев, при этом каждый из шаров внутри системы будет соприкасаться с шестью ближайшими соседями (координационное число равно шести). В результате такой упаковки объем шаров составит 52% от общего объема полученной системы.

Существуют два других способа более плотной упаковки шаров, показанные на рисунке 9.4, *б*. В плоскости каждый из шаров соприкасается с шестью ближайшими соседями. Над слоем шаров *A* расположен в лунках второй слой, обозначенный буквами *B* (рис. 9.4, *б*), при этом каждый шар этого слоя находится в контакте с тремя шарами нижнего слоя. Третий слой можно разместить либо над слоем *A*, либо над местами, обозначенными буквами *C* на рисунке 9.4, *б*. Если шары располагать в последовательности *ABCABCABC*, то возникает кубическая гранецентрированная решетка (кубическая плотная упаковка). Если слои шаров располагать в последовательности *ABABAB*, то шары образуют гексагональную плотную упаковку. В обеих плотных упаковках объем шаров составляет 73% от общего объема системы, при этом каждый из шаров, расположенный внутри структуры, окружен двенадцатью соприкасающимися с ним соседями (координационное число равно 12).

В объемноцентрированном кубическом кристалле каждый атом имеет только 8 ближайших соседей, а не 12, как в гранецентрированном; следовательно, эта структура не является плотно упакованной.

подавляющее большинство химических элементов образуют кристаллы со сравнительно простыми решетками. Так, около двадцати элементов образуют кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой, сюда относятся многие металлы (Cu, Ag, Au, Al и др.), а также кристаллы инертных газов (Ar, Ne, Xe и др.). Около пятнадцати элементов (металлов) при отвердевании образуют объемноцентрированную кубическую решетку; таковы, в частности, кристаллы щелочных металлов (Na, K). Гексагональную решетку имеют около пятнадцати элементов (металлов): Mg, Cd, Zn и др.

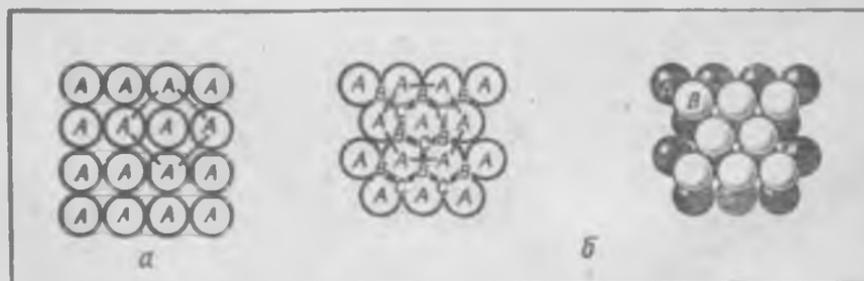


Рис. 9.4.

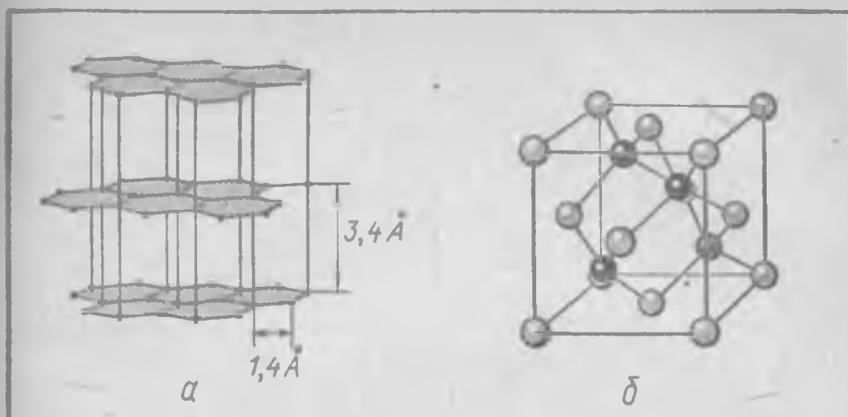


Рис. 9.5.

Наиболее распространенная модификация углерода — графит — обладает гексагональной решеткой, имеющей слоистый характер: решетка графита состоит из плоских параллельных слоев, в которых атомы образуют правильные шестиугольники по типу бензольных колец (рис. 9.5, а). Расстояние между соседними слоями в два-три раза больше, чем расстояние между атомами внутри слоя. Этим объясняется легкость отделения одних слоев графита от других.

Кристаллическую структуру другой модификации углерода — алмаза — можно изобразить двумя гранецентрированными решетками, смещенными друг относительно друга на четверть диагонали куба. В результате каждый атом углерода оказывается окруженным четырьмя другими атомами, находящимися от него на одинаковых расстояниях. Решетка алмаза изображена на рисунке 9.5, б (черные и белые кружочки — атомы углерода, принадлежащие к разным решеткам Браве). Структуру алмаза имеют также кремний и германий.

## § 89

### ФИЗИЧЕСКИЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

В зависимости от природы частиц, образующих кристаллы, и от характера действующих между частицами сил возможны четыре типа кристаллических структур: ионные, атомные, металлические и молекулярные.

1. **Ионные кристаллы.** У кристаллов этого типа в узлах кристаллической решетки находятся ионы разных знаков. Силы взаимодействия между ними имеют электрическую природу (кулоновские силы), изменяются они обратно пропорционально квадрату

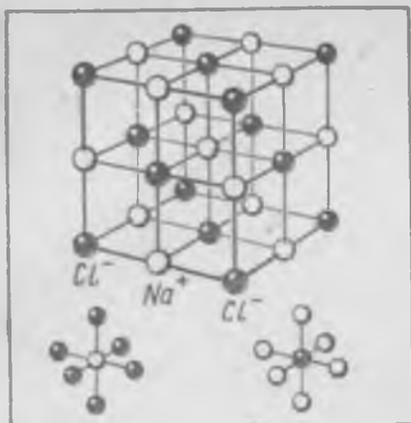


Рис. 9.6.

Кристаллы многих веществ, которые в химии называются солями, являются ионными кристаллами. Такие кристаллы «удерживаются» силами притяжения между разноименно заряженными ионами. Точки плавления ионных кристаллов обычно высоки (NaCl 800 °C, KCl 790 °C).

**2. Атомные кристаллы.** В узлах кристаллической решетки атомного кристалла размещаются нейтральные атомы. Кристаллы этого типа образуются за счет ковалентных (гомеополярных) связей между атомами.

Ковалентная связь характерна не только для атомных кристаллов, но и для ряда двухатомных соединений ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и др.). Такая связь порождается коллективизацией электронов по одному от каждого атома. Между двумя атомами, коллективизировавшими свои внешние неспаренные (валентные) электроны, возникает очень сильное взаимное электрическое притяжение.

Ковалентная связь имеет направленный характер. Такая связь может осуществляться одной, двумя, тремя и четырьмя парами электронов, что соответствует валентности атомов. Так, в кристаллах алмаза, кремния и германия все четыре валентных электрона атомов участвуют в создании ковалентной связи. На рисунке 9.7 представлена схема ковалентных связей в кристаллах кремния. Четыре валентных электрона каждого атома кремния коллективизированы с электронами четырех ближайших атомов кремния (по одному электрону от каждого атома на

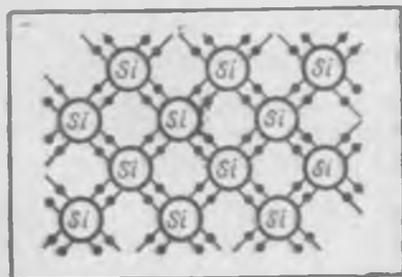


Рис. 9.7.

расстояния. Связь такого рода называется гетерополярной или ионной.

Примером ионного кристалла может служить кристалл поваренной соли, кристаллическая решетка которого изображена на рисунке 9.6. Решетка этого вещества относится к простой кубической системе. На указанном рисунке светлые кружки — положительно заряженные ионы натрия, черные — отрицательные ионы хлора; при этом каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора окружают шесть ионов натрия.

одну связь). Такое обобществление электронов приводит к заполнению валентных оболочек атомов (число электронов оболочки становится равным восьми).

Ковалентная связь очень прочна, о чем свидетельствуют высокая твердость и высокие температуры плавления таких веществ, как алмаз и кремний.

В графите (рис. 9.5, а) ковалентная связь реализуется только в его слоях, где атом углерода имеет трех ближайших соседей. Между атомами различных слоев действуют силы Ван-дер-Ваальса, значительно более слабые, чем обменные силы, порождаемые коллективизацией электронов. Переход графита в алмаз, как установлено экспериментально, происходит в присутствии катализаторов при температурах выше  $1700^{\circ}\text{C}$  и чрезвычайно больших давлениях (до  $10^{10}$  Па).

**3. Металлические кристаллы** содержат в узлах кристаллической решетки положительные ионы, в пространстве между которыми движутся свободные электроны. Связь в таких кристаллах осуществляют свободные электроны, принадлежащие всей системе в целом. Очевидно, такая решетка распалась бы под влиянием сил отталкивания ионов, если бы электроны, коллективизированные при образовании кристалла, не находились между узлами решетки.

Свободные электроны перемещаются по объему металла, как бы не замечая ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Этим и объясняется высокая электропроводность металлов.

**4. Молекулярные кристаллы.** В узлах решеток таких кристаллов располагаются определенным образом ориентированные молекулы (если они многоатомные). Силами связи в этом случае являются межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса.

Молекулярные кристаллы могут образовывать одноатомные молекулы инертных газов, неполярные двухатомные молекулы, такие, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др., многоатомные молекулы парафинов и ряда других органических соединений. Кристаллы, состоящие из неполярных молекул, обычно обладают малой прочностью и имеют низкую температуру плавления.

Молекулы многих веществ обладают постоянным дипольным электрическим моментом (полярные молекулы). Кристаллы, состоящие из полярных молекул, благодаря более значительным силам взаимодействия оказываются прочнее. К таким кристаллам относятся, например, кристаллы льда ( $\text{H}_2\text{O}$ ), имеющие ажурную (рыхлую) структуру. Атом кислорода (отрицательный ион), входящий в состав молекулы воды, способен соединяться через атомы водорода (положительные ионы) с четырьмя другими атомами кислорода (рис. 9.8, а); при этом между атомами кислорода и водорода, принадлежащими различным молекулам воды, действуют так называемые водородные связи (пунктирные линии). В результате каждая из молекул воды в решетке взаимодействует с четырьмя другими соседними молекулами (координационное число равно четырем).

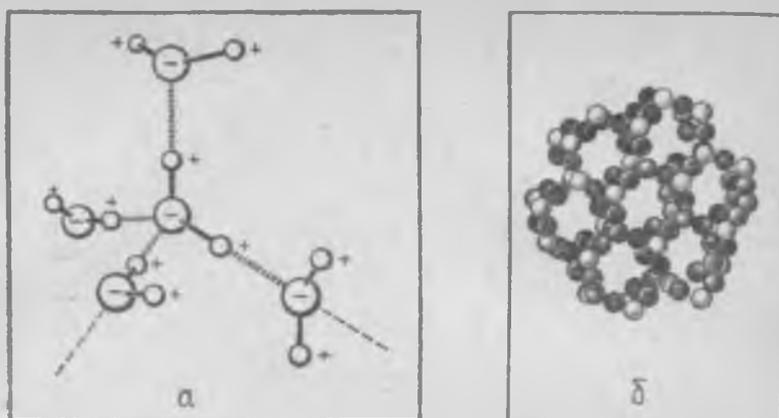


Рис. 9.8.

Грубая модель ажурной структуры льда показана на рисунке 9.8, б (черные кружочки — атомы водорода, белые — кислорода).

Рыхлостью структуры льда объясняется его меньшая по сравнению с водой плотность и его плавление под повышенным давлением (рост давления вызывает нарушение связей, свойственных структуре льда).

Частицы одного и того же вещества могут образовывать различные по своим свойствам кристаллические структуры. Так, железо при низких температурах образует объемноцентрированную решетку с координационным числом 8 ( $\alpha$ -железо). При температуре же  $910^\circ\text{C}$  происходит превращение  $\alpha$ -железа в новую гранецентрированную кубическую модификацию с координационным числом 12 ( $\gamma$ -железо). Модификации кристаллического углерода — графита и алмаза — рассматривались выше. Лед, например, в зависимости от температуры и давления может существовать более чем в пяти различных кристаллических модификациях.

Свойство вещества одного и того же состава образовывать различные кристаллические структуры называется полиморфизмом.

## § 90

### ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

Основным видом теплового движения в кристаллах являются колебания частиц, образующих кристаллическую решетку, около своих положений равновесия.

Для простоты рассмотрим несколько частиц, расположенных вдоль прямой  $\Gamma$  внутри кристалла (рис. 9.9, а). Каждая частица будет иметь двух соседей — справа и слева. Поэтому потенциальная

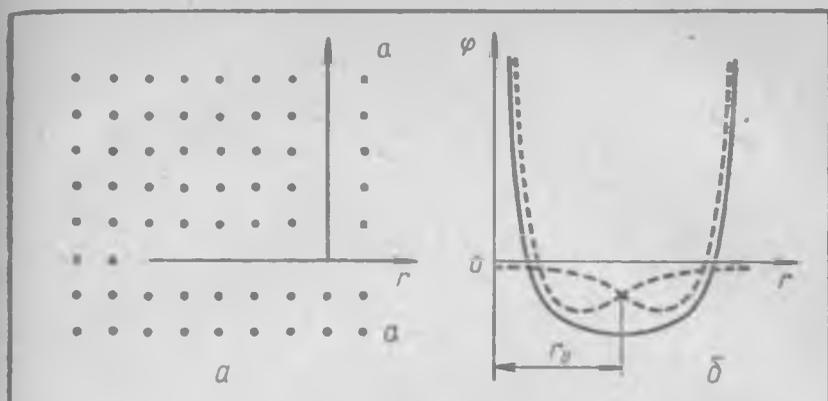


Рис. 9.9.

энергия  $\varphi(r)$  такой частицы графически представится суммой двух кривых, подобных кривой рисунка 6.12. Эти кривые изображены на рисунке 9.9, б двумя пунктирными линиями. Суммарная кривая (сплошная линия) имеет вид глубокой потенциальной ямы с минимумом при  $r=r_0$ .

При температурах, отличных от абсолютного нуля, частицы обладают кинетической энергией, связанной с колебательным движением центров их масс около средних положений (узлов решетки). Покажем это.

При малых смещениях от положения равновесия  $r-r_0=\Delta r$  энергию  $\varphi(r)$  можно разложить в ряд по степеням смещения  $(r-r_0)$ :

$$\varphi(r) = \varphi(r_0) + \varphi'(r_0)(r-r_0) + \frac{1}{2} \varphi''(r_0)(r-r_0)^2 \dots \quad (90.1)$$

Ограничиваясь величинами второго порядка и учитывая, что  $\varphi(r_0) = \text{const}$ ,  $\varphi'(r_0) = 0$ , найдем из (90.1) силу  $f$ , возникающую при малых отклонениях от положения равновесия:

$$f = -\frac{d\varphi}{dr} = -\varphi''(r_0)(r-r_0). \quad (90.2)$$

Таким образом, при малых смещениях от положения равновесия силы, действующие на частицы кристалла, будут квазиупругими с коэффициентом возвращающей силы, равным

$$\kappa = \varphi''(r_0). \quad (90.3)$$

При наличии квазиупругих сил движение частиц около положений равновесия будет колебательным с периодом, равным

$$\tau_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{\varphi''(r_0)}}, \quad (90.4)$$

где  $m$  — масса частицы.

Выше была представлена упрощенная картина теплового движения частиц кристалла как системы независимых осцилляторов. В действительности же частицы ведут себя как совокупность взаимно связанных осцилляторов и их тепловое движение характеризуется не одной частотой, а спектром частот.

Мы рассмотрели лишь движение центров масс молекул. Но у сложных молекул будут еще внутримолекулярные колебания атомов. У многоатомных молекул в кристалле возникает преимущественная ориентация, свободное вращение молекул прекращается, вместо него возникают вращательные колебания около осей, проходящих через центры масс молекул.

## § 91

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Частицы кристалла размещаются вдоль разных кристаллографических направлений с различными интервалами. Если провести через узлы решетки различно ориентированные плоскости, как это изображено на рисунке 9.10 прямыми линиями, то окажется, что число частиц на выделенных плоскостях неодинаковое. Этим в основном обусловлена анизотропия кристаллов. Как видно из приведенного рисунка, плотно заселенные плоскости отстоят друг от друга дальше по сравнению с менее заселенными. Именно поэтому сила взаимодействия между такими плоскостями сравнительно невелика, и они легче отделяются друг от друга, чем менее заселенные плоскости. Этим объясняется тот факт, что кристаллы раскалываются по некоторым определенным плоскостям, которые называются плоскостями спайности. Плоскости изломов монокристаллов оказываются наиболее густо заселенными плоскостями.

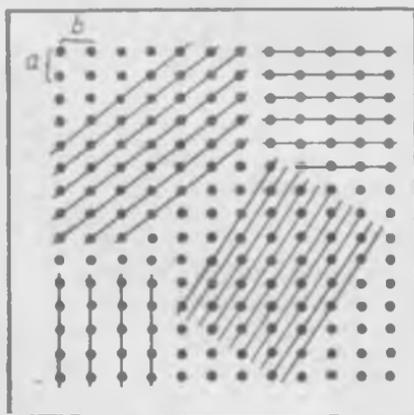


Рис. 9.10.

Механические свойства твердых тел характеризуются величиной их деформации под действием внешних сил. Деформация обусловлена изменением взаимного расположения частиц тела и расстояний между ними. Деформация будет упругой, если она исчезает после прекращения действия внешних сил, и пластической, если она хотя бы частично сохраняется после удаления внешних воздействий.

Количественно упругая деформация одностороннего растяжения или сжатия определяется законом Гука: *относительная деформация  $\epsilon$  пропорциональна деформирующему напряжению  $p$ :*

$$\epsilon = \frac{1}{E} p, \quad (91.1)$$

где  $\epsilon = \frac{\Delta l}{l}$  — относительное удлинение ( $l$  — длина образца,  $\Delta l$  — изменение длины),  $p = Z/F$  — напряжение ( $Z$  — сила, действующая на поверхность образца площадью  $F$ ). Величина  $E$  называется модулем продольной упругости (модулем Юнга) и является одной из основных характеристик упругих свойств твердых тел.

На рисунке 9.11, а приведен график наблюдаемой на опыте зависимости деформации от напряжения. Деформация остается упругой до напряжения  $p_0$ . При напряжениях, больших  $p_0$ , прямая переходит в кривую (закон Гука не выполняется, деформация перестает быть упругой). Максимальное напряжение, при котором деформация остается еще упругой, называется пределом упругости. Если приложить напряжение  $p_1$ , превышающее предел упругости, а затем его уменьшать до нуля, то деформация будет тоже уменьшаться, но не по кривой  $BAO$ , а по прямой  $Be'$ . При этом после снятия нагрузки обнаружится остаточная пластическая деформация, характеризуемая величиной  $\epsilon'$ . Напряжение  $p_1$ , соответствующее точке  $B$ , называется пределом текучести; за пределом текучести деформация увеличивается при неизменном напряжении — материал «течет». В конце области текучести наблюдается некоторое упрочнение до точки  $C$ , называемой пределом прочности. При дальнейшей деформации наступает разрушение материала (разрыв).

Теоретический расчет модуля Юнга принципиально возможен, если известны структура решетки кристалла и силы взаимодействия между его частицами. Такого рода расчет для модели простой кубической решетки крайне прост.

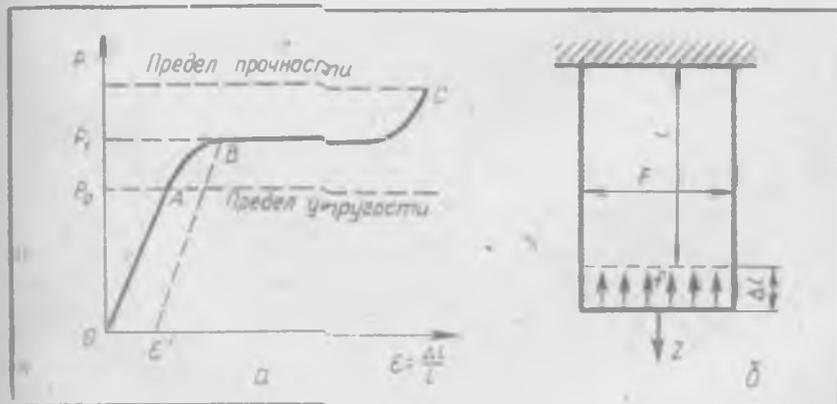


Рис. 9.11.

Пусть имеется кристалл длиной  $l$  и площадью сечения  $F$  (рис. 9.11, б). Под воздействием силы  $Z$  твердое тело удлиняется на величину  $\Delta l$ . Очевидно, в стационарном состоянии внешняя сила  $Z$  уравновешивается молекулярными силами, возникающими между слоями молекул при увеличении расстояния между ними. Если при этом сила, действующая на одну частицу, окажется равной  $f$  и число частиц на единице площади будет  $x$ , то

$$Z = xFf. \quad (91.2)$$

Сила  $f$  определяется второй производной потенциальной функции  $\varphi(r)$  при расстояниях между частицами  $r=r_0$  в ненагруженном образце (90.2):

$$f = \varphi''(r_0)\Delta r, \quad (91.3)$$

где  $\Delta r = r - r_0$ .

Для тела с простой кубической решеткой число частиц в плоскости его поперечного сечения (единичной площади)

$$x = \frac{1}{r_0^2}. \quad (91.4)$$

Это выражение позволяет переписать (91.2) в следующем виде:

$$Z = \frac{1}{r_0^2} \varphi''(r_0) F \Delta r. \quad (91.5)$$

Величину  $\Delta r$  — изменение расстояния между слоями частиц — можно найти из следующих соображений. Длина стержня выражается соотношением

$$l = yr_0, \quad (91.6)$$

где  $y$  — число слоев частиц в выбранном образце. Дифференцируя это выражение, получим:

$$\Delta l = y \Delta r. \quad (91.7)$$

Здесь  $\Delta r = \Delta r_0$  — изменение расстояния между частицами кристалла при его удлинении. Из (91.7) и (91.6) найдем:

$$\Delta r = \frac{\Delta l}{l} r_0. \quad (91.8)$$

Используя полученный результат, перепишем (91.5) в форме

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r_0}{\varphi''(r_0)} \cdot \frac{Z}{F}. \quad (91.9)$$

Сравнивая (91.9) и (91.1), найдем:

$$E = \frac{\varphi''(r_0)}{r_0}. \quad (91.10)$$

Таким образом, зная потенциальную функцию взаимодействия частиц в кристалле  $\varphi(r)$  и расстояние  $r_0$  между кристаллографическими

плоскостями, можно вычислить модуль Юнга для модели идеального кубического кристалла.

Теоретически вычисленные значения как модулей упругости кристаллов, так и пределов их текучести (прочности) оказываются во много раз больше, чем фактически наблюдаемые на опыте величины. Выяснение причин этого расхождения теории с опытом привело к созданию учения о дефектах в твердом теле — о нарушениях правильной структуры кристалла.

## § 92

### ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Идеально строгая периодическая структура кристалла обычно наблюдается только в сравнительно небольших объемах. Структура реальных монокристаллов искажена примесными частицами (частицами других веществ) и различными нарушениями правильности пространственной решетки. Под дефектами кристалла понимают всякого рода нарушения правильности его структуры, то, что отличает реальный кристалл от химически чистого и совершенного в структурном отношении твердого тела. Наличие дефектов оказывает значительное влияние на физико-химические свойства кристаллов. В физике твердого тела изучение дефектов подчинено прежде всего разработке методов управления дефектами и созданию твердых тел с нужными для практики свойствами.

Остановимся кратко на описании некоторых основных видов дефектов.

1. **Точечные дефекты.** Такие дефекты связаны с нарушением структуры в отдельных точках кристалла. Среди упорядоченно расположенных узлов кристалла попадают узлы, не занятые соответствующими частицами (рис. 9.12, а); такие узлы называются вакантными узлами или просто вакансиями. Иногда узел может оказаться занятым частицей другого сорта, которую называют примесью замещения (рис. 9.12, б). В случае когда между узлами кристаллической решетки внедряются посторонние примесные частицы (обыч-

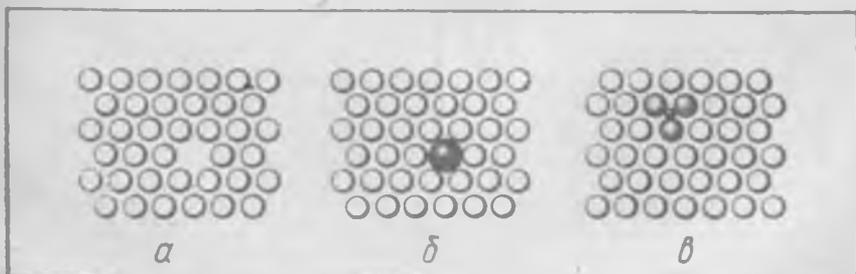


Рис. 9.12.

но малых размеров, рис. 9.12, в), то их называют примесями внедрения.

2. **Дислокации.** Нарушение идеальной структуры кристаллов может происходить не только в точках, но и вдоль линий и плоскостей. Такого рода нарушения структуры называют дислокациями.

а) Краевая дислокация — это дополнительная неполная кристаллографическая плоскость, расположенная, например, так, как это показано на рисунке 9.13 — значком « $\perp$ ». Дислокация расположена вдоль линии, перпендикулярной к плоскости рисунка. Очевидно, кристалл вблизи от дислокации должен находиться в напряженном состоянии вследствие внедрения в него незастроенной плоскости. Нормальный порядок частиц восстанавливается на расстояниях в несколько атомных диаметров от дислокации.

В идеальном кристалле пластическая деформация должна происходить за счет разрыва межатомных связей в кристаллической решетке, как это схематически показано на рисунке 9.14. На этом рисунке изображены три последовательные стадии процесса неупругой деформации сдвига. Под действием касательных сил, показанных стрелками, части идеального кристалла оказались смещенными относительно друг друга в результате одновременного разрыва связей по всей плоскости, отмеченной пунктиром. Расчет сил, необходимых для осуществления такого рода процессов, показывает, что они должны быть намного больше экспериментально получаемых значений. Это объясняется тем, что в действительности пластическая деформация в реальных телах происходит за счет не одновременного, а поочередного разрыва связей, обусловленного движением дислокаций, как это схематически показано на рисунке 9.15. На этом рисунке показаны четыре последовательные стадии движения краевой дислокации под действием касательных сил. При этом межатомные связи рвутся у атомов поочередно ряд за рядом (вместо одновременного разрыва связей по всей плоскости). Именно

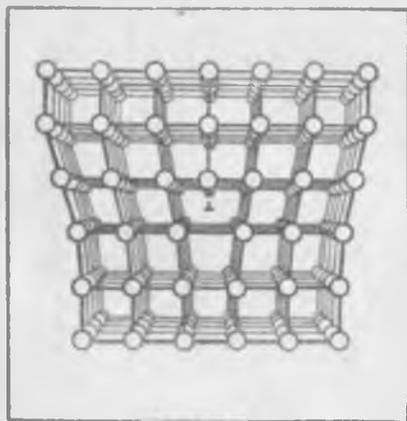


Рис. 9.13.

поэтому для скольжения при наличии краевых дислокаций требуются сравнительно небольшие усилия. Дислокации — это своеобразные «ножницы», позволяющие рвать связи не одновременно, а поочередно. В разобранный примере процесс заканчивается относительным смещением частей кристалла и исчезновением (выходом наружу) краевой дислокации (рис. 9.15, г).

Механизм пластической деформации при растяжении аналогичен деформации при сдвиге. Дело в том, что при больших рас-

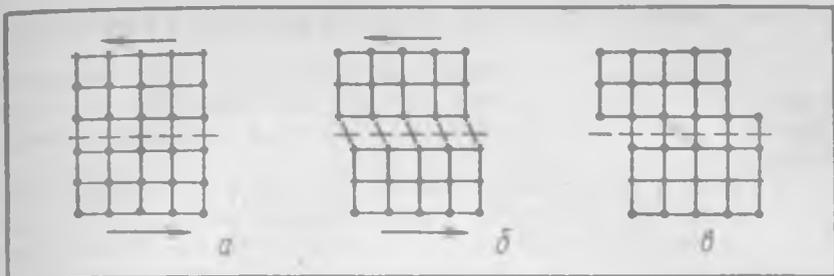


Рис. 9.14.

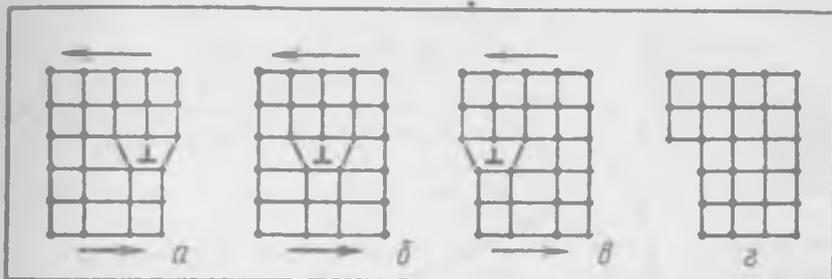


Рис. 9.15.

тягивающих усилиях в цилиндрическом монокристалле образуются плоскости скольжения, как это показано на рисунке 9.16. При этом смещаются не отдельные атомы плоскости, а целые группы плоскостей, что удается наблюдать под микроскопом с увеличением всего только в 100—200 раз.

б) Винтовая дислокация показана на рисунке 9.17. Она образуется в результате смещения атомов одной части кристалла по отношению атомов другой его части, в результате вокруг линии дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали (на рис. 9.17 линия *абвг* — винтовая линия).

3. Плоские дефекты. Наиболее очевидным проявлением плоских дефектов является наличие зерен (границ зерен) в поликристаллическом материале. Поликристаллическое тело состоит из множества небольших соединенных между собой кристаллов (зерен), ориентированных произвольным образом (рис. 9.18). Слои частиц у границы между зернами представляют собой области проявления плоских дефектов. Эти области имеют ширину в несколько атомных диаметров и обеспечивают контакт между соседними различно ориентированными областями.

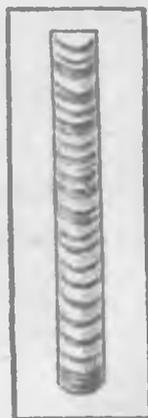


Рис. 9.16.

но малых размеров, рис. 9.12, в), то их называют примесями внедрения.

2. **Дислокации.** Нарушение идеальной структуры кристаллов может происходить не только в точках, но и вдоль линий и плоскостей. Такого рода нарушения структуры называют дислокациями.

а) Краевая дислокация — это дополнительная неполная кристаллографическая плоскость, расположенная, например, так, как это показано на рисунке 9.13 — значком « $\perp$ ». Дислокация расположена вдоль линии, перпендикулярной к плоскости рисунка. Очевидно, кристалл вблизи от дислокации должен находиться в напряженном состоянии вследствие внедрения в него незастроенной плоскости. Нормальный порядок частиц восстанавливается на расстояниях в несколько атомных диаметров от дислокации.

В идеальном кристалле пластическая деформация должна происходить за счет разрыва межатомных связей в кристаллической решетке, как это схематически показано на рисунке 9.14. На этом рисунке изображены три последовательные стадии процесса неупругой деформации сдвига. Под действием касательных сил, показанных стрелками, части идеального кристалла оказались смещенными относительно друг друга в результате одновременного разрыва связей по всей плоскости, отмеченной пунктиром. Расчет сил, необходимых для осуществления такого рода процессов, показывает, что они должны быть намного больше экспериментально получаемых значений. Это объясняется тем, что в действительности пластическая деформация в реальных телах происходит за счет не одновременного, а поочередного разрыва связей, обусловленного движением дислокаций, как это схематически показано на рисунке 9.15. На этом рисунке показаны четыре последовательные стадии движения краевой дислокации под действием касательных сил. При этом межатомные связи рвутся у атомов поочередно ряд за рядом (вместо одновременного разрыва связей по всей плоскости). Именно

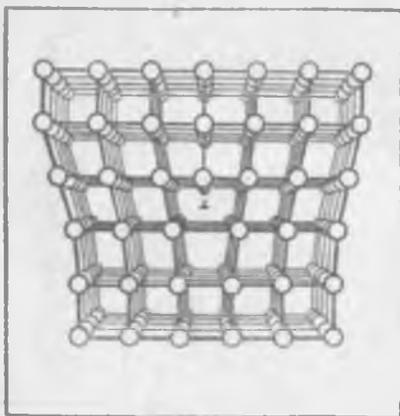


Рис. 9.13.

поэтому для скольжения при наличии краевых дислокаций требуются сравнительно небольшие усилия. Дислокации — это своеобразные «ножницы», позволяющие рвать связи не одновременно, а поочередно. В разобранный пример процесс заканчивается относительным смещением частей кристалла и исчезновением (выходом наружу) краевой дислокации (рис. 9.15, з).

Механизм пластической деформации при растяжении аналогичен деформации при сдвиге. Дело в том, что при больших рас-

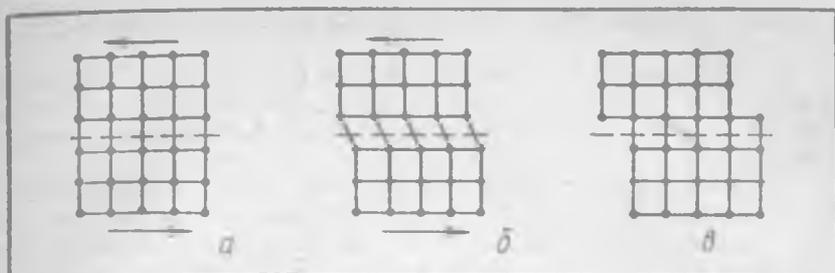


Рис. 9.14.

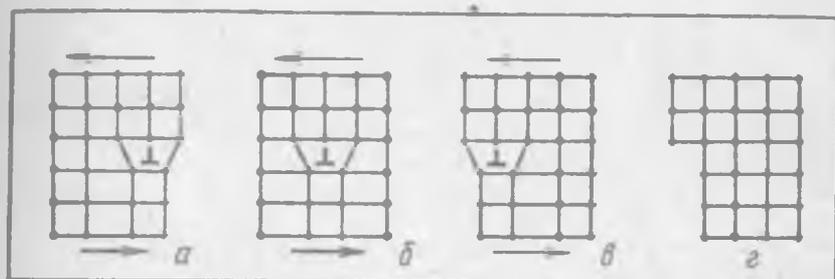


Рис. 9.15.

тягивающих усилиях в цилиндрическом монокристалле образуются плоскости скольжения, как это показано на рисунке 9.16. При этом смещаются не отдельные атомы плоскости, а целые группы плоскостей, что удается наблюдать под микроскопом с увеличением всего только в 100—200 раз.

б) Винтовая дислокация показана на рисунке 9.17. Она образуется в результате смещения атомов одной части кристалла по отношению атомов другой его части, в результате вокруг линии дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали (на рис. 9.17 линия *abvc* — винтовая линия).

3. **Плоские дефекты.** Наиболее очевидным проявлением плоских дефектов является наличие зерен (границ зерен) в поликристаллическом материале. Поликристаллическое тело состоит из множества небольших соединенных между собой кристаллов (зерен), ориентированных произвольным образом (рис. 9.18). Слон частиц у границы между зернами представляют собой области проявления плоских дефектов. Эти области имеют ширину в несколько атомных диаметров и обеспечивают контакт между соседними различно ориентированными областями.

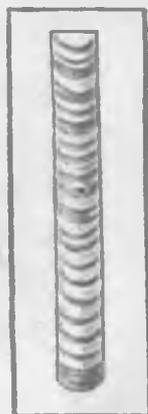


Рис. 9.16.

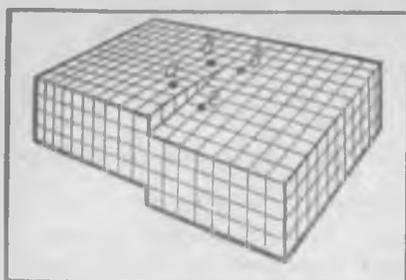


Рис. 9.17.

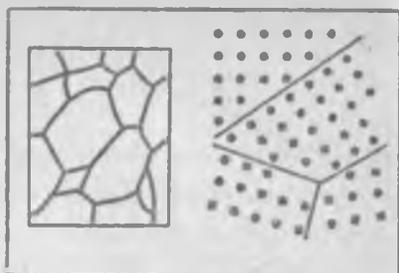


Рис. 9.18.

Обычно зерна в поликристалле не соответствуют форме правильного кристалла, их поверхности имеют случайные ориентации. При повышении температуры подвижность частиц увеличивается и некоторые зерна начинают расти за счет других (вторичная рекристаллизация). Этот процесс имеет большое значение в технологии металлов. Интересно отметить, что наличие зерен приводит к упрочнению металлов (к уменьшению влияния краевых дислокаций). Для движения дислокаций препятствием являются границы между зернами.

Дислокации закрепляют также путем введения примесей. Введенные при высоких температурах примеси концентрируются в области дислокаций. При низких температурах атомы примесей теряют подвижность и не дают дислокациям свободно перемещаться по кристаллу.

В некоторых случаях достаточно очень небольшой примеси (порядка 0,01% и меньше) для закрепления дислокаций. Этим объясняется сильное влияние малых добавок на механические свойства металлов.

Дислокации и их движение можно наблюдать с помощью электронных микроскопов. У обычных кристаллов плотность дислокаций на их поверхности очень велика и составляет примерно  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Сейчас удается выращивать из расплавов монокристаллы почти без дислокаций. Например, прочность бездислокационных «усов» олова (монокристаллов в форме тонких цилиндров) оказалась близкой к прочности идеального кристалла, рассчитанной из сил притяжения между атомами.

## § 93

### ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При повышении температуры средние расстояния между частицами твердого тела увеличиваются; это ведет к их тепловому расширению, характеризуемому линейным и объемным коэффициентами расширения (изобарными коэффициентами расширения).

Коэффициент линейного расширения определяется соотношением

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt}, \quad (93.1)$$

где  $l$  — линейные размеры тела. При конечных изменениях температуры пользуются средним значением (93.1):  $\alpha = \frac{1}{l_1} \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1}$ . Если при этом зависимость длины от температуры достаточно линейна в широком интервале температур, то на практике среднее значение коэффициента линейного расширения определяют относительно начального состояния, взятого при  $0^\circ\text{C}$ ; тогда:

$$\begin{aligned} \text{а) } \alpha &= \frac{1}{l_0} \frac{l_t - l_0}{t}, \\ \text{б) } l_t &= l_0 (1 + \alpha t). \end{aligned} \quad (93.2)$$

Вследствие анизотропии коэффициент линейного расширения твердого тела может быть различен в разных направлениях.

Пусть имеется прямоугольный параллелепипед, вырезанный из кристалла со взаимно перпендикулярными кристаллографическими осями, с длинами ребер, при  $0^\circ\text{C}$  равными  $l_{01}$ ,  $l_{02}$  и  $l_{03}$ , и коэффициентами линейного расширения  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ . При нагревании до температуры  $t$  ребра увеличатся и примут значения

$$l_{1t} = l_{01} (1 + \alpha_1 t); \quad l_{2t} = l_{02} (1 + \alpha_2 t); \quad l_{3t} = l_{03} (1 + \alpha_3 t).$$

Новый объем параллелепипеда окажется равным

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_1 t) (1 + \alpha_2 t) (1 + \alpha_3 t),$$

где  $V_0 = l_{01} l_{02} l_{03}$ .

Перемножая двучлены и пренебрегая слагаемыми, содержащими произведения  $\alpha_1 \alpha_2$ ,  $\alpha_2 \alpha_3$ , а также их степени, выше первой, получим:

$$V = V_0 (1 + \alpha_p t). \quad (93.3)$$

Здесь

$$\alpha_p = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (93.4)$$

есть изобарический коэффициент объемного расширения. Для кристаллов кубической структуры, а также для поликристаллических и изотропных тел

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3, \quad \alpha_p = 3\alpha.$$

Коэффициенты линейного расширения твердых тел обычно малы. В таблице XXIII приведены значения  $\alpha$  для некоторых поликристаллических твердых тел, определенные в интервале температур  $0-100^\circ\text{C}$ .

В общем случае коэффициенты теплового расширения зависят от температуры, особенно такая зависимость заметна при низких

Коэффициенты линейного расширения твердых тел

Вещество	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Вещество	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$
Алюминий	25,5	Медь	17
Серебро	18,8	Молибден	5
Железо (кованое)	11,9	Алмаз	1,2
Вольфрам	4,4	Графит	7,9

температурах: при приближении к абсолютному нулю температур тепловое расширение твердых тел также стремится к нулю.

## § 94

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В 1819 г. Дюлонг и Пти на основании измерений теплоемкости твердых тел установили закон, гласивший, что *все химические элементы в твердом состоянии имеют одинаковую атомную (молярную) теплоемкость  $C_V$ , равную примерно*

$$C_V = 6 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (94.1)$$

Позднее было замечено, что этот закон не точен и что  $C_V$  меняется с температурой. Примером может служить алмаз. Теплоемкость алмаза приближается к значению 6 кал/(моль·К) лишь при температуре, близкой к 1000°C; при охлаждении она быстро убывает и становится равной 1,5 кал/(моль·К) уже при комнатной температуре.

В начале этого века В. Нернстом с сотрудниками была выполнена обширная программа измерения теплоемкости ряда твердых тел в широких интервалах температур, включая температуры, близкие к абсолютному нулю. При этом было установлено, что теплоемкости всех твердых тел ( $C_p$  и  $C_V$ ) являются функциями температуры и вблизи абсолютного нуля становятся равными нулю:

$$C_p(T \rightarrow 0) = C_V(T \rightarrow 0) = 0. \quad (94.2)$$

Согласно опытным данным молярная теплоемкость  $C_V$  химических элементов в твердом состоянии при повышении температуры увеличивается и стремится к предельному значению, определяемому законом Дюлонга и Пти. На рисунке 9.19 приведены экспериментальные кривые зависимости теплоемкости от температуры для свинца, меди и алмаза. Если теплоемкость свинца достигает зна-

чения 6 кал/(моль·К) уже при 100 К, то у меди это происходит при 400 К, у алмаза — при 1000°С. Как показывают измерения, закон Дюлонга и Пти выполняется у большинства элементов вблизи точек плавления кристаллов, при этом для многих веществ область постоянства значения теплоемкости  $C_V = 6$  кал/(моль·К) простирается до комнатных температур.

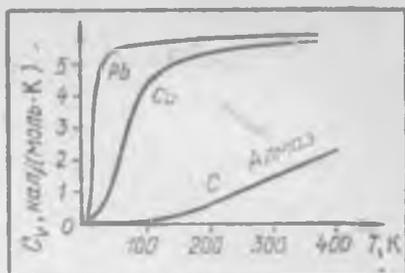


Рис. 9.19.

В соответствии с термодинамическим выражением

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (94.3)$$

для теоретического определения  $C_V$  твердых тел следует найти зависимость их внутренних энергий от температуры.

Обозначим общую потенциальную энергию частиц при их расположении в узлах кристаллической решетки через  $\Phi$ . Эта величина отрицательная ( $\Phi < 0$ ) (она обусловлена силами притяжения) и является функцией объема (средних расстояний между частицами):

$$\Phi = \Phi(V). \quad (94.4)$$

Частицы кристалла совершают колебательные движения около узлов решетки. Колебание вдоль любого направления можно представить суммой колебаний вдоль трех координатных осей. Таким образом, каждой частице в кристалле следует приписать три колебательные степени свободы. Найдем энергию колебаний частиц атомных и металлических кристаллов. Пусть на каждую колебательную степень свободы частиц таких кристаллов приходится средняя энергия  $\epsilon$ <sup>1</sup>. Тогда на каждую частицу в решетке придется в среднем энергия, равная  $3\epsilon$ . Колебательную энергию моля вещества найдем, умножив среднюю энергию одной частицы на число Авогадро:

$$U_{\kappa} = 3\epsilon N_0. \quad (94.5)$$

Сумма выражений (94.4) и (94.5) определяет внутреннюю энергию металлических и атомных кристаллов:

$$U = 3N_0\epsilon + \Phi(V). \quad (94.6)$$

Отметим, что  $U < 0$ , так как  $|\Phi(V)| > 3N_0\epsilon$ , именно поэтому частицы удерживаются вблизи узлов кристаллической решетки.

Пусть частицы в кристалле подчиняются классическому закону равномерного распределения энергии по степеням свободы колеба-

<sup>1</sup> В случае молекулярных кристаллов дело будет сложнее. Частицы будут иметь, кроме колебаний центров масс, вращательные колебания и колебания атомов внутри молекул.

тельного движения. Тогда средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна:  $\epsilon = kT$  (§ 37). Подставив это значение в (94.6) и учтя, что  $N_* k = R$ , запишем:

$$U = 3RT + \Phi(V). \quad (94.7)$$

В соответствии с (94.3) из последнего выражения определяем теплоемкость:

$$C_V = 3R. \quad (94.8)$$

Подставляя  $R \simeq 2$  кал/(моль·К), мы получим как следствие классической теории закон Дюлонга и Пти.

Классическая теория, приводящая к (94.8), не отражает зависимости теплоемкости твердых тел от температуры.

Эйнштейн (1907 г.) применил квантовую теорию для расчета теплоемкости твердых тел. Согласно квантовой теории энергия осцилляторов есть величина, кратная  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота колебаний осциллятора,  $h$  — постоянная Планка. При этом средняя энергия осциллятора является функцией не только температуры, но и частоты (38.5):

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (94.9)$$

Из (94.6) и (94.9) следует:

$$U = 3N_* \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \Phi(V). \quad (94.10)$$

Продифференцировав это выражение по температуре, получим:

$$C_V = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}} / \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2. \quad (94.11)$$

При больших  $T$  последнее соотношение дает для теплоемкости значение  $3R$ , т. е. закон Дюлонга и Пти, а при  $T=0$  теплоемкость в согласии с опытом оказывается равной нулю.

Температурная зависимость теплоемкости (94.11) близка к экспериментально наблюдаемой, и только при низких температурах обнаруживается значительное расхождение между теорией и опытом. В теории Эйнштейна допускается, что все атомы кристалла колеблются с одинаковой частотой. Эта частота подбиралась так, чтобы вычисленные значения теплоемкости по (94.11) возможно ближе соответствовали данным эксперимента.

В действительности в кристалле реализуется целый спектр колебаний — в кристалле колеблются не только отдельные атомы, но и их группы. Учет П. Дебаем спектра частот колебаний в кристаллах

позволил привести квантовую теорию теплоемкостей в лучшее согласие с экспериментом.

В заключение отметим, что на опыте измеряется  $C_p$ , а не  $C_v$ . Однако вследствие малости теплового расширения кристаллов различие между  $C_p$  и  $C_v$  для них незначительно.

## § 95

### ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллические тела имеют определенную температуру плавления, зависящую от внешнего давления. Обратный процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое (кристаллизация) происходит при той же температуре, что и плавление.

На рисунке 9.20 схематически показаны кривые нагревания и охлаждения вещества в координатах температура — время. Здесь отрезок  $AB$  соответствует нагреванию твердого тела до температуры плавления  $T_{пл}$  (перегрева кристаллов относительно температуры плавления не происходит),  $BC$  — плавлению, сопровождающемуся поглощением теплоты при неизменной температуре,  $CD$  — нагреванию жидкости.

Если в момент времени  $t_1$  прекратить нагрев жидкости и начать ее охлаждать, то кривая пойдет вниз ( $Da$ , рис. 9.20). Когда температура понизится до температуры отвердевания (кристаллизации)  $T_{отв} = T_{пл}$ , возникнут необходимые условия для кристаллизации жидкости. Но процесс кристаллизации, подобно конденсации, может происходить лишь в системе, содержащей зародыши иной фазы. При кристаллизации зародышами твердой фазы могут быть мельчайшие кристаллики данного вещества или частицы инородных твердых тел.

При наличии центров кристаллизации отвердевание жидкости начинается при ее охлаждении до температуры плавления твердого тела. Отвердевание сопровождается выделением теплоты кристаллизации (равной теплоте плавления) и происходит при неизменной температуре отвердевания (линия  $ad$ ). Когда кристаллизация закон-

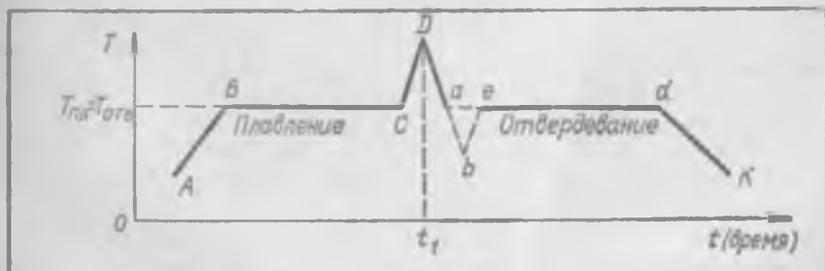


Рис. 9.20.

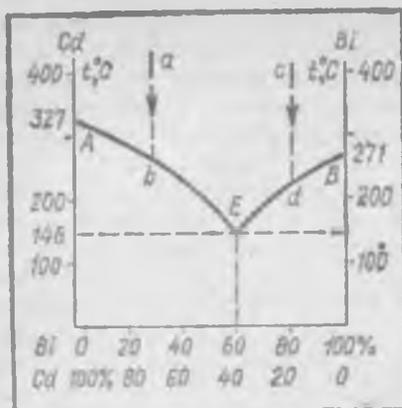


Рис. 9.21.

сульфит. Переохлажденное состояние жидкости неустойчивое (метастабильное). При достаточно сильном переохлаждении может произойти самопроизвольное образование зародышей твердой фазы благодаря флуктуациям плотности жидкости и жидкость закристаллизуется. При кристаллизации переохлажденной жидкости ее температура повышается до нормальной температуры отвердевания за счет теплоты, которая выделяется при кристаллизации (линия *be*, рис. 9.20).

В обычных условиях в жидкости имеется много центров кристаллизации, так что при отвердевании жидкости растет одновременно множество кристалликов. В результате затвердевшее вещество оказывается поликристаллическим.

Переход жидкость — твердое тело является фазовым переходом. Обе фазы при температуре кристаллизации (плавления) могут соприкасаться друг с другом и находиться длительное время в равновесии, если при этом система изолирована (не будет отвода или притока теплоты).

Температура плавления очень сильно зависит от чистоты вещества. Иногда незначительные примеси могут заметно понизить температуру плавления. Диаграммы зависимости температур плавления смесей от их состава очень разнообразны. Рассмотрим наиболее простую из них — компоненты смеси не вступают в химическую реакцию и при отвердевании не образуют смешанных кристаллов.

Для изучения кристаллизации смесей, содержащих два индивидуальных вещества, прибегают к построению так называемых диаграмм плавкости. Вдоль оси абсцисс такой диаграммы откладывают состав исследуемой системы, вдоль оси ординат — температуры кристаллизации (плавления) смесей соответствующего состава. На рисунке 9.21 приведена подобная диаграмма для смеси кадмия с висмутом, которые химически друг с другом не реагируют. Чистый

чится, прекращается выделение теплоты и образовавшееся твердое тело начнет охлаждаться (линия *dK*).

Если в жидкости отсутствуют центры кристаллизации, то можно наблюдать ее переохлаждение до температур, лежащих ниже температуры отвердевания (линия *ab*). Так, например, поместив воду, не содержащую пыли, в термостат, можно получить воду с температурой  $-10^{\circ}\text{C}$ . Мельчайшие капельки воды в высоких слоях атмосферы переохлаждаются до  $-70^{\circ}\text{C}$ . Особенно легко переохладить гипосульфит.

кадмий кристаллизуется при температуре  $321^{\circ}\text{C}$ , висмут — при температуре  $277^{\circ}\text{C}$ . Если к расплавленному кадмию добавить висмута, расплав начнет кристаллизоваться при температуре более низкой, чем температура кристаллизации чистого кадмия. Линия  $AEB$  изображает зависимость температуры отвердевания смеси от ее состава. Выше этой линии — жидкая фаза, ниже — твердая.

Рассмотрим процесс затвердевания жидкой смеси, состав которой определяется вертикальной прямой  $ab$  (рис. 9.21). Затвердевание начнется при температуре, соответствующей точке пересечения линии  $ab$  с кривой  $AE$ . При отвердевании из жидкой смеси будут выделяться кристаллы кадмия, а сама жидкая смесь будет обогащаться висмутом. Точка, изображающая состояние смеси при отвердевании, по мере выделения кристаллов кадмия перемещается вниз вдоль кривой  $bE$ , пока она не дойдет до точки  $E$ . Дальше температура смеси не меняется до полного ее затвердевания. В состоянии, изображаемом точкой  $E$ , из жидкости выпадают как кристаллы кадмия, так и кристаллы висмута.

Затвердевание смеси, состав которой соответствует вертикали  $cd$ , начинается в точке  $d$  (выпадение кристаллов висмута) и заканчивается в точке  $E$  (выпадение кристаллов обоих компонент).

Точка  $E$  называется эвтектической точкой. В этой точке находятся в равновесии три фазы: твердый кадмий, твердый висмут и их жидкая смесь.

Как и теплота парообразования, теплота плавления определяется первым началом термодинамики:

$$\lambda_{пл} = \Delta U + p(V_{ж} - V_{тв}), \quad (95.1)$$

где  $V_{ж} - V_{тв}$  — изменение объема системы при плавлении ( $V_{ж}$  — объем жидкости,  $V_{тв}$  — объем твердого тела),  $\Delta U = U_{ж} - U_{тв}$  — изменение внутренней энергии. В отличие от парообразования плавление сопровождается небольшими изменениями объема вещества (не более 10—15%). Поэтому работой против внешнего давления в формуле (95.1) можно пренебречь (по сравнению с изменением внутренней энергии):

$$\lambda_{пл} = \Delta U. \quad (95.2)$$

Теплота плавления измеряется в джоулях, эргах, калориях; для удельной теплоты плавления  $\lambda_{уд}$ : Дж/кг, эрг/г, кал/г; для мольной теплоты плавления моля  $\lambda_{моль}$ : Дж/моль, эрг/моль, кал/моль. Очевидно, что

$$\lambda_{моль} = \mu \lambda_{уд}.$$

Изменение температуры плавления связано с изменением давления уравнением Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_{ж} - V_{тв})}.$$

Для рассматриваемого случая удобнее пользоваться обратными величинами:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{ж} - V_{тв})}{\lambda}. \quad (95.3)$$

Из этой формулы видно, что знак производной  $\frac{dT}{dp}$  зависит от знака разности  $V_{ж} - V_{тв}$ . Если  $V_{ж} - V_{тв} > 0$ , а таких веществ подавляющее большинство, то  $dT/dp > 0$  — температура плавления возрастает с повышением давления. Для немногих веществ (висмут, сурьма, лед, кремний, германий) при плавлении объем не увеличивается, а уменьшается  $V_{ж} - V_{тв} < 0$ . Для таких веществ температура плавления с повышением давления понижается:

$$\frac{dT}{dp} < 0.$$

## § 96

### ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ. ТРОЙНАЯ ТОЧКА

Пребывание системы в одном из трех возможных состояний — газообразном, жидком или твердом — обусловлено значениями параметров  $p$  и  $T$ .

В координатной плоскости  $pT$  области существования этих агрегатных состояний отделены кривыми равновесия жидкость — пар, твердое тело — пар и твердое тело — жидкость.

Кривая равновесия жидкость — пар (кривая испарения) может быть определена прибором, изображенным на рисунке 6.2. Очевидно, на кривой испарения крайняя точка со стороны низких температур соответствует температуре отвердевания жидкости под давлением ее насыщающего пара; эту точку называют тройной точкой. На рисунке 9.22,  $атК$  — линия, изображающая равновесие двухфазной системы жидкость — пар. Сверху эта линия кончается в критической точке ( $K$ ), снизу — в тройной ( $\tau$ ). При кристаллизации в тройной точке температура и давление остаются неизменными ( $T_{\tau}$ ,  $p_{\tau}$ ). Температура  $T_{\tau}$  и давление  $p_{\tau}$  — единственные значения температуры и давления, при которых могут находиться в равновесии три фазы вещества — твердая, жидкая и газообразная. Именно поэтому соответствующая точка называется тройной. Значения параметров тройных точек для некоторых веществ приведены в таблице XXIV.

После кристаллизации в тройной точке образовавшееся твердое тело также будет находиться под давлением паров, но уже паров не жидкости, а паров кристаллической фазы. Механизм образования пара над твердым телом таков же, как и механизм образования пара

Параметры тройных точек некоторых веществ

Вещество	$T_{\tau}$	$p_{\tau}$
Углекислота	216,5	5,1 атм
Вода	273,16	0,006 атм
Этилен	104	0,001 атм
Аммиак	195,4	0,06 атм

над жидкостью. При определенных температуре и давлении пар находится в динамическом равновесии с твердым телом. Такой пар также называют насыщенным паром. Как и в случае жидкости, давление насыщенного пара над твердым телом быстро понижается с понижением температуры, именно поэтому у многих кристаллических тел при обычных температурах давление паров чрезвычайно мало.

Если охлаждать систему твердое тело — пар от тройной точки до абсолютного нуля, то мы получим кривую равновесия твердое тело — пар (линия  $O\tau$ , рис. 9.22, а). Область влево от кривой равновесия твердое тело — газ соответствует твердым состояниям вещества, вправо от нее — газообразным состояниям. Если точкой  $I$  выделить состояние твердого тела при давлении ниже, чем в тройной точке, то при изобарическом нагревании вещество переводится в газообразное состояние, минуя жидкое (прямая  $1-2$ , рис. 9.22, а).

Испарение твердого тела называется возгонкой или сублимацией. Соответственно кривую равновесия твердое тело — газ называют кривой возгонки или сублимации. Возгонка, как и плавление, связана с разрушением кристаллической решетки и требует затраты

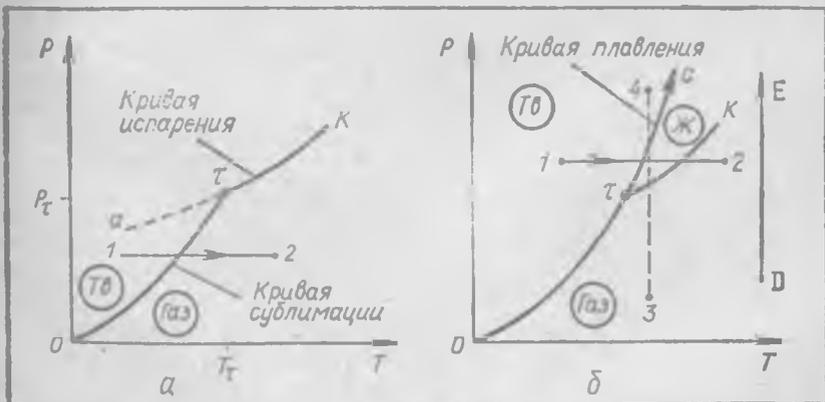


Рис. 9.22.

энергии. Соответствующая теплота называется теплотой возгонки (сублимации).

Кривая равновесия твердое тело — жидкость для случая  $V_{ж} > V_{т}$  изображена на рисунке 9.22, б. Как указывалось ранее, подобные кривые свойственны большинству твердых тел: при понижении давления их точки плавления понижаются. Уменьшать давление над твердым телом можно до давления насыщенных паров, поэтому указанная кривая в области низких температур должна оканчиваться в тройной точке, как это показано на рисунке 9.22, б линией тС. Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость  $p, T$  на три области. Слева от кривых плавления и сублимации лежит область твердой фазы, между кривыми плавления и испарения располагается область жидких состояний, справа от кривых сублимации и испарения простирается область газовых состояний. Любая точка, не лежащая на указанных кривых, изображает одно из трех однофазных состояний. Точка на любой из трех выделенных кривых характеризует равновесие двух соответствующих фаз вещества.

Если точкой 1 выделить состояние твердого тела при давлении выше давления в тройной точке (рис. 9.22, б), то изобарический переход тела в газообразное состояние осуществляется через жидкое состояние (линия 1—2, рис. 9.22, б). Обычно мы чаще всего и наблюдаем такого рода переходы при нагревании твердых тел, так как давление в тройной точке большинства веществ лежит ниже атмосферного давления.

Если газ, имеющий температуру выше температуры тройной точки, но ниже критической температуры (точка 3, рис. 9.22, б), подвергнуть изотермическому сжатию, то вещество сначала перейдет в жидкое состояние, а затем — в твердое (линия 3—4). Конечно, это справедливо для веществ, у которых  $V_{ж} > V_{тв}$ .

Кривая равновесия жидкость — газ заканчивается в критической точке  $K$ , и, как указывалось ранее (гл. VI), в обход этой точки возможен непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому. Твердые тела принципиально отличаются от жидкостей и газов своей анизотропией. Переход между жидкостью и кристаллом не может быть осуществлен непрерывным образом. Именно поэтому для перехода жидкость — твердое тело существование критической точки (в которой исчезало бы различие между жидкостью и кристаллом) невозможно. Соответственно кривая плавления начинается в тройной точке и продолжается в область больших давлений и температур (рис. 9.22, б).

Из изложенного следует, что изотерма газа при сверхкритических температурах (линия  $DE$ , рис. 9.22, б) должна иметь пересечение с кривой плавления твердого тела. Действительно, как показали эксперименты с многими веществами, при сверхкритических температурах и чрезвычайно больших давлениях (по сравнению с критическими) наблюдается появление твердой фазы. Так, например, критическая температура углекислоты  $+31,1^{\circ}\text{C}$ , однако при

температуре  $+93^{\circ}\text{C}$  и под давлением в 12 000 атм наблюдается появление твердой углекислоты.

Конечно, нельзя безоговорочно утверждать, что кривая плавления продолжается неограниченно. Дело в том, что при чрезвычайно больших температурах нельзя говорить о твердом состоянии веществ в обычном понимании этого термина. При высоких температурах и давлениях возникает новое плазменное состояние вещества — особое состояние, характеризующееся высокой степенью ионизации атомов (переходом электронов атомов в свободное состояние). Внутренним областям звезд, в том числе и Солнца, присуще плазменное состояние вещества.

Для веществ, у которых  $V_{ж} < V_{тв}$ , на кривой плавления  $\frac{dp}{dT} < 0$ .

Диаграмма состояний таких веществ схематически показана на рисунке 9.23, а; для них характерно уменьшение температуры плавления с повышением давления, вследствие чего возможен изотермический переход от твердого состояния к жидкому (с выделением теплоты) под воздействием повышенных давлений (линия 1—2, рис. 9.23, а). К таким веществам, как указывалось ранее, относится вода. Для понижения точки плавления воды на  $1^{\circ}$  необходимо давление 133 атм ( $\frac{dT}{dp} = -0,0075 \text{ K/атм}$ ).

Если на диаграмме рисунка 9.23, а кривую плавления относить к воде, то это будет справедливым только до давлений в 2000 атм. Дело в том, что обычный лед, который называют льдом I, при повышенных давлениях (при 2000 атм и выше) испытывает ряд полиморфных превращений, как это схематически показано на рисунке 9.23, б. По современным данным, вода имеет по крайней мере пять различных кристаллических модификаций, обозначаемых цифрами I, II, III, V и VI (предположение о существовании модификации льда с номером IV оказалось ошибочным). Из всех модификаций

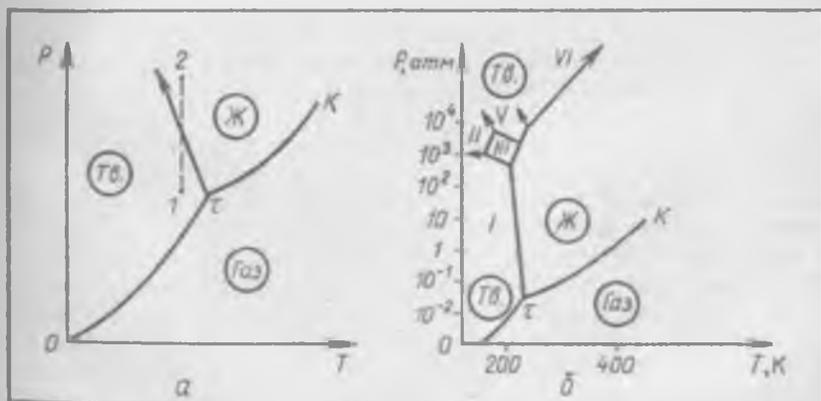


Рис. 9.23.

только у льда I плотность меньше плотности воды, остальные модификации тяжелее воды. Переход льда I в лед III происходит при  $-22^{\circ}\text{C}$  и 2000 атм. Как это видно из рисунка 9.23, б, лед III, а вслед за ним лед V и лед VI имеют уже нормальный ход кривой плавления ( $\frac{dp}{dT} > 0$ ).

Из всех веществ один только гелий не отвердевает (при давлении насыщенных паров) вплоть до абсолютного нуля. Фазовая диаграмма гелия (изотопа  $^4\text{He}$ ) представлена на рисунке 9.24. У этого вещества кривые испарения 1 и плавления 2 нигде не пересекаются, стало быть, у него отсутствует тройная точка. Твердый гелий может быть получен, как это видно из диаграммы, только под повышенным давлением, которое при абсолютном нуле должно быть не менее 25 атм. Согласно квантовой механике движение атомов сохраняется и при абсолютном нуле. Этим и очень малым взаимодействием атомов гелия объясняется существование жидкого гелия II при давлениях ниже 25 атм в непосредственной близости от абсолютного нуля. Пунктирная линия на последней диаграмме разделяет области существования гелия I и гелия II.

При повышенных давлениях вблизи абсолютного нуля все вещества должны быть в твердом состоянии. Именно поэтому линия плавления для веществ с  $\frac{dp}{dT} < 0$  (рис. 9.23, а) не может пересекать ось ординат. Кристаллы таких веществ при повышенных давлениях неизбежно должны переходить в новые, более плотные модификации  $V_{ж} > V_{тв}$  с нормальным ходом кривых плавления  $\frac{dp}{dT} > 0$ , аналогичным ходом кривых плавления плотных модификаций льда при больших давлениях.

## § 97

### ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР<sup>1</sup>

Плавление кристаллов всегда начинается с граней кристалла, а не с его внутренних областей (если не созданы специальные условия). Процесс плавления можно представить как последовательное разрушение плоских пограничных кристаллических решеток (слоев кристаллических решеток). Соответственно начало плавления связано с образованием мономолекулярной двумерной жидкости, прилегающей к поверхности твердого тела, как результата разрушения первых (относительно поверхности кристалла) двумерных

<sup>1</sup> Более подробно этот вопрос изложен в статье автора «Теплота плавления некоторых простых кристаллов». — «Физическая химия», т. XLVIII, 1974.

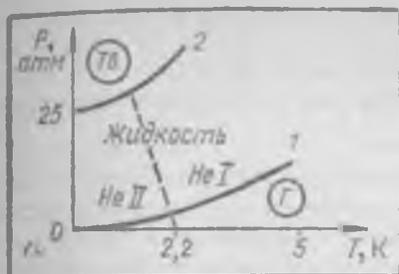


Рис. 9.24.

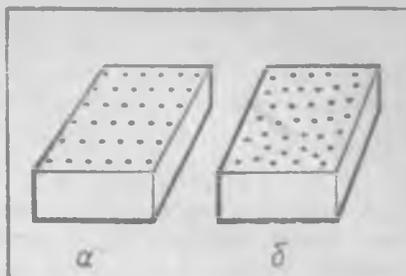


Рис. 9.25.

решеток (нарушением упорядоченности в них), а не с переходом частиц через границу раздела фаз. Эта первая стадия плавления кристаллов со сферически симметричными частицами схематически представлена на рисунке 9.25. Если до начала плавления на верхней грани частицы упорядочены (рис. 9.25, а), то начало плавления характеризуется их разупорядочением и образованием двумерной жидкости со свободным перемещением частиц по всей плоскости (рис. 9.25, б).

Как указывалось ранее, теплота плавления кристаллов достаточно точно определяется изменением внутренней энергии при фазовом переходе твердое тело — жидкость:

$$\lambda = \Delta U = U_{ж} - U_{тв} \quad (97.1)$$

Процесс плавления можно представить двумя этапами: на первом этапе происходит разрушение кристалла (с внутренней энергией  $U_{тв}$ ) и образование жидкости (с внутренней энергией  $U_{1ж}$ ) при неизменной плотности вещества, а затем происходит изотермическое изменение объема жидкости с переходом ее в состояние с внутренней энергией  $U_{ж}$ . Соответственно теплоту плавления можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\lambda = \lambda_{\alpha} + \lambda_{\nu}, \quad (97.2)$$

где

$$\lambda_{\alpha} = U_{1ж} - U_{тв} \quad (97.3)$$

— теплота плавления, связанная с разрушением кристаллической решетки, и

$$\lambda_{\nu} = U_{ж} - U_{1ж} \quad (97.4)$$

— теплота плавления, связанная с изотермическим изменением внутренней энергии жидкости.

Рассмотрим кристаллы, решетки которых образованы системой материальных точек (атомов, ионов) с силами, близкими к центрально-симметричным. Пусть средняя глубина потенциальных ям в двумерной поверхностной решетке будет  $\phi$ . Для описания возмож-

ного высвобождения частиц из узлов кристаллической решетки используем распределение Больцмана (29.3) с заменой  $\epsilon_i = \varphi_i$ :

$$\frac{\Delta N_i}{N} = e^{-\frac{\varphi_i}{kT}} / \sum e^{-\frac{\varphi_i}{kT}}, \quad (97.5)$$

где  $\frac{\Delta N_i}{N}$  — относительное число частиц, обладающих потенциальной энергией  $\varphi_i$ ,  $\Sigma$  — статистическая сумма, которая берется по всем выделенным энергетическим состояниям. В нашей задаче имеются два энергетических состояния: 1)  $\varphi_1 = 0$  — частицы находятся в потенциальных ямах, 2)  $\varphi_2 = \varphi$  — частицы находятся на потенциальных буграх (в междоузлиях кристаллической решетки). Согласно (97.5) вероятность обнаружения частиц в потенциальных ямах определится отношением

$$\Omega_1 = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varphi}{kT}}}. \quad (97.6)$$

В соответствии с (29.7) величиной  $e^{-\frac{\varphi}{kT}}$  можно определить вероятность преодоления частицами потенциального барьера  $\varphi$ . (Часть частиц, находящихся в потенциальных ямах, имеет кинетическую энергию, большую или равную  $\varphi$ ; эти частицы свободно преодолевают потенциальный барьер.) Умножая (97.6) на  $e^{-\frac{\varphi}{kT}}$ , найдем вероятность высвобождения частиц из потенциальных ям:

$$\Omega_2 = \frac{e^{-\frac{\varphi}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varphi}{kT}}}. \quad (97.7)$$

Разность  $\Omega = \Omega_1 - \Omega_2$  даст нам вероятность обнаружения частиц, осциллирующих в узлах кристаллической решетки:

$$\Omega = \frac{1 - e^{-\frac{\varphi}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varphi}{kT}}}. \quad (97.8)$$

Как указывалось выше, вблизи плавления средняя энергия осцилляторов твердого тела определяется классическим значением. Для осцилляторов двумерной решетки она равна  $2kT$ . Следовательно, кристаллическая решетка может существовать лишь при температурах, удовлетворяющих неравенству

$$2kT \leq \varphi. \quad (97.9)$$

Действительно, средняя энергия осциллятора не может быть больше глубины потенциальной ямы. Равенство

$$2kT = \varphi \quad (97.10)$$

соответствует температуре плавления  $T_{пл}$ . Вероятность нахождения частиц в узлах поверхностного слоя решетки кристалла при температуре его плавления согласно (94.8) и (94.10) равна:

$$\Omega_{пл} = \frac{1 - e^{-2}}{1 + e^{-2}} = 0,76. \quad (97.11)$$

Сообщение энергии твердому телу при температуре плавления сопровождается не увеличением колебательной энергии, а выходом поверхностных частиц из двумерных потенциальных ям. При этом: 1) решетка разрушается, 2) частицы, вышедшие из потенциальных ям, поглощают энергию, равную  $kT_{пл}$ , соответствующую средней энергии поступательного движения их в рассматриваемой плоскости (без поглощения этой энергии частицы, вышедшие из потенциальных ям, имели бы нулевое значение кинетической энергии, как и в случае максимального их отклонения от положения равновесия). Из  $N_0$  частиц (атомов, ионов) поверхности твердого тела при  $T = T_{пл}$  число осциллирующих окажется равным  $Z = N_0 \Omega_{пл}$ . Умножая  $Z$  на  $kT_{пл}$ , найдем мольную (атомную) теплоту плавления, связанную с разрушением кристаллической решетки:  $\lambda_k = = N_0 \Omega_{пл} kT_{пл}$ . Так как  $N_0 k = R$  и  $\Omega_{пл} = 0,76$ , то

$$\lambda_k = 0,76RT_{пл}. \quad (97.12)$$

Предположив, что для кристаллов инертных газов  $U_{ж} = -\frac{a}{V_{ж}}$  и  $U_{1ж} = -\frac{a}{V_{тв}}$ , согласно формуле (97.4) получим:

$$а) \lambda_V = \frac{a}{V_{тв}} - \frac{a}{V_{ж}}, \quad (97.13)$$

$$б) \lambda = 0,76RT_{пл} + \frac{a\Delta V}{V_{ж}V_{тв}},$$

где  $\Delta V = V_{ж} - V_{тв}$ .

В таблице XXV представлены результаты сравнения вычисленных по (97.13) теплот плавления с данными эксперимента для кристаллов инертных газов.

Таблица XXV

Теплота плавления кристаллов инертных газов

Вещество	$T_{пл}$ , К	$V_{ж}$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta V$	$a \cdot 10^{-6}$ , атм см <sup>3</sup>	$\lambda_{вкис}$ , кал/моль	$\lambda_{вмч}$	$\Delta\lambda$ , %
Неон	24,57	16,15	2,19	0,18	80	79,5	-0,6
Аргон	83,78	28,21	3,16	1,35	280	272	-2,9
Криптон	115,95	34,18	4,49	2,26	391	415	+6,1
Ксенон	161,36	42,54	5,59	4,10	550	590	+7,3

По формуле (97.13) можно рассчитать теплоты плавления и некоторых молекулярных кристаллов, у которых вблизи температуры плавления отсутствует ориентационная упорядоченность; к ним относятся кристаллы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.

Теплоты плавления металлов рассчитываются по формуле

$$\lambda = 0,76RT_{\text{пл}} + \frac{\sigma}{d} \Delta V, \quad (97.14)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение расплава,  $d = \left(\frac{V_m}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

Приведенная теория неприменима к веществам, у которых при плавлении  $\Delta V < 0$  (в таких кристаллах проявляются ковалентные или ионные связи).

## Глава

# X

## ПОЛИМЕРЫ

### § 98

#### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

К полимерам, или высокомолекулярным соединениям, относятся вещества с большими молекулами, состоящими из повторяющихся малых элементов (звеньев молекул). Молекулы таких веществ характеризуются большой молекулярной массой, цепным строением и гибкостью.

Звено молекулы полимера часто соответствует химическому составу исходных низкомолекулярных соединений, из которых образуется полимер. Эти исходные соединения называются мономерами.

В таблице XXVI приведены примеры, характеризующие соответствие химического строения мономера химическому строению полимерной цепи в таких полимерах, как полиэтилен, полистирол и др. Эти полимеры образуются в результате реакции полимеризации, т. е. соединения мономеров за счет разрыва двойных или тройных связей.

Возникновение характерных свойств полимера, которых нет у низкомолекулярных соединений, имеет место только в том случае, если число звеньев в цепной молекуле достаточно велико. При небольшом числе звеньев в молекулах, порядка 10—20, полимеризация обычно приводит к возникновению вязких жидкостей. Когда же степень полимеризации достигает нескольких сотен и более, полимеры превращаются в твердые тела или пластические массы, такие, например, как органические стекла и каучуки. Дальнейшее

## Примеры полимеров

Мономер	Формула мономера	Полимер	Формула звена молекулы полимера
Этилен Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Полиэтилен Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-\text{CH}_2-$
Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 
Изопрен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3$	Полиизопрен (природный и синтетический каучук СКИ)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_3$
Винилхлорид Метилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{COOCH}_3$	Поливинилхлорид Метилметакрилат	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ $\text{CH}_3$ $-\text{C}-\text{CH}-$
Тetraфторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $\text{COOCH}_3$

увеличение числа звеньев изменяет лишь количественную характеристику специфических свойств полимера.

Если в полимерах двойные связи отсутствуют, то они чрезвычайно стойки к химическим действиям других веществ. В частности, такими свойствами обладают полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и в особенности политетрафторэтилен (фторопласт), на который действуют только расплавленные щелочные металлы.

Большая часть полимеров обладает хорошими диэлектрическими свойствами — высоким удельным сопротивлением и малыми диэлектрическими потерями на высоких частотах, благодаря чему многие из них получили широкое применение в электронной технике в качестве изоляционных материалов (полистирол, поливинилхлорид и др.).

По своим механическим свойствам полимеры значительно различаются, при этом свойства одного и того же полимера часто зависят от технологии его получения. При обычных температурах по-

лимеры могут быть твердыми кристаллическими, аморфными стеклообразными или резиноподобными (эластичными).

При температурах выше 100°C механические свойства полимеров заметно ухудшаются, хотя многие из них обладают достаточно высокими эксплуатационными свойствами до температур 200°C и выше.

Возможность подбора полимеров с нужными химическими, электрическими, механическими и рядом других свойств обуславливает широкое их применение в самых различных областях лабораторного эксперимента, в электронной промышленности, машиностроении, текстильной промышленности, промышленности строительных материалов и т. д.

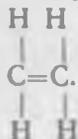
## § 99

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Некоторые из материалов, которые в настоящее время называются полимерами, известны издавна. Около ста лет назад были изучены характерные свойства натуральных полимерных материалов, таких, как бумага, шелк, хлопок, смолы и др. Возникновение современной промышленности пластических масс началось с использования натурального каучука для изготовления различных изделий и стало бурно развиваться с установления технологии получения ряда синтетических полимеров — каучуков, полиэтилена и др.

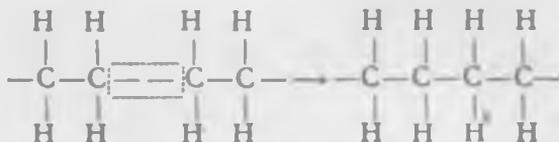
Основными методами получения синтетических полимеров являются полимеризация и поликонденсация.

Возьмем, к примеру, этилен, его структурная формула имеет вид



При определенных условиях, например под воздействием

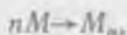
тепла, света, ионизирующего излучения или же химическим путем, двойную связь между атомами углерода удастся раскрыть (разорвать). Тогда две близлежащие молекулы, обладающие свободными связями, могут образовать более сложное соединение:



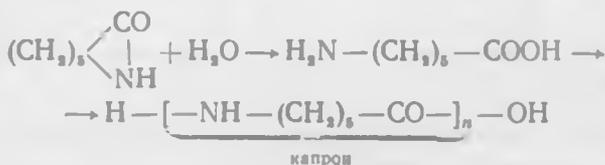
К полученному соединению может присоединиться еще одна молекула, молекулярная цепь при этом удлинится. Дальнейшее присо-

единение молекул со свободными связями приводит к образованию соединения с длинными цепными молекулами, в рассматриваемом случае — полиэтилена.

Полимеризация — это реакция соединения молекул мономера, приводящая к образованию полимерных цепей; общая схема такой реакции:



где  $M$  — молекула мономера,  $M_n$  — полимерная молекула,  $n$  — степень полимеризации. Полимеризацию можно осуществить только в том случае, если исходные низкомолекулярные соединения содержат двойные или тройные связи. Заметим, что реакция полимеризации происходит без выделения побочных продуктов. Степень полимеризации у полимеров может изменяться от нескольких единиц до 5000—10 000. Полимеры можно получать и из мономеров, не содержащих двойных связей. При этом используется реакция поликонденсации. В этом случае образование макромолекулы происходит в результате процесса, который сопровождается отщеплением от исходных молекул атомов или атомных группировок, способных к химическому взаимодействию. Возникающие при этом свободные химические связи обеспечивают соединение в макромолекулы. Реакция поликонденсации идет с выделением побочных продуктов, таких, как вода, аммиак и др. В качестве примера рассмотрим реакцию поликонденсации, используемую для получения капрона (найлона-6). Исходным продуктом здесь является  $\delta$ -капролактам, который подвергается термической обработке в присутствии воды:



Все синтетические и природные полимерные вещества представляют собой смесь молекул с различной степенью полимеризации. На образование полимерных молекул влияют случайные и часто неконтролируемые факторы. В результате в полимере всегда присутствуют молекулы различных длин и, следовательно, различных молекулярных масс. Зная молекулярную массу звена  $M$  и среднюю степень полимеризации  $\bar{n}$ , можно подсчитать среднюю молекулярную массу полимера:  $\bar{M} = M \cdot \bar{n}$ . Молекулярные массы полимеров являются величинами довольно внушительными. Например, молекулярная масса полиэтилена достигает значений 140 кг/моль, а капрона — 25 кг/моль.



Полимеры можно классифицировать и по однородности атомов, составляющих главные их цепи. Полимеры, основные цепи которых состоят из атомов углерода, называют карбоцепными; если в главной цепи присутствуют, кроме атомов углерода, еще и другие атомы, тогда полимер называют гетероцепным (например, капрон). Встречаются полимеры, вообще не содержащие в главной цепи атомов углерода. К такого рода полимерам можно отнести полисиланы, основная цепь которых состоит только из атомов кремния, их

формула имеет вид  $\left[ \begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ -\text{Si}- \\ | \\ \text{B} \end{array} \right]_n$ , здесь А и В являются боковыми

цепями.

Полимеры также классифицируют по их физическим свойствам, которые проявляются в эксплуатационных условиях (в интервале рабочих температур). Так, если полимеры в нужном интервале температур обнаруживают свойства эластического каучукообразного тела, то их называют каучуками (или эластомерами). Если в указанных условиях полимер аморфен и тверд, то его называют полимерным стеклом (или пластиком). Следует отметить, что при повышенных температурах, как правило, полимерные стекла размягчаются и переходят в каучукообразное состояние, в свою очередь каучуки при очень низких температурах переходят в стеклообразное состояние.

Некоторые полимеры могут быть в кристаллическом состоянии, при котором молекулярные цепи или их части располагаются в правильном трехмерном порядке.

Изменение свойств с увеличением степени полимеризации объясняется главным образом возрастанием межмолекулярных сил благодаря увеличению числа взаимодействующих между собой звеньев, принадлежащих разным полимерным молекулам. Между макромолекулами проявляется то же взаимодействие, что и между молекулами низкомолекулярных соединений: ван-дер-ваальсовское и дипольное (в случае полярных молекул). Способность того или иного полимера быть пластиком или эластомером определяется структурой молекулярных цепей и межмолекулярными взаимодействиями. Чем сильнее взаимодействие между цепями, тем более вероятно, что при комнатных температурах полимер будет стеклообразным. Как правило, все стеклообразные полимеры получают из полярных мономеров со значительным взаимодействием цепей.

Полную энергию, необходимую для удаления молекулы из агрегата, называют энергией когезии. Очевидно, энергия когезии достаточно точно определяет теплоту парообразования, приходящуюся на одну частицу, и является мерой взаимодействия одной молекулы системы со всеми остальными. В низкомолекулярных соединениях энергия когезии всегда меньше энергии химических внутримолекулярных связей. Именно поэтому низкомолекулярные жидкости лег-

ко превращаются в пар. В типичных полимерах молекулы взаимодействуют многими десятками своих звеньев, в результате их энергия когезии значительно превышает энергию химической связи между звеньями молекулярной цепи. Это объясняет тот факт, что полимер может находиться только в твердом и жидком состояниях. Твердый полимер нагреванием можно перевести в жидкое, так называемое вязкотекучее состояние, но нагреть его до кипения нельзя — раньше происходит термическая деструкция (разрушение) полимерных цепей.

## § 101

### ТРИ СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В НИХ

В общем случае твердым полимерам более свойственно аморфное строение (со спутанными и беспорядочно изогнутыми молекулами), чем кристаллическое (с упорядоченным расположением цепей молекул и их ответвлений). Некоторые полимеры могут быть получены аморфными, если они даже способны кристаллизоваться (при быстром охлаждении из расплавленного состояния); к ним относятся каучук, поливинилхлорид и др. Другие же, подобные полиэтилену и тетрафторэтилену, никогда не удавалось выделить в переохлажденном аморфном состоянии.

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут быть в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем (жидком) состояниях; при этом увеличение температуры вызывает их смену в указанной выше последовательности.

Как правило, модуль Юнга полимеров в стеклообразном состоянии составляет примерно  $10^9$  Па при относительном удлинении не выше 25%. Напомним, что у железа и стали упругие деформации составляют лишь доли процента, а модуль Юнга порядка  $10^{10}$  —  $10^{11}$  Па. Эластичность полимеров проявляется в огромных упругих деформациях при сравнительно малых усилиях. Так, у каучуков относительные деформации достигают 1000% при модулях упругости порядка  $10^6$  Па. В связи с этим различают два модуля упругости — обычный и высокоэластический (на несколько порядков меньший).

Особенности механических свойств полимеров находятся в тесной связи с тепловым движением в них и с гибкостью их цепных молекул (последние отсутствуют в любых низкомолекулярных соединениях). Гибкость цепи полимера обусловлена внутренним вращением отдельных частей макромолекулы полимера относительно друг друга. Это легко понять из рассмотрения модели молекулы этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  — органического соединения, состоящего из двух метильных групп  $\text{CH}_3$  (рис. 10.1). Каждая из этих групп имеет возможность вра-

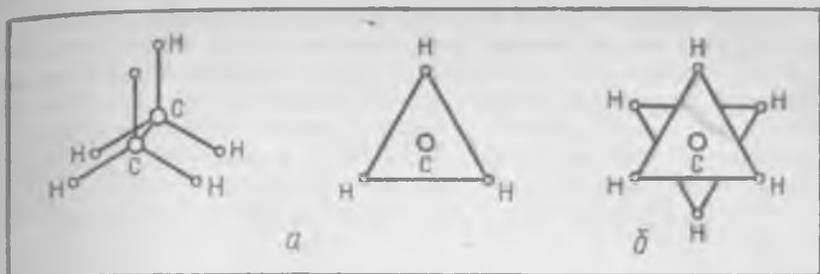


Рис. 10.1.

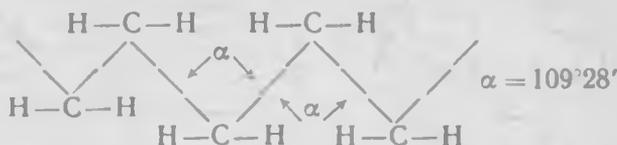
щаться вокруг направления связи  $\text{C}-\text{C}$ , которая их соединяет. Такое вращение одной части молекулы относительно другой получило название внутреннего вращения. Если вращение группы происходит без изменения энергии, то его считают свободным. Внутреннее вращение в этане нельзя считать свободным вследствие взаимодействия между химически не связанными друг с другом атомами водорода. Каждому расположению атомов водорода (под действием теплового движения групп  $\text{CH}_3$ ) здесь соответствует определенная величина потенциальной энергии. Потенциальная энергия является функцией угла поворота метильных групп.

В положении *a* (рис. 10.1) потенциальная энергия максимальна, так как атомы водорода расположены точно друг против друга на наименьшем расстоянии. В положении *б* потенциальная энергия молекулы этана минимальна, атомы водорода смещены на самое большое расстояние друг от друга. Энергия, необходимая для перехода молекулы от положения с минимальной энергией до положения с максимальной энергией называется потенциальным барьером вращения.

Высота потенциальных барьеров для поворотных движений звеньев полимерных молекул значительна и обычно намного больше  $kT$ . В результате отдельные их звенья могут совершать только поворотные (крутильные) колебания около их ковалентных связей. Кроме этих колебаний, каждое звено молекулы как целое совершает так называемые деформационные колебания с двумя степенями свободы в плоскости, нормальной к оси молекулы. Конечно, будут и колебания атомов относительно центров масс звеньев, но последние можно опустить при описании некоторых общих свойств полимеров.

Цепь считается предельно гибкой, если ее звенья могут занимать в пространстве самые произвольные положения. Формы пространственного расположения макромолекул полимера называются конформациями. Конформационные превращения макромолекул происходят без разрыва химических связей, в противном случае говорят, что макромолекула изменила свою конфигурацию. Предельно гибкая цепь имеет бесконечное множество конформаций.

В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы (углы, образованные направлениями валентных связей между атомами углерода) фиксированы и имеют вполне определенную величину. Например, для полиэтилена:



Это накладывает ограничение на поведение соседних звеньев, т.е. положение каждого звена зависит от расположения предыдущего звена. Значит, реальная полимерная цепь будет принимать меньшее число конформаций по сравнению с предельно гибкой. Однако при очень большой длине цепи связь между достаточно удаленными друг от друга звеньями как бы отсутствует вследствие наложения движений промежуточных звеньев. Такие участки макромолекул называются сегментами. Длиной сегмента цепи характеризуют ее гибкость. Гибкоцепные полимеры состоят из сравнительно небольших сегментов, содержащих 10—20 звеньев. Чем больше число звеньев содержит сегмент цепи, тем более жесткой является сама цепь.

Гибкоцепные молекулы состоят из большого числа подвижных сегментов и потому могут принимать всевозможные конформации. Их форма может быть линейной, изогнутой или клубкообразной (рис. 10.2, а, б, в).

Рассмотрим полимерную молекулу, способную свободно осуществлять тепловое движение. Такая свобода цепным молекулам представляется в слабом растворе полимера в низкомолекулярном растворителе. При свободном тепловом движении гибкоцепных молекул возможны самые разнообразные изгибы и повороты ее сегментов. Положение центра масс такой молекулы с течением времени меняется, и ее движение в пространстве подобно движению броуновских частиц, в деталях же оно напоминает перемещение гусеницы: макромолекула перемещается не одновременно всей своей массой, а частями, сегментами.

Вязкотекучее состояние полимера характеризуется наличием достаточно большого свободного объема, позволяющего реализовать не только движение сегментов молекул, но и поступательное перемещение самих молекул. (Текучесть возможна только в среде с относительным скольжением молекул.) При этом тепловое движение образно уподобляется перемещениям гусениц внутри образованного ими клубка. В таких условиях перемещение отдельных гусениц стеснено, тем не менее каждая из них находит энергию и пространство для перемещений относительно других.

При понижении температуры объем полимера, а следовательно, и его свободный объем уменьшается. При некоторой температуре свободный объем может стать настолько малым, что позволит межмо-

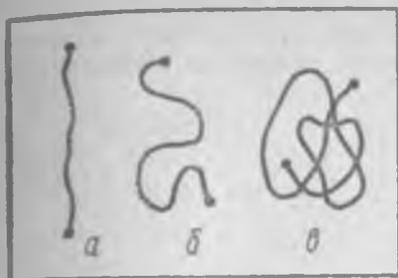


Рис. 10.2.

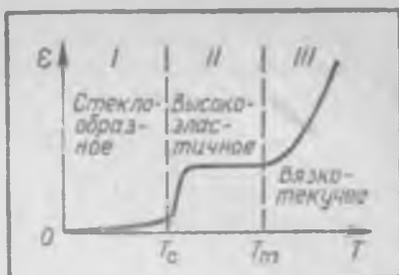


Рис. 10.3.

лекулярным силам «заморозить» трансляционные перемещения молекул при сохранении некоторой свободы движения их сегментов. Таков характер теплового движения цепных молекул в высокоэластическом состоянии.

При более значительных понижениях температуры энергия деформационных колебаний звеньев полимерной молекулы становится меньше потенциальных барьеров, созданных межмолекулярным взаимодействием. В результате средние положения центров масс звеньев молекул окажутся фиксированными при сохранении их деформационных и крутильных колебаний, движения же сегментов молекул при этом будут «заморожены». Тепловое движение этого типа свойственно как аморфному стеклообразному состоянию, так и кристаллическому. Разница заключается в том, что при переходе из высокоэластического состояния в стеклообразное происходит «замораживание» движения сегментов в довольно значительном интервале температур (звенья молекул в силу неупорядоченного их расположения попадают в разные по глубинам потенциальные ямы), переход же высокоэластическое состояние — кристалл происходит в узком интервале температур.

Изменения состояния аморфного полимера в зависимости от температуры прослеживаются по изменениям его физических свойств, в частности деформации. Если взять полимерный образец в виде стержня и подвергнуть его растяжению неизменной силой, то относительная деформация  $\epsilon = \Delta l / l$  оказывается зависящей от температуры. Вид кривой  $\epsilon = f(T)$  представлен на рисунке 10.3 (график называется термомеханической кривой). Зависимость  $\epsilon = f(T)$  от 0 до  $T_c$  характеризуется небольшими обратимыми деформациями (область стеклообразного состояния полимера). Выше температуры  $T_c$  (температуры стеклования) возникает высокоэластическое состояние, сохраняющееся до температуры текучести  $T_t$ . Дальнейшее нагревание вызывает переход вещества в вязкотекучее состояние (жидкое). При очень высоких температурах наступает деструкция полимеров.

Температура стеклования является одной из наиболее важных характеристик аморфных полимеров; значения этой величины для некоторых полимеров приведены в таблице XXVII.

Температура стеклования некоторых полимеров

Полимеры	$t, ^\circ\text{C}$	Полимеры	$t, ^\circ\text{C}$
Силиконовый каучук	-123	Поливинилхлорид	80
Натуральный каучук	-72	Полистирол	90
Поливинилацетат	29	Полиметилметакрилат	105

Точки стеклования большинства пластиков лежат в интервале от  $-80$  до  $+140^\circ\text{C}$ . Температура стеклования может быть повышена путем вулканизации — процесса установления химических связей между соседними молекулами, что приводит к ограничению их относительных перемещений.

При течении полимеров происходит последовательное перемещение отдельных сегментов молекулярных цепей. По мере течения молекулы постепенно распрямляются вдоль линий тока, в результате в потоке усиливается межмолекулярное взаимодействие. Полимер становится более жестким и переходит из вязкотекучего в стеклообразное состояние без изменения температуры. Это явление называют механическим стеклованием. В результате механического стеклования из жидких полимеров легко получают нити и волокна в изотермических условиях прядения. Из расплавов же низкомолекулярных соединений нити можно получать только путем охлаждения вытягиваемых волокон.

## § 102

### ЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, называют эластомерами.

В ненагруженном эластомере в силу теплового движения звеньев и сегментов молекулы изгибаются, переплетаются между собой и образуют во многих местах глобулярные пакки — свитые в клубки группы молекул или их частей.

При растяжении эластичного образца звенья и сегменты его цепей поворачиваются так, что происходит частичное распрямление изогнутых и свернутых в клубки молекул. После снятия нагрузки вследствие теплового движения осуществляется примерно обратная последовательность перемещений частей молекул, в результате полимерные цепи в известной мере возвращаются в исходное неупорядоченное состояние.

Упругость эластомеров имеет чисто кинетическую природу: она обусловлена не межмолекулярными силами, а тепловым движением.

При растяжении каучука объем его не меняется, растяжение же обычных твердых тел сопровождается увеличением объема. Соответственно деформация последних связана с изменением расстояний между молекулами и, следовательно, с проявлением действия межмолекулярных сил. При растяжении же эластомеров средние расстояния между молекулами не меняются, при этом деформация будет деформацией формы, а не объема. Очевидно, что сокращение длины эластомера (после снятия нагрузки) является результатом скручивания молекул, вызываемого тепловым их движением. В этом отношении эластомеры несколько напоминают газы. Как и в газах, в таких образцах модуль упругости с повышением температуры несколько увеличивается, в то время как в обычных телах он уменьшается.

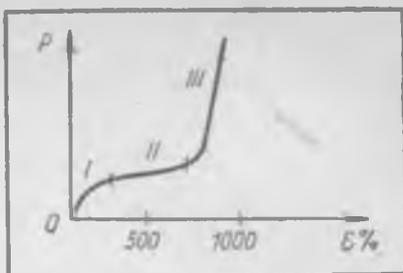


Рис. 10.4.

Следует заметить, что при всестороннем сжатии или растяжении каучук ведет себя как обычное твердое тело с модулем изотермического сжатия порядка  $10^{10}$  Па. В этом случае изменяются расстояния между частицами и, следовательно, проявляется действие межмолекулярных сил.

При растяжении типичного эластомера (рис. 10.4) в области очень больших удлинений (область I, где  $\epsilon \sim 100-200\%$ )  $p = E\epsilon$ , где  $E$  — модуль высокой эластичности. При удлинении на  $200-700\%$  (область II) наклон кривой  $p = f(\epsilon)$  уменьшается. При дальнейшем удлинении (область III) наклон кривой резко возрастает.

Рассмотрим термодинамику высокоэластичности. Пусть внешние силы совершают над образцом эластомера работу  $dA$ . В соответствии с первым и вторым началами термодинамики можно записать:

$$dA = dU - TdS. \quad (102.1)$$

Если сила растяжения образца  $f$ , то

$$dA = fdl. \quad (102.2)$$

Согласно записанным выражениям при постоянной температуре

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (102.3)$$

При изотермической деформации идеального эластомера внутренней энергии не меняется (не изменяются средние расстояния между цепями):  $\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = 0$ . Соответственно

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (102.4)$$

Таким образом, при растяжении эластомера упругие силы имеют энтропийную природу (растяжение каучуков характеризуется упорядочением макромолекул и, следовательно, уменьшением энтропии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0.$$

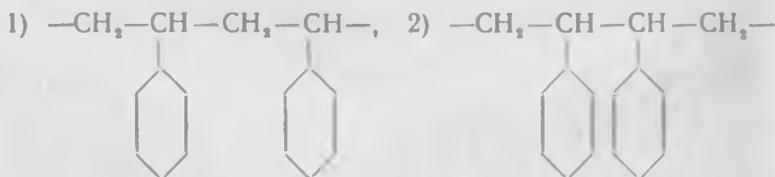
## § 103

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Кристаллизация полимера является высшей формой упорядочения расположения молекул. Некоторые упорядоченные структуры можно наблюдать и в аморфном образце, например пачки молекул, но образование последних не всегда является кристаллизацией, так как при этом расположение боковых групп цепей может остаться неупорядоченным. Максимальная плотность упаковки, характерная для кристаллической структуры, достигается определенной ориентацией не только молекулярных цепей, но и их ответвлений (в результате поворотов сегментов). В этом состоит особенность кристаллизации полимеров.

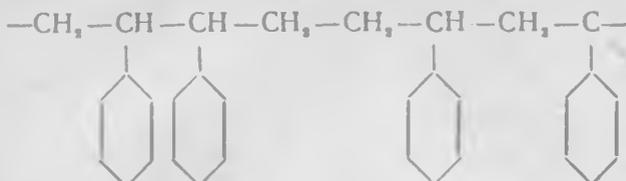
Кристаллические полимеры, подобно любым другим кристаллам, характеризуются трехмерной упорядоченностью — периодической повторяемостью распределения атомов и их групп в трех измерениях. Однако не все высокомолекулярные вещества способны кристаллизоваться; необходимым условием их кристаллизации является регулярность строения молекул.

Поясним это условие на примере молекул полистирола. При получении полистирола полимеризацией возможно двоякое присоединение мономеров стирола друг к другу:



Если вся цепь макромолекулы построена по одной какой-либо схеме, то полимер является регулярным. При реакции полимеризации возможно образование молекул с сочетанием различных схем присоединения мономеров. Полимеры с такими молекулами называются нерегулярными.

Так, например, одна из возможных схем строения молекул нерегулярного полистирола может быть такой:



В нерегулярном полимере невозможна упаковка молекул с определенной периодичностью для всех групп атомов, и поэтому они не кристаллизуются.

Для кристаллизации полимеров, очевидно, необходима известная свобода теплового движения молекул и их частей (сегментов), которая позволяла бы им осуществлять смещения и повороты для построения кристаллических структур. Такая свобода теплового движения возможна только в высокоэластическом состоянии, именно поэтому кристаллизация полимеров происходит при температурах, лежащих выше температур их стеклования. Появление в полимере кристаллической структуры сопровождается заметным изменением механических свойств, в частности у полимера исчезает высокоэластичность.

Кристаллические полимеры образуются в виде поликристаллических агрегатов. Начальная стадия кристаллизации в большинстве полимеров связана с появлением кристаллических пачек цепных молекул, которые при их дальнейшем развитии в зависимости от условий складываются в ленты, пластины или так называемые сферолитические образования. При образовании сферолитов пачки молекул растут из общего центра, как это схематически показано на рисунке 10.5.

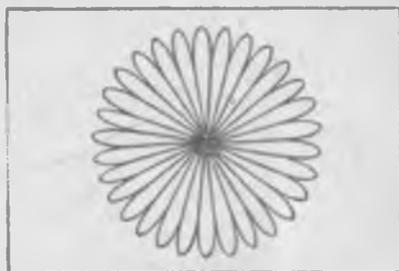


Рис. 10.5.

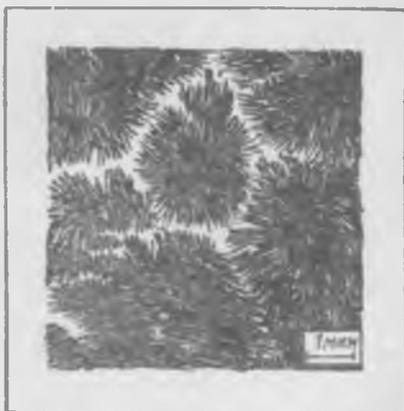


Рис. 10.6.



Рис. 10.7.



Рис. 10.8.

В кристаллических полимерах сферолитные структуры встречаются довольно часто. Типичная картина сферолитов, наблюдаемая с помощью электронного микроскопа в полиэтилене, представлена на рисунке 10.6. Размеры сферолитов могут быть от нескольких микрометров до одного миллиметра.

Возникновение сферолитов вызывает помутнение образца. Для предупреждения таких в ряде случаев нежелательных явлений процесс кристаллизации совмещают с вытягиванием полимерного материала, в результате образующиеся кристаллические пачки цепных молекул ориентируются преимущественно вдоль направления механических напряжений (рис. 10.7) и полученный в форме тонких лент и волокон материал характеризуется высокой прозрачностью.

Структура поликристаллического полимера в сильной степени зависит от скорости роста кристаллов и от насыщенности образца центрами кристаллизации и в общем случае характеризуется распределением кристаллических областей в массе аморфного полимера. При этом одна и та же молекула может часто проходить через несколько кристаллических и аморфных областей, как это схематически показано на рисунках 10.7 и 10.8. Такая взаимосвязь областей обуславливает значительную прочность полимерных образцов.

Кристаллические полимеры характеризуются долями закристаллизовавшегося материала, размерами, формой и ориентацией кристаллов, а также температурой плавления  $T_{пл}$ , выше которой исчезают все кристаллические области. Низкомолекулярным кристаллам присуща определенная температура плавления. Плавление же полимерных кристаллов обычно происходит в интервале температур, составляющем 3—4°C. Это объясняется тем, что в полимерных кристаллах имеется довольно заметное отклонение от строго пространственного распределения звеньев молекул как на границах кристаллитов, так и внутри них.

## § 104

### ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наиболее бурный скачок в развитии промышленности синтетических материалов произошел в 50-е годы нашего столетия. Этот период характеризуется внедрением полимеров во все отрасли науки, техники и в сферу обслуживания. Значимость синтетических материалов характеризуется количественно тем, что в 1970 г. их производство во всем мире достигло 30 млн. т. В ближайшие годы их средний годовой прирост составит примерно 16% при дальнейшем росте ассортиментов бытовой и промышленной синтетики.

В начальный период развития промышленности синтетических материалов подчеркивалась роль полимеров как заменителей традиционных материалов: металлов, дерева, природного каучука, кожи, хлопка и др. Действительно, отдельные полимеры по своим свойствам оказались уникальными. Так, политетрафторэтилен не находит себе равных по химической стойкости среди других ранее известных материалов. О механических свойствах другого полимера — полиамида — свидетельствует следующий промышленный эксперимент. Изготовленные из него гребные винты, валы, крупнокалиберные шестерни и другие изделия оказались лучше аналогичных изделий из металла; полиамид, приготовленный по специальной технологии, почти не изнашивается, хорошо переносит тепловые нагрузки.

Практика последних лет показала, что синтетические материалы следует рассматривать в первую очередь не как заменители естественного сырья, а как продукты, которые должны использоваться в гармоническом единстве со всеми другими сырьевыми ресурсами, что повышает эффективность применения традиционных материалов и оберегает их запасы от чрезмерного истощения. Действительно, если использование полимеров сократит потребление древесины и кожи, то это поможет сохранить флору и фауну Земли на благо всего человечества.

В последние годы синтетические материалы стали все больше применяться в комбинации с другими материалами, особенно в комбинации с древесиной, бумагой, тканью, железом и сталью, а также с цветными металлами и стеклом.

Использование низкосортной древесины для производства высококачественного строительного и отделочного материала стало возможным благодаря применению синтетических связующих веществ, что позволяет форсировать производство мебели из синтетики. Предполагается, что через 10 лет 80% всей мебели будет производиться на основе использования пластических материалов.

Синтетические материалы способствуют развитию бумажной промышленности. Пока что к бумажной массе добавляют полимеры, которые улучшают качество бумаги, и в первую очередь ее влагостойкость. Но в настоящее время не без успеха ведутся поиски получения бумаги из высокомолекулярных продуктов нефти.

Известно, что коррозия металлов наносит большой ущерб народному хозяйству, но теперь многие изделия покрывают тонкими синтетическими пленками различных окрасок, предохраняющими металл от коррозии. Более того, путем специальной обработки стали с синтетическим покрытием удастся повысить ее прочность в несколько раз. Особо прочными являются так называемые комбинационные материалы, например металлы, армированные тонкими нитями полимеров.

В строительной технике применяют очень многие полимерные материалы. В дополнение к ним в последнее время разработаны строительные плиты на основе использования металла и пенопласта. Такие плиты состоят из пенопласта, покрытого с двух сторон стальными листами толщиной не более 1 мм, они легкие, прочные и обладают высокими звуко- и термозоляционными свойствами.

Масштабы применения синтетических материалов в строительной технике характеризует тот факт, что уже проводились международные выставки домов, изготовленных только из различного рода пластиков.

Ткани, трикотаж и другие изделия текстильной промышленности теперь стали комбинировать с синтетикой. В этом плане следует отметить метод «дублирования ткани». Ткань или трикотаж на хлопчатобумажной основе «дублируется» пенным полихлорвинилом, в результате образуется поверхность, похожая на кожу. Такой материал широко применяется в производстве одежды и кожгалантереи.

В ракетной технике в качестве конструкционных материалов применяются главным образом металлы, тем не менее немаловажную роль и в этой области техники играют различного рода пластики, значение которых неизменно возрастает. Остановимся на одном чрезвычайно важном использовании пластика в конструкции ракет. При движении в атмосфере ракет со сверхзвуковыми скоростями происходит их интенсивный аэродинамический нагрев, который может вызвать оплавление любой части ракеты и нанести ей заметные повреждения. Для тепловой защиты ракеты ее носовую часть покрывают слоем специально подобранного пластика, обладающего малой теплопроводностью и рядом других необходимых физико-химических свойств. При взаимодействии с высокотемпературным газовым потоком защитное покрытие частично оплавляется, разрушается и испаряется, на что расходуется значительная часть тепловой энергии, в результате тепловое воздействие на металлический корпус значительно ослабляется.

Прежде уровень технического развития той или иной страны определялся по выплавке стали и железа. С развитием промышлен-

ности синтетических материалов потребность в металлах не уменьшается и их производство непрерывно возрастает. В то же время значимость полимерных материалов стала настолько велика, что уже уровень технического развития государств определяется не только объемом производства и потребления металлов, но и объемом получения полимерных материалов, их ассортиментом и направлениями использования.

## Глава

# XI

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕКУЧИХ СРЕД И РАКЕТНОЙ ТЕХНИКИ

Подлинным триумфом науки и ракетной техники в освоении космоса явился запуск 4 октября 1957 г. первого в мире искусственного спутника Земли, просуществовавшего 92 суток и совершившего 1400 оборотов вокруг Земли. 12 апреля 1961 г. весь мир был потрясен сообщением о том, что человек облетел Землю на высоте 180 км. Этим человеком был Юрий Алексеевич Гагарин — первый в мире космонавт. Так началась новая эра в освоении космоса — эра космических полетов человека. Ракета — пока единственный аппарат для космических полетов. Она движется за счет сил отдачи, возникающих при вытекании с огромной скоростью из сопла ракетного двигателя продуктов сгорания топлива.

Движение ракеты представляет собой движение тела с переменной массой, так как при работе ракетного двигателя продукты сгорания топлива рассеиваются в окружающем пространстве. Основы теории движения тел переменной массы были заложены на рубеже XX в. И. В. Мещерским и К. Э. Циолковским. Анализ работы ракетных двигателей производится на основе термодинамики газовых потоков.

### § 105

#### РАБОТА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ В ТЕКУЧИХ СРЕДАХ

Для термодинамического описания потоков газов и жидкостей систему разбивают на элементарные объемы (физические точки), которым еще можно приписать такие параметры, как давление и температура. В общем случае в потоке давление  $p$ , температура  $T$ , плотность  $\rho$ , скорость  $v$  направленного движения являются функциями координат и времени:

$$p=p(x, y, z, t); \quad T=T(x, y, z, t); \quad \rho=\rho(x, y, z, t); \quad v=v(x, y, z, t).$$

При этом в каждый момент времени с точностью до бесконечно малых величин термодинамические параметры вне и внутри фиксированного элементарного объема будут одинаковыми. Поэтому при быстрых изменениях параметров любой из таких объемов испытывает изменения, подобные равновесным, которые, однако, не являются обратимыми, так как через них реализуется общий необратимый процесс течения среды.

Рассмотрим течение, при котором давление в текучей среде является функцией координаты  $x$ :  $p = p(x)$ . Тогда градиент давления  $\frac{dp}{dx}$  определит разность давлений, приложенную к единице объема, взятой в форме куба с двумя гранями, нормальными к оси  $x$ . Сила давления, действующая на единицу объема, равна  $-\frac{dp}{dx}$  (сила направлена в сторону убыли давления). Соответственно сила, действующая на элементарный объем величиной  $V$ , определится выражением

$$f = -V \frac{dp}{dx}. \quad (105.1)$$

Заметим, что ниже везде под  $V$ , если не будет специально оговорено, следует понимать элементарные объемы, размеры которых для газов определяются длиной свободного пробега.

Пусть под воздействием силы (105.1) элементарный объем перемещается на расстояние  $dx$ , тогда элементарная работа его перемещения определится произведением  $dA = f dx$  и окажется равной

$$dA = -V dp. \quad (105.2)$$

Соответственно для конечных перемещений из положения 1 в положение 2

$$A_{1,2} = - \int_1^2 V dp = \int_2^1 V dp. \quad (105.3)$$

Графическое изображение работы перемещения  $A_{1,2}$  площадью (заштрихована на рис. 11.1, а) отличается от изображения работы расширения  $A = \int p dV$  (рис. 11.1, б).

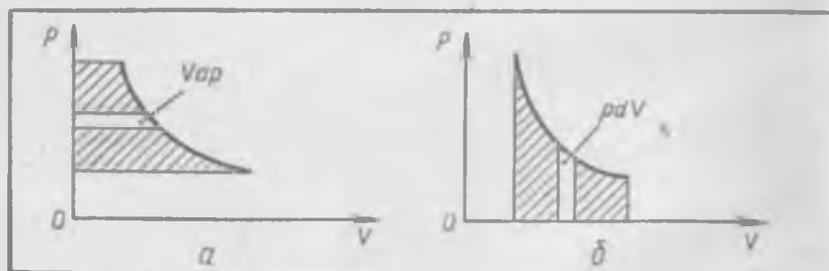


Рис. 11.1.

Согласно (105.3) для несжимаемой среды

$$A = -V(p_2 - p_1) = V(p_1 - p_2), \quad (105.4)$$

т. е. давление  $p$  можно рассматривать как плотность потенциальной энергии в поле давления: *работа перемещения единицы объема определяется убылью давления.*

Величиной (105.2) характеризуется работа внешних сил; если эту работу отнести к действию внутренних сил, уравнивающих внешнее давление, то работа перемещения запишется со знаком, обратным знаку (105.2):

$$dA = Vdp. \quad (105.5)$$

## § 106

### ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ПОТОКОВ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ<sup>1</sup>

Первое начало термодинамики, которое записывалось в виде уравнения

$$dQ = dU + pdV, \quad (106.1)$$

применимо для объектов, находящихся в относительном покое. Систему отсчета всегда можно выбрать так, чтобы фиксированный объем текущей среды находился в покое. В такой специально подобранной системе координат изменения состояния элементарного объема термодинамически описываются уравнением (106.1). Для движущихся объемов уравнение (106.1), оставаясь справедливым, уже не будет отражать всех сторон передачи и превращения энергии. Для более полного описания изменений в текущих средах следует учесть ряд обстоятельств, которые рассмотрены ниже.

Пусть течение среды происходит во внешних силовых полях с потенциалом  $\psi = \psi(x, y, z)$ , рассчитанным на единицу массы. Тогда при движении элементарного объема с массой  $m = \rho V$  следует учесть изменение внутренней энергии  $U$ , энергии движения  $\frac{mv^2}{2}$  и потенциальной энергии  $m\psi$ :

$$U + \frac{mv^2}{2} + m\psi. \quad (106.2)$$

Изменение этой суммы происходит как вследствие макроскопических, так и микроскопических способов передачи энергии. В сво-

<sup>1</sup> Этот вопрос более подробно рассматривается в работе автора «Термодинамический подход к решению гидродинамических задач. Применение ультразвуки к исследованию вещества». «Учен. зап. Моск. обл. ин-та им. Н. К. Крупской», 1971, вып. 25.

бодном потоке макроскопический обмен энергии между элементарными объемами происходит вследствие работы перемещения и работы расширения:

$$Vdp + pdV = dpV. \quad (106.3)$$

Микроскопическая передача энергии в общем случае в потоке определяется также двумя составляющими:

$$dQ + da, \quad (106.4)$$

первая из которых определяет количество передаваемой теплоты, вторая  $da$  характеризует микрофизические процессы передачи и превращения энергии, отличные от тех процессов, которые определяются величиной  $dQ$ . В частности,  $da$  может быть обусловлено вязкостью среды. Величину  $da$  назовем субтеплотой, этим названием подчеркивается сходство слагаемых (106.4) как характеристик микрофизических процессов передачи и превращения энергии.

Из изложенного следует, что *теплота и субтеплота в движущихся системах расходуются на изменение внутренней энергии, кинетической и потенциальной энергии, а также на совершение работ расширения и перемещения:*

$$dQ + da = d\left(U + \frac{mv^2}{2} + m\psi\right) + dpV. \quad (106.5)$$

Это уравнение перепишем так, чтобы справа стоял полный дифференциал функции состояния элементарного объема системы:

$$dQ + da = d\left(U + pV + \frac{mv^2}{2} + m\psi\right). \quad (106.6)$$

Выражение (106.6) представляет собой запись закона сохранения энергии для элемента объема текучих сред. Величина

$$\Phi = U + pV + \frac{mv^2}{2} + m\psi, \quad (106.7)$$

входящая в правую часть (106.6), — обобщенная энергия элементарного объема. Составляющая энергии  $pV$  имеет смысл потенциальной энергии: ее дифференциал связан как с работой расширения, так и с работой перемещения.

С введением энтальпии  $H = U + pV$  (106.7) переприводится так:

$$\Phi = H + \frac{mv^2}{2} + m\psi. \quad (106.8)$$

Для идеального газа  $H = \frac{m}{\mu} C_p T$  ( $C_p$  — мольная теплоемкость при постоянном давлении):

$$\Phi = \frac{m}{\mu} C_p T + \frac{mv^2}{2} + m\psi. \quad (106.9)$$

Соотношение (106.6) в соответствии с (106.1) распадается на два уравнения:

$$\begin{aligned} \text{а) } dQ &= dU + p dV, \\ \text{б) } da &= V dp + m d\psi + d \frac{mv^2}{2}. \end{aligned} \quad (106.10)$$

Таким образом, при течении сред происходят процессы двух типов — тепловые и субтепловые. Эти две стороны процесса течения аналитически объединены тем, что изменение потенциальной функции  $pV$  влияет на них обеих. При неустановившемся изолированном потоке среды в отдельных элементарных объемах изменения энтропии  $dS = \frac{dQ}{T}$  могут быть как положительными, так и отрицательными; во всем же потоке энтропия с течением времени всегда увеличивается.

## § 107

### ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ТЕЧЕНИЯ СРЕД

Запишем уравнение (106.10, б) для движения среды в поле силы тяжести  $\psi = gh$ :

$$da = V dp + mg dh + d \frac{mv^2}{2}. \quad (107.1)$$

Пусть среда несжимаема:  $V = \text{const}$ , тогда

$$da = d \left( Vp + mgh + \frac{mv^2}{2} \right)_V. \quad (107.2)$$

Если при этом  $da = 0$  (среда идеальная, вязкость отсутствует), то

$$pV + mgh + \frac{mv^2}{2} = \text{const},$$

или

$$p + \rho gh + \frac{\rho v^2}{2} = \text{const}. \quad (107.3)$$

Полученное уравнение (уравнение Бернулли) характеризует течение несжимаемой идеальной жидкости: при движении такой среды сумма потенциальной энергии в поле давления ( $p$ ), в поле тяготения и кинетической энергии сохраняется. В рассмотренном примере механическая сторона процесса течения оказалась независимой от тепловой благодаря неизменной плотности среды.

Вернемся к общему уравнению (107.1). В установившемся потоке перемещение элементарных объемов реальной среды всегда

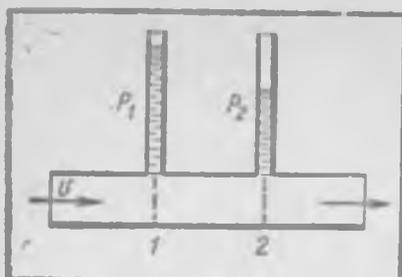


Рис. 11.2.

Рассмотрим течение несжимаемой вязкой жидкости по горизонтальной трубе ( $dh=0$ ,  $V=\text{const}$ ). Движение элементарных объемов по трубкам тока в этом случае согласно (107.1) описывается уравнением

$$\Delta a = V\Delta p + \Delta \frac{mv^2}{2}.$$

Если сечение трубы неизменное, то  $v=\text{const}$ , и поэтому для перехода элементарного объема из положения 1 в положение 2 (рис. 11.2) можно записать:

$$-\frac{\Delta a}{V} = p_1 - p_2. \quad (107.4)$$

Так как  $\Delta a < 0$ , то  $p_1 > p_2$ . При движении вязкой жидкости по горизонтальной трубе давление падает, при этом согласно (107.4) убыль давления определяет работу вязких сил при прохождении единицей объема соответствующего участка трубы.

Умножая (107.4) на  $Fv_{cp}t$  ( $F$  — площадь сечения трубы,  $v_{cp}$  — средняя скорость истечения жидкости,  $t$  — время течения), получим потерю механической энергии при прохождении через участок трубы 1—2 объема жидкости  $Fv_{cp}t$ :

$$A = (p_1 - p_2) Fv_{cp}t, \quad (107.5)$$

которая является мерой работы сил внутреннего трения.

Запишем закон сохранения энергии для потока газа или жидкости (106.6) с учетом, что  $\psi = gh$ :

$$da + dQ = d \left( U + pV + \frac{mv^2}{2} + mgh \right). \quad (107.6)$$

Рассмотрим случай стационарного течения, при котором обобщенная энергия сохраняется (изоэнергетическое течение). При таком течении согласно (107.6) тепловой эффект компенсируется субтепловым эффектом:

$$\begin{aligned} \text{а) } da + dQ &= 0, \\ \text{б) } U + pV + \frac{mv^2}{2} + mgh &= \text{const}. \end{aligned} \quad (107.7)$$

Так как  $da < 0$ , то  $dQ = TdS > 0$  (изоэнергетическое течение сопровождается увеличением энтропии системы): в потоке часть механической энергии превращается во внутреннюю, что и порождает увеличение энтропии.

Изоэнергетическое течение — это течение среды в условиях ее изоляции. Если, например, стенки трубы можно считать адиабатическими, то течение будет изоэнергетическим. В изоэнергетическом потоке теплопроводность компенсируется вязкостью, энергия сохраняется, но при этом происходит ее перераспределение между составляющими. Таким образом, наложение условия постоянства энергии не исключает проявлений в потоке вязкости и теплопроводности.

Рассмотрим изоэнергетическое течение идеальной среды (среды без вязкости,  $da = 0$ ), тогда согласно (107.7)  $dQ = 0$ . Это значит, что изоэнергетическое течение безвязкостной среды — адиабатическое течение. Оно описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{а) } da &= 0, \quad dQ = 0, \\ \text{б) } U^n + pV + \frac{mv^2}{2} + mgh &= \text{const.} \end{aligned} \quad (107.8)$$

Для движения идеального газа без учета внутреннего трения и изменения потенциальной энергии в поле внешних сил в соответствии с (107.8) и (106.9) можно записать:

$$\begin{aligned} \text{а) } dQ &= 0, \quad da = 0, \\ \text{б) } \frac{1}{\mu} C_p T + \frac{v^2}{2} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (107.9)$$

Для адиабатического течения идеального газа будут справедливыми уравнения Пуассона (§ 21):

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{T_2}{T_1} &= \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \\ \text{б) } \frac{\rho_2}{\rho_1} &= \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}}. \end{aligned} \quad (107.10)$$

Последнее уравнение легко получить из (21.6).

## § 108

### ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ ИЗ СОПЕЛ. КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ

Сопло — это канал переменного сечения, в котором происходит ускорение газа или жидкости. Заставив газ протекать под действием достаточно большого перепада давлений сначала через суживающееся, а затем через расширяющееся сопло, можно осуществить

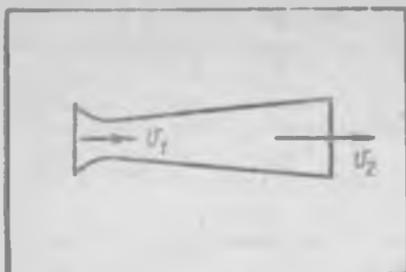


Рис. 11.3.

паровых и газовых турбинах и в реактивных двигателях. Схема профиля сверхзвукового сопла Лаваля изображена на рисунке 11.3.

Начальная суживающаяся часть сопла является короткой по сравнению с последующей более удлиненной расширяющейся частью. Именно поэтому прохождение газа через первую часть сопла можно принять адиабатическим (безвязкостным).

При установившемся течении масса среды, протекающая через любое поперечное сечение трубы  $F$  в 1 с (секундный расход среды), будет одной и той же:  $\rho v F = \text{const}$  (уравнение неразрывности потока). Площадь сечения сопла есть функция расстояния  $F = F(x)$ , соответственно уравнение неразрывности можно записать в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dv}{v} + \frac{dF}{F} = 0. \quad (108.1)$$

Приняв течение газа адиабатическим (безвязкостным), из (106.10) при  $da=0$  и  $d\psi=0$  получим:  $Vdp + mv dv = 0$ . Это уравнение совместно с уравнением Пуассона  $Vdp = -\gamma p dV$  и уравнением состояния  $p = \frac{mRT}{\mu V}$  приводит к уравнению

$$v dv - \gamma \frac{RT}{\mu} \frac{dV}{V} = 0. \quad (108.2)$$

При замене  $\frac{d\rho}{\rho}$  на  $-\frac{dV}{V}$  из (108.1) и (108.2) следует:

$$\frac{1}{v} \left( \frac{v^2}{a_0^2} - 1 \right) \frac{dv}{dx} = \frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dx}, \quad (108.3)$$

где

$$a_0 = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}} \quad (108.4)$$

— скорость звука в данном сечении канала (местная скорость звука).

В суживающемся канале  $\frac{dF}{dx} < 0$ , вследствие чего правая часть (108.3) отрицательная. При этом если на входе сопла  $v < a_0$ , то

течение с непрерывно возрастающей скоростью и достигнуть на выходе из сопла скорости истечения, превышающей скорость звука. Сопло, состоящее из комбинации суживающихся и расширяющихся насадок, называют по имени его изобретателя соплом Лаваля.

Сопла Лаваля широко используются для получения сверхзвуковых потоков газов и паров в

$\frac{dv}{dx} > 0$ . Таким образом, если на входе сопла скорость течения газа меньше местной скорости звука, то скорость течения в суживающейся части канала возрастает. Из (108.3) также следует, что в суживающемся сопле невозможно перейти через значение скорости течения, равной местной скорости звука. Действительно, при  $v \rightarrow a_0$  и  $\frac{dF}{dx} < 0$  согласно (108.3)  $\frac{dv}{dx} \rightarrow \infty$ , что не имеет физического смысла.

Для наиболее узкой части сопла (критического сечения)  $\frac{dF}{dx} = 0$  и левая часть (108.3) обращается в нуль:

$$\left(\frac{v^2}{a_0^2} - 1\right) \frac{dv}{dx} = 0. \quad (108.5)$$

При значительных перепадах давления, когда в суживающейся части сопла вплоть до критического сечения  $\frac{dv}{dx} > 0$ , в этом сечении согласно (108.5) скорость истечения становится равной местной скорости звука (критическая скорость истечения  $v_{*} = a_0$ ). Критическая скорость — это максимальная скорость истечения газов, которая может быть достигнута на выходе из суживающегося сопла.

Если в критическом сечении скорость истечения достигает критического значения, то за этим сечением согласно (108.3) и условию  $\frac{dF}{dx} > 0$  скорость возрастает ( $\frac{dv}{dx} > 0$ ), превышая во всей расширяющейся части сопла скорость звука. В этом процессе газ расширяется и его температура уменьшается.

## § 109

### ПРИНЦИП ДВИЖЕНИЯ РАКЕТ

В ракетном двигателе горючее перемешивается с окислителем, сжигается и в результате выброса продуктов сгорания возникает реактивная сила.

На рисунке 11.4 представлена схема ракеты, в которой в сечении 1 происходит горение, область внутри ракеты 1—0 заполнена продуктами сгорания (сечение 0 — критическое сечение), из выходного отверстия 2 сопла ракеты газы выбрасываются в окружающее пространство.

Рассмотрим движение ракеты в пространстве без учета гравитации и сопротивления окружающей среды. Если в данный момент времени масса ракеты  $m$  и ее скорость  $v$ , то через вре-

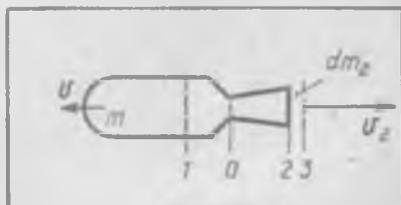


Рис. 11.4.

мя  $dt$  из ракеты будет выброшена масса газа  $m_r$  со скоростью  $v_r$  (масса выброшенного газа заключена между сечениями 2—3, рис. 11.4). Скорости  $v$  и  $v_r$  определены относительно звезд или Земли. Для системы ракета—выброшенные газы, пользуясь законом сохранения импульса, можно записать:

$$dmv + v_r dm_r = 0. \quad (109.1)$$

Так как  $dmv = m dv + v dm$  и  $dm_r = -dm$ , то

$$m \frac{dv}{dt} = (v_r - v) \frac{dm}{dt}. \quad (109.2)$$

Введя скорость движения газов относительно ракеты  $C_0 = v_r - v$ , запишем:

$$m \frac{dv}{dt} = C_0 \frac{dm}{dt}. \quad (109.3)$$

Это и есть основное уравнение движения тела переменной массы, полученное И. В. Мещерским в 1897 г.

При работе двигателя масса ракеты убывает:  $\frac{dm}{dt} < 0$ , поэтому  $C_0$  и  $\frac{dv}{dt}$  направлены противоположно. Соответственно при  $v \uparrow C_0$  последнее уравнение в скалярной форме записывается так:

$$m \frac{dv}{dt} = -C_0 \frac{dm}{dt}. \quad (109.4)$$

Величина  $C_0$  зависит от особенностей топлива и режима его горения. Режим работы двигателя можно подобрать таким, чтобы  $C_0 = \text{const}$ .

Умножив (109.4) на  $dt$  и разделив на  $m$ , получим:

$$dv = -C_0 d \ln m.$$

Полагая  $C_0 = \text{const}$  (гипотеза Циолковского), после интегрирования с использованием условий, что при  $t=0$   $v=v_0$  и  $m=M$ , найдем:

$$v = C_0 \ln \frac{M}{m} + v_0. \quad (109.5)$$

Это одна из основных формул реактивного движения, которая была получена К. Э. Циолковским в 1903 г. Из нее видно, что скорость ракеты возрастает по мере сгорания топлива и будет максимальной, когда израсходуется все горючее.

Массу топлива обозначим через  $m_n$ , массу двигателя вместе с корпусом ракеты—через  $m_d$ , полезную массу—через  $m_p$ . Тогда скорость ракеты в конце горения окажется равной

$$v_{\max} = C_0 \ln \frac{m_n + m_d + m_p}{m_d + m_p} + v_0.$$

или

$$v_{\max} = C_0 \ln(1 + Z) + v_0, \quad (109.6)$$

где 
$$Z = \frac{m_0}{m_x + m_n} \quad (109.7)$$

принято называть числом Циолковского.  
Если  $v_0 = 0$ , то

$$v_{\max} = C_0 \ln(1 + Z). \quad (109.8)$$

Из (109.8) следует, что  $v_{\max}$  растет с увеличением скорости выброса газов из сопла реактивного двигателя и числа Циолковского.

В наиболее прогрессивных конструкциях ракет число  $Z$  достигает 9—10, а для химического топлива  $C_0$  может составлять 3500—4000 м/с.

Формулой Циолковского пользуются для приближенной оценки стартовой максимальной скорости ракет, так как в ней не учитывается работа по преодолению силы тяжести и сопротивления атмосферы.

В формуле (109.4)  $\frac{dv}{dt}$  — ускорение ракеты,  $\frac{dm}{dt} = \dot{m}_0$  — расход топлива в единицу времени. Соответственно силу тяги (109.4) можно выразить через расход топлива:

$$f = -C_0 \dot{m}_0. \quad (109.9)$$

Сила тяги ракет достигает значений  $10^7$  Н и более при расходе топлива в несколько сотен килограммов в секунду.

## § 110

### ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ

Обратимся к схеме ракеты, изображенной на рисунке 11.4. В сечении  $l$  в результате горения топлива образуются газы с температурой  $T_1$ , которые выбрасываются из сопла ракеты с относительной скоростью  $C_0$  и температурой  $T_2$ .

Для описания движения газов в ракетном двигателе используем закон сохранения энергии в форме (106.6) без учета действия поля внешних сил:

$$dQ + da = d \left( U + pV + \frac{mv^2}{2} \right). \quad (110.1)$$

Положим, что стенки корпуса ракеты адиабатические, тогда течение будет изоэнергетическим  $dQ + da = 0$  и

$$U + pV + \frac{mv^2}{2} = \text{const}. \quad (110.2)$$

Принимая продукты горения за идеальные газы со средней молярной массой  $\mu$  и неизменной теплоемкостью  $C_p$ , можно запи-

сать для них соотношение  $U + pV = \frac{m}{\mu} C_p T$ . Тогда (110.2) принимает для единицы массы вид

$$\frac{1}{\mu} C_p T + \frac{v^2}{2} = \text{const.} \quad (110.3)$$

Наложим условие, что в сечении 1  $T = T_1$ ,  $v = 0$ , а в сечении 2  $T = T_2$  и  $v = C_0$ . Тогда  $\frac{1}{\mu} C_p T_1 = \frac{1}{\mu} C_p T_2 + \frac{C_0^2}{2}$  и

$$\frac{C_0^2}{2} = \frac{1}{\mu} C_p T_1 \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right). \quad (110.4)$$

Выражение, стоящее в правой части в скобках, представляет собой тепловой КПД:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (110.5)$$

Таким образом,

$$\frac{C_0^2}{2} = \frac{1}{\mu} C_p T_1 \eta. \quad (110.6)$$

Величина  $C_0^2/2$  есть удельная механическая энергия газа,  $\frac{1}{\mu} C_p T_1$  — удельная энтальпия, являющаяся мерой энергии теплового движения молекул. Согласно (110.6) лишь часть энергии теплового движения при работе двигателя может быть превращена в энергию направленного движения, при этом доля превращенной энергии определяется КПД идеального теплового двигателя.

Учитывая, что  $C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$ , из предыдущего найдем:

$$C_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} R \frac{\eta}{\mu} T_1}. \quad (110.7)$$

Для ракет с обычными топливными смесями (органическое горючее и жидкий кислород)  $\mu \approx 30$  (смесь углекислого газа с парами воды),  $T_1 \approx 3000$  К,  $\sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} R \eta} \approx 250$  (в системе СИ), что позволяет оценить относительную скорость истечения газов (110.7):

$$C_0 \approx 250 \sqrt{\frac{3000}{30}} \approx 2500 \text{ (м/с)}.$$

Для сравнения вычислим скорость звука в газе при 3000 К и  $\gamma \approx 1,2$  (многоатомные газы):

$$a_0 = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}} = \sqrt{1,2 \frac{8314 \cdot 3000}{30}} \approx 1000 \text{ (м/с)}.$$

Таким образом, скорость истечения газов из сопла ракеты больше скорости звука.

Расчет скорости истечения газов из ракеты (110.6) основан на введении представлений об адиабатичности корпуса ракеты и об

идеальных свойствах газовой среды. В действительности около трех процентов энергии, выделяемой при сгорании топлива, теряется вследствие теплопроводности через стенки двигателя. Кроме того, само горение не является полным и его продукты отличны от идеальных газов. Далее, продукты сгорания вследствие высокой температуры частично диссоциированы (молекулы распадаются на ионы), что связано с потерей некоторой энергии, которая уже не используется для создания тяги (скорости выброса газов). Отсюда понятно, что расчет скорости газов на основе соотношения (110.6) является первым грубым приближением к действительности. Дальнейшие уточнения расчетных формул связаны с введением ряда поправок, учитывающих реальные условия сгорания топлива и течения газовой среды.

## § 111

### СХЕМЫ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Работа реактивных и ракетных двигателей основана на одном и том же принципе, но между ними имеется существенное различие: первые для горения получают кислород из атмосферного воздуха, а вторые для этих целей имеют специальные окислители. Именно поэтому ракетные двигатели могут работать в пустоте и являются единственными двигателями, с помощью которых можно осуществлять полет за пределы атмосферы Земли.

Ракетные двигатели с химическим источником энергии по состоянию используемого топлива делятся на двигатели с твердым топливом (РДТТ) и жидкостные ракетные двигатели (ЖРД).

Схема конструкции РДТТ изображена на рисунке 11.5. Ракета состоит из корпуса *a*, ракетного сопла *b*, топлива *m* и полезного груза или боевой части *d*.

В полезный груз входит также масса стенок и внутренних конструкций отсека, где размещаются приборы и т. д. В качестве топлива применяются прессованные или литые пороховые заряды различной формы. Основное требование, предъявляемое к ракетам такого типа, — это равномерное горение топлива без перегрева корпуса. На рисунке 11.5 показана схема ракеты, удовлетворяющей этому требованию. Заряд подобной ракеты имеет центральный канал звездообразного сечения (рис. 11.5, *e*). При такой конструкции горение развивается от центра к периферии, чем обеспечивается тепловая изоляция стенок камеры. Благодаря специальной форме сечения канала величина поверхности горения примерно сохраняется, чем обеспечивается равномерность расходования топлива.

Температура внутри камеры РДТТ достигает 2000—3000 К, давление — до 200 атм.

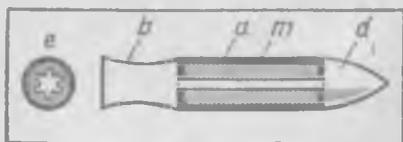


Рис. 11.5.



Рис. 11.6.

К достоинствам РДТТ относятся несложность эксплуатации и возможность длительного хранения ракет в состоянии их готовности к запуску. Недостатки РДТТ — трудности регулирования процесса горения, зависимость скорости горения, а значит, и тяги от начальной температуры топлива.

Ракетные двигатели на твердом топливе применяются на ракетах, начиная от малых ракетных снарядов до больших космических систем.

Жидкостные ракеты (рис. 11.6) сложнее ракет на твердом топливе; их основные части следующие: 1) корпус ракеты *a*, 2) полезный груз *d*, 3) баки с горючим *b* и окислителем *c*, 4) турбонасосный агрегат (*e*, *f*), 5) двигатель *g* (камера сгорания), заканчивающийся соплом определенной формы.

В качестве горючего применяют органические жидкости, например этиловый спирт, керосин и др., в качестве окислителя — жидкий кислород, низкая точка кипения которого ( $-183^\circ\text{C}$ ) требует тщательной термоизоляции стенок бака. Турбонасосный агрегат состоит из газовой турбины и соединенных с ней насосов. Газ для турбины обычно получают путем разложения перекиси водорода.

При запуске ракеты в камеру впрыскивают горючее и окислитель, сжигание топлива в ней происходит при больших давлениях и высокой температуре ( $3000\text{--}4000\text{ K}$ ). Для предупреждения перегрева двигателя применяют специальные схемы охлаждения. Для этих целей, в частности, может быть использовано горючее, которое заставляют циркулировать между двойными стенками камеры сгорания перед прохождением через турбонасосный агрегат.

Основным недостатком ЖРД является тот факт, что их необходимо заправлять окислителем непосредственно перед стартом (из-за больших потерь кислорода вследствие его испарения). К основным достоинствам этого двигателя следует отнести возможность регулирования процесса горения, а следовательно, и тяги ракеты. ЖРД используют для запуска главным образом больших космических ракет.

## § 112

### МНОГОСТУПЕНЧАТЫЕ РАКЕТЫ

Если ракета перед запуском находится в состоянии покоя, то ее максимальная скорость после запуска определяется соотношением (109.8):

$$v_{\max} = C_0 \ln(1 + Z), \quad (112.1)$$

где

$$Z = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{н}} + m_{\text{п}}}. \quad (112.2)$$

Число Циолковского  $Z$  ограничено: при увеличении массы топлива  $m_*$  возникает необходимость увеличивать массу двигателя и корпуса ракеты ( $m_*$ ). В одноступенчатых ракетах с малым полезным грузом ( $m_n$ ) число  $Z$  достигает 9, а лучшие реактивные двигатели на химическом топливе позволяют получить скорость  $C_*$  отбрасываемых газов до 4000 м/с. Соответственно для одноступенчатой ракеты с малым полезным грузом можно получить скорость

$$v_{\max} = 400 \ln 10 \approx 9,2 \text{ (км/с)}.$$

Скорость же, необходимая для выхода космического корабля из сферы притяжения Земли (вторая космическая скорость) равна 11,2 км/с, т. е. для межпланетных путешествий получить необходимые скорости с помощью одноступенчатых ракет не представляется возможным.

Для сообщения нужных космических скоростей искусственным спутникам и космическим кораблям пользуются многоступенчатыми ракетами. Такие ракеты состоят из нескольких последовательно соединенных ступеней (не считая полезного груза), каждая из которых представляет собой автономный блок с собственным горючим и двигателем. Когда все топливо сгорает, соответствующая ступень со всеми ее механическими частями отделяется от остальной ракеты, вследствие чего масса, которой сообщается ускорение двигателем следующей ступени, становится значительно меньше.

Многоступенчатая ракета после окончания работы первой ступени обладает скоростью

$$v_{\max} = C_{01} \ln(1 + Z_1).$$

После сброса первой ступени и начала горения второй ракета имеет начальную скорость  $v_{1\max}$ . Соответственно после окончания работы второй ступени скорость космического корабля окажется равной

$$v_{2\max} = C_{02} \ln(1 + Z_2) + v_{1\max}.$$

В общем случае конечная скорость ракеты с  $n$  ступенями определяется суммой:

$$v_{\max} = C_{01} \ln(1 + Z_1) + C_{02} \ln(1 + Z_2) + \dots + C_{0n} \ln(1 + Z_n), \quad (112.3)$$

где  $C_{0n}$  и  $Z_n$  — скорость истечения газов и число Циолковского для ракеты с последней ее ступенью.

Обычно в космических системах используют трех-, четырехступенчатые ракеты. Слишком большое число ступеней усложняет конструкцию и делает ее менее надежной.

Первый космический корабль «Восток», на котором Ю. А. Гагарин в 1961 г. облетел Землю, имел трехступенчатый жидкостный двигатель: общая высота ракеты составляла 38 м с диаметром у основания более 10 м.

## § 113

### ДВИЖЕНИЕ СО СВЕРХЗВУКОВОЙ СКОРОСТЬЮ.

#### УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

Превышение звуковой скорости в газовых средах приводит к ряду явлений, оказывающих значительное влияние на движение самолетов, ракет и артиллерийских снарядов, лопастей паровых и газовых турбин.

Малые возмущения давления и плотности распространяются в упругих средах в виде волн сжатия и разрежения со звуковой скоростью, при этом процесс является адиабатическим. Скорость распространения звука  $a_0$  в газах определяется формулой

$$a_0 = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \quad (113.1)$$

Отношение скорости движения тела в среде к скорости звука в этой среде называется числом Маха:

$$M = \frac{v}{a_0}. \quad (113.2)$$

Для сверхзвуковых движений  $M > 1$ .

На рисунке 11.7, а схематически показано распространение звука в однородной среде от неподвижного точечного источника возмущений. На рисунке 11.7, б изображен тот же процесс, но при движущемся точечном источнике звука, когда  $Ma = \frac{1}{2}$  (источник возмущений, перемещаясь от 0 в 1, порождает сферические звуковые волны, которые обгоняют его).

Если точка движется в воздухе со скоростью, большей скорости звука, то возмущения, вызываемые ею, будут отставать от нее, оставаясь внутри так называемого конуса возмущений 1, 2, 3 (рис. 11.7, в) угол которого  $\psi$  (между осью и образующей) называют углом Маха.

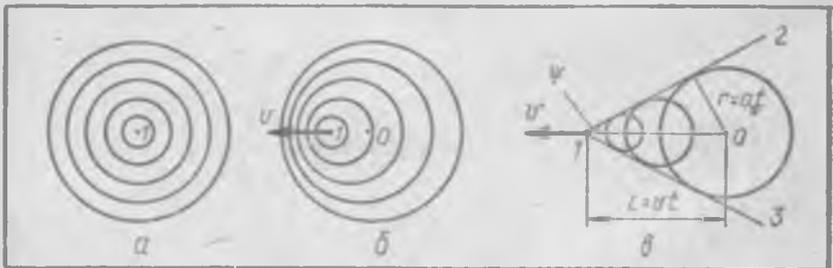


Рис. 11.7.

Когда точка за время  $t$  переместится из 0 в 1 на расстояние  $l=vt$ , звуковая волна распространится на расстояние  $r=a_0 t$ . Стало быть,

$$\sin \psi = \frac{a_0}{v} = \frac{1}{M}.$$

При движениях тел конечных размеров со сверхзвуковыми (гиперзвуковыми) скоростями (или при их обтекании сверхзвуковыми потоками) в среде возникают так называемые ударные волны, которые могут быть также возбуждены мощными взрывами и электрическими разрядами. В газах толщина фронта ударной волны порядка длины свободного пробега молекул. На таких чрезвычайно малых расстояниях имеет место скачкообразное изменение плотности и всех других термодинамических параметров среды. Скачок плотности и других параметров можно рассматривать как предельный случай очень больших градиентов, когда толщина слоя, в котором происходят изменения, делается чрезвычайно малой.

Скачки уплотнения подразделяются на прямые и косые. Прямые скачки возникают при встрече сверхзвукового потока под углом  $90^\circ$  с плоскими или закругленными поверхностями, в других случаях возникают косые скачки. Скачкообразные изменения плотности могут быть столь значительными, что области их проявления можно фотографировать. На рисунке 11.8, а представлена теневая фотография сверхзвукового течения около прямого кругового цилиндра, движущегося в воздухе в направлении своей оси. Сплошные темные полосы изображают скачки уплотнения: возникший перед цилиндром плоский скачок по мере отхода в сторону вырождается в косой. Ударная волна, идущая от боков цилиндра, является следствием вторичного сжатия, которое следует за расширением потока после обтекания тела; сзади цилиндра просматривается кормовой след с сильно развитой турбулентностью.

На рисунке 11.8, б приведена картина сверхзвукового обтекания тонкого заостренного тела с раструбом в хвостовой части.

Скачок уплотнения распространяется со сверхзвуковой скоростью, тем большей, чем больше интенсивность скачка (повышение давления в нем), при стремлении перепада давлений к нулю скорость перемещения скачка стремится к скорости звука.



Рис. 11.8.

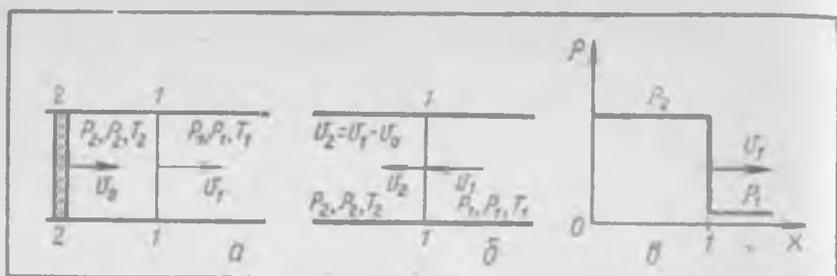


Рис. 11.9.

Рассмотрим пример образования плоской ударной волны в газовой среде при ее сжатии поршнем (рис. 11.9, а). Если поршень сначала вдвигать с небольшой скоростью и постепенно ускорять его, то ударная волна образуется не сразу, вначале будет распространяться фронт сжатия акустической волны с непрерывным распределением плотности и давления. С течением же времени крутизна спада плотности на переднем фронте волны будет увеличиваться, так как возмущение от ускоренно движущегося поршня догоняет и усиливает его, вследствие чего при достижении поршнем сверхзвуковых скоростей возникает ударная волна. Если сверхзвуковая скорость поршня  $u_0$ , то фронт ударной волны 1 перемещается со скоростью  $v_1 > u_0$ ; последний является поверхностью разрыва термодинамических параметров: в невозмущенной среде параметры будут  $\rho_1, \rho_1$  и  $T_1$ , позади фронта —  $\rho_2, \rho_2$  и  $T_2$ . На рисунке 11.9, в схематически показано изменение плотности газа при прохождении фронта ударной волны.

Рассмотрим изменение свойств газа относительно системы координат, движущейся вместе со скачком (рис. 11.9, б). В такой системе отсчета невозмущенная среда перемещается навстречу фронту волны со сверхзвуковой скоростью  $v_1$ , за фронтом волны в сжатой среде появится дозвуковая скорость перемещения  $v_2 = v_1 - u_0$ . Для описания изменений свойств вещества в выбранной системе отсчета используем законы сохранения массы, импульса и энергии.

Плотности потока массы (потока в единицу времени через единицу площади) с двух сторон фронта ударной волны должны быть одинаковыми. В выбранной системе координат можно записать:

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2. \quad (113.3)$$

Втекающая через единицу площади в единицу времени масса  $\rho_1 v_1$  обладает импульсом  $\rho_1 \cdot v_1 \cdot v_1 = \rho_1 v_1^2$ . С другой стороны фронта плотность потока импульса равна  $\rho_2 \cdot v_2^2$ . Разность этих величин (без учета вязкости) определяет скачок давления по обе стороны ударной волны:

$$\rho_1 v_1^2 - \rho_2 v_2^2 = p_2 - p_1,$$

или

$$\rho_1 v_1^2 + p_1 = \rho_2 v_2^2 + p_2. \quad (113.4)$$

Приняв газ идеальным, запишем закон сохранения энергии для рассматриваемого случая. Он выражается равенством удельных обобщенных энергий по обе стороны фронта ударной волны:

$$\frac{1}{\mu} C_p T_1 + \frac{v_1^2}{2} = \frac{1}{\mu} C_p T_2 + \frac{v_2^2}{2}. \quad (113.5)$$

Используя выражения  $C_p = R \frac{\gamma}{\gamma-1}$ ,  $\frac{T}{\mu} = \frac{p}{\rho R}$ , запишем систему трех уравнений:

$$\begin{aligned} \text{а) } & \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2, \\ \text{б) } & \rho_1 + \rho_1 v_1^2 = \rho_2 + \rho_2 v_2^2, \\ \text{в) } & \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{v_1^2}{2} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{v_2^2}{2}. \end{aligned} \quad (113.6)$$

Исключая  $v_2$  из двух последних уравнений с помощью первого уравнения, найдем:

$$\begin{aligned} \rho_2 - \rho_1 &= \rho_1 v_1^2 \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2}, \\ \frac{\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) &= \frac{v_1^2}{2} \frac{\rho_2^2 - \rho_1^2}{\rho_2^2}. \end{aligned}$$

Исключая из этих уравнений  $v_1^2$ , получим формулу Гюгонно:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{(\gamma+1) \rho_2 - (\gamma-1) \rho_1}{(\gamma+1) \rho_1 - (\gamma-1) \rho_2}. \quad (113.7)$$

Эта формула не содержит критерия, указывающего на возможность образования скачка в сверхзвуковом потоке, она лишь устанавливает значение параметров потока за скачком по их значениям перед скачком в предположении, что скачок имеет место.

Учитывая, что  $\rho = \frac{\mu}{V}$ , из (113.7) получим:

$$\begin{aligned} \text{а) } & \frac{p_2}{p_1} = \frac{(\gamma+1) V_1 - (\gamma-1) V_2}{(\gamma+1) V_2 - (\gamma-1) V_1}, \\ \text{б) } & \frac{V_2}{V_1} = \frac{(\gamma-1) p_2 + (\gamma+1) p_1}{(\gamma+1) p_2 + (\gamma-1) p_1}. \end{aligned} \quad (113.8)$$

Таким образом, ударная адиабата, или адиабата Гюгонно, отличается от адиабаты Пуассона, для которой

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma. \quad (113.9)$$

На рисунке 11.10 изображена ударная адиабата  $\mathcal{U}$  и адиабата Пуассона  $\mathcal{P}$ , проходящие через общую точку  $A$  начального состояния. При ударном сжатии газа его энтропия увеличивается и давление повышается значительно более по сравнению с повышением давления при равновесном адиабатическом сжа-

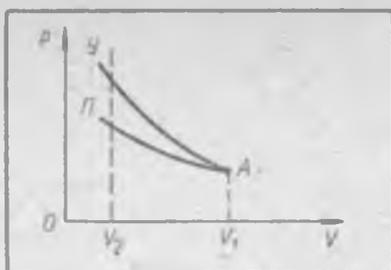


Рис. 11.10.

тии, что является следствием превращения во внутреннюю энергию части кинетической энергии набегающего потока (потока невозмущенной среды).

Сжатие газа в ударной волне в зависимости от числа  $M$  определяется выражением

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1) M^2}{(\gamma - 1) M^2 + 2}. \quad (113.10)$$

В пределе для сильных ударных волн  $M \rightarrow \infty$  сжатие равно:

$$\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)_{M \rightarrow \infty} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}. \quad (113.11)$$

Таким образом, в ударной волне сжатие идеального газа не может быть более (113.11). Для одноатомного газа  $\gamma = 1,66$ , предельное сжатие должно быть 4; для двухатомных газов  $\gamma = 1,4$ , предельное сжатие не может превышать 6.

Приведенные выше соотношения позволяют сделать лишь качественные оценки поведения газа в ударной волне. В реальных газах при высоких температурах обнаруживается зависимость теплоемкости от температуры и проявляется диссоциация молекул; расчет скачка параметров в ударной волне делается более сложным.

Выше рассматривались соотношения для изменения параметров идеального газа в прямом скачке. В косом скачке, кроме  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ , испытывает разрыв только нормальная составляющая скорости, а тангенциальная составляющая непрерывна.

На рисунке 11.11, а изображен косой скачок уплотнения, образующийся при обтекании сверхзвуковым потоком клина. При этом интенсивность ударной волны будет связана не со скоростью набегающего потока, а с ее нормальной составляющей к поверхности скачка  $v_n = v_1 \sin \beta$ , чем и объясняется уменьшение интенсивности косых скачков по сравнению с прямыми.

При движении тел в воздухе со сверхзвуковыми скоростями скачки уплотнения вызывают сопротивление, которое в отличие от сопротивлений при малых скоростях пропорционально квадрату ско-

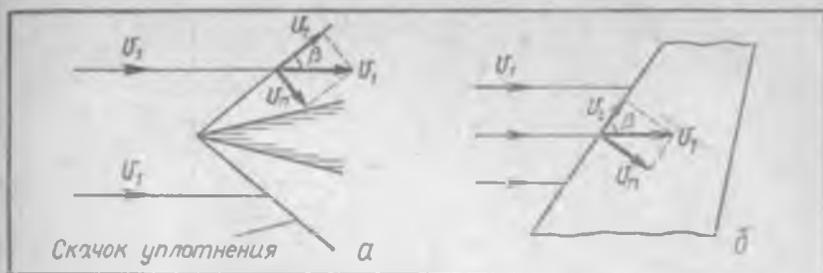


Рис. 11.11.

рости перемещения. Для уменьшения сопротивления крыльев, связанного с образованием ударных волн, при небольших сверхзвуковых скоростях пользуются стреловидными (рис. 11.11, б) и треугольными крыльями, передняя кромка которых образует острый угол  $\beta$  с направлением скорости набегающего потока. Сопротивление такого крыла делается минимальным, когда угол скольжения  $\beta$  крыла достигает такой величины, что нормальная составляющая скорости  $v_n$  станет дозвуковой.

Движения при больших числах  $M$  обнаруживают свои качественные особенности. В этих случаях давление в набегающем потоке становится пренебрежительно малым сравнительно с давлением в области течения за ударной волной, возникающей перед телом, а энтальпией набегающего потока можно пренебречь по сравнению с его кинетической энергией. При таких условиях течение за ударной волной перестает зависеть от числа  $M$  набегающего потока — наступает стабилизация течения. Форма передней части космических ракет делается тупой, так как стабилизация течения около тупых тел наступает при меньших значениях  $M$ , чем около заостренных.

## § 114

### О ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТРОПОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Удельная обобщенная энергия идеального газа определяется выражением (106.9):

$$\Phi = \frac{1}{\mu} C_p T + \frac{v^2}{2} + \psi. \quad (114.1)$$

Градиенты величин, входящих в (114.1), порождают как макрофизические, так и микрофизические процессы передачи энергии. Остановимся на микрофизических процессах — теплопроводности и вязкости.

Первое слагаемое в (114.1) является удельной энтальпией, и ее градиент, связанный с градиентом температуры, обуславливает теплопроводность. Плотность потока теплоты по оси  $x$  можно записать в виде

$$q_x = -\varepsilon \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\mu} C_p T \right) = -\varepsilon \frac{C_p}{\mu} \frac{dT}{dx}, \quad (114.2)$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент переноса энтальпии.

Введя коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \varepsilon \frac{C_p}{\mu}, \quad (114.3)$$

запишем уравнение теплопроводности в привычной форме:

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (114.4)$$

Два последних слагаемых в (114.1) характеризуют удельную механическую энергию. Перенос механической энергии тепловым движением определяет вязкость системы (§ 41). В газах вязкость имеет диффузионную природу, при этом вместе с переносом кинетической энергии происходит перенос потенциальной энергии частиц. В § 41 была получена формула для плотности потока механической энергии, определяемого вязкостью (без учета потенциальной энергии):

$$G_x = -\eta \frac{d}{dx} \left( \frac{v_x^2}{2} \right).$$

Подобный перенос в газах в потенциальном поле внешних сил определяется выражением

$$G_x = -\eta \frac{d}{dx} \left( \frac{v_x^2}{2} + \psi \right), \quad (114.5)$$

где  $v_x$  — компонента скорости направленного перемещения среды по оси  $x$ ,  $G_x$  — плотность переноса механической энергии по оси  $x$ .

Пусть газ находится в механическом равновесии, тогда  $v_x = 0$  и

$$G_x = -\eta \frac{d\psi}{dx}. \quad (114.6)$$

Если, кроме того, газ изолирован от внешних воздействий (кроме воздействия через внешнее неизменное силовое поле), то потоки (114.4) и (114.6) должны быть взаимно уравновешенными:

$$q_x + G_x = 0; \quad \kappa \frac{dT}{dx} + \eta \frac{d\psi}{dx} = 0;$$

откуда следует, что

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\eta}{\kappa} \frac{d\psi}{dx}. \quad (114.7)$$

Таким образом, условие стационарности состояния газа во внешнем потенциальном поле (при полной его изоляции во всех других отношениях) требует наличия определенного градиента температуры (114.7).

Как отмечалось в § 80, нижнюю часть атмосферы Земли — тропосферу — в первом приближении можно рассматривать как изолированную систему. Принимая, что

$$\psi = gh \quad (114.8)$$

и  $x=h$  — высота над уровнем Земли, из (114.7) и (114.8) для тропосферы Земли (или другой планеты) найдем:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\eta}{\kappa} g. \quad (114.9)$$

Таким образом, с поднятием в тропосферу ее температура должна понижаться по закону (114.9). При этом согласно изложенному в атмосфере происходит теплопередача в сторону убыли температуры (вверх), уравниваемая переносом потенциальной энергии молекул (114.6) в обратном направлении.

Для воздуха при  $0^\circ\text{C}$  и  $p=1$  атм  $\eta=1,72 \cdot 10^{-4}$  Па·с,  $\kappa=2,427 \times 10^{-2}$  Дж/(м·с·К). Считая, что  $g=9,81$  м/с<sup>2</sup>, найдем:

$$\frac{dT}{dh} \approx -7 \text{ (К/км)}.$$

Полученное значение градиента температуры в тропосфере Земли несколько больше наблюдаемого среднего значения этой величины ( $\frac{dT}{dh} \approx -6,5$  К/км), что объясняется, в частности, пренебрежением при расчете собственным излучением воздуха, которое создает дополнительную передачу энергии в сторону уменьшения температуры. Именно поэтому реальный средний перепад температуры в атмосфере несколько ниже вычисленного по (114.9).

Используя (114.3), перепишем (114.9) в следующем виде:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\eta}{\epsilon} \frac{\mu g}{C_p}. \quad (114.10)$$

Для всех газов  $\frac{\eta}{\epsilon} < 1$  — перенос энтальпии тепловым движением осуществляется более интенсивно, чем перенос механической энергии. Изэнтропический (адиабатический) градиент температуры в атмосфере (73.4):

$$\left(\frac{dT}{dh}\right)_{ad} = -\frac{\mu g}{C_p} \quad (114.11)$$

отличен от (114.10) из-за неравенства  $\epsilon > \eta$ . Тенденция в атмосфере к установлению градиента (114.11) не реализуется из-за разных значений коэффициентов переноса энтальпии и механической энергии.

Как отмечалось в § 2, понятие термодинамического равновесия неприменимо к системам астрономических масштабов. Согласно полученным выше результатам выравнивание температуры, а следовательно, и термодинамическое равновесие возможно в объектах, в которых влиянием действия внешних полей можно пренебречь. Действительно, средний градиент температуры в воздухе, порождаемый полем тяготения, настолько мал ( $\frac{dT}{dh} \sim -6,5 \cdot 10^{-2}$  К/см), что его нельзя экспериментально обнаружить в системах лабораторных масштабов. Именно поэтому воздух в термостатированных баллонах достаточно точно можно считать находящимся в термодинамическом равновесии. Для атмосферы же Земли понятие термодинамического равновесия неприменимо как в механическом отношении (§ 11), так и в термическом.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Основные термодинамические понятия и свойства идеальных газов</b>	
§ 1. О двух методах исследования физических явлений . . . . .	5
§ 2. Основные понятия и представления термодинамического описания систем . . . . .	6
§ 3. Термическое уравнение состояния. Равновесные процессы . . . . .	10
§ 4. Изопроцессы . . . . .	12
§ 5. Международная практическая температурная шкала . . . . .	15
§ 6. Методы измерения температур . . . . .	16
§ 7. Свойства идеальных газов . . . . .	19
§ 8. Работа расширения системы и физический смысл универсальной газовой постоянной . . . . .	23
§ 9. Уравнение состояния смеси идеальных газов . . . . .	25
§ 10. Измерение давлений . . . . .	27
§ 11. Барометрическая формула . . . . .	29
<b>Глава II. Первое начало термодинамики</b>	
§ 12. О законе сохранения и превращения энергии . . . . .	33
§ 13. Работа как макроскопический способ передачи энергии . . . . .	35
§ 14. Теплота как микрофизический способ передачи энергии. Теплоемкость . . . . .	36
§ 15. Измерение теплоемкости . . . . .	37
§ 16. Внутренняя энергия как функция состояния системы . . . . .	39
§ 17. Формулировка первого начала термодинамики . . . . .	42
§ 18. Первое начало термодинамики для идеальных газов . . . . .	45
§ 19. Изобарический процесс в идеальном газе . . . . .	46
§ 20. Изотермический процесс в идеальном газе . . . . .	48
§ 21. Адиабатический процесс в идеальном газе . . . . .	50
§ 22. Политропические процессы в идеальном газе . . . . .	54
§ 23. Экспериментальное определение отношения теплоемкостей $C_p/C_v$ . . . . .	56
§ 24. Теплоемкость смеси газов . . . . .	59
§ 25. Энтальпия как функция состояния системы . . . . .	61
<b>Глава III. Молекулярно-кинетическая теория и ее применение к идеальным газам</b>	
§ 26. Исходные положения молекулярной теории . . . . .	62
§ 27. Средние величины в описании молекулярных систем . . . . .	64
§ 28. Основные понятия теории вероятностей . . . . .	69
§ 29. Распределение частиц по энергиям (распределение Больцмана) . . . . .	73
§ 30. Распределение молекул по компонентам скоростей их теплового движения (распределение Максвелла) . . . . .	77

§ 31. Распределение молекул по скоростям их теплового движения (распределение Максвелла) . . . . .	80
§ 32. Опытная проверка закона распределения Максвелла . . . . .	85
§ 33. Уравнение состояния идеального газа по кинетической теории . . . . .	88
§ 34. Плотность потока молекул в идеальном газе . . . . .	91
§ 35. Распределение молекул идеального газа в поле силы тяжести . . . . .	93
§ 36. Броуновское движение. Определение Перреном числа Авогадро . . . . .	95
§ 37. Теорема о равномерном распределении и внутренняя энергия идеальных газов . . . . .	97
§ 38. Квантовая теория теплоемкости газов . . . . .	104
§ 39. Термодинамическая вероятность и распределение молекул идеального газа в пространстве. . . . .	107

#### Глава IV. Явления переноса и их теория для идеальных газов

§ 40. Теплопроводность . . . . .	112
§ 41. Внутреннее трение (вязкость) . . . . .	115
§ 42. Диффузия . . . . .	117
§ 43. Средняя длина свободного пробега молекул . . . . .	119
§ 44. Распределение молекул по длинам их свободных пробегов . . . . .	123
§ 45. Общее уравнение для явлений переноса в идеальных газах . . . . .	125
§ 46. Диффузия в идеальных газах . . . . .	129
§ 47. Внутреннее трение в идеальных газах . . . . .	131
§ 48. Теплопроводность идеальных газов . . . . .	134
§ 49. Связь между коэффициентами переноса . . . . .	136

#### Глава V. Сильно разреженные газы

§ 50. Получение и измерение вакуума . . . . .	138
§ 51. Силы трения в вакууме . . . . .	141
§ 52. Теплопередача в вакууме . . . . .	142
§ 53. Диффузия в вакууме . . . . .	144

#### Глава VI. Реальные газы

§ 54. Отклонение от закона Бойля — Мариотта . . . . .	147
§ 55. Равновесие системы жидкость — пар . . . . .	148
§ 56. Экспериментальные изотермы. Критическое состояние веществ . . . . .	150
§ 57. Потенциал парного взаимодействия молекул . . . . .	156
§ 58. Уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . .	160
§ 59. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры и постоянные Ван-дер-Ваальса . . . . .	164
§ 60. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля — Томсона . . . . .	168
§ 61. Сжижение газов . . . . .	171
§ 62. Уравнение состояния реальных газов в виральной форме . . . . .	173

#### Глава VII. Второе начало термодинамики

§ 63. Равновесные и неравновесные процессы . . . . .	176
§ 64. Обратимые и необратимые процессы . . . . .	178
§ 65. Циклические (круговые) процессы . . . . .	181
§ 66. Цикл Карно . . . . .	184
§ 67. Второе начало термодинамики для обратимых процессов . . . . .	189
§ 68. Энтропия как функция состояния системы . . . . .	191
§ 69. Второе начало термодинамики для необратимых процессов . . . . .	194
§ 70. Неравенство Клаузиуса. Принцип возрастания энтропии . . . . .	196
§ 71. Энтропия и вероятность состояния системы . . . . .	199
§ 72. О так называемой «тепловой смерти Вселенной» . . . . .	200

§ 73.	Изоэнтропическое состояние тропосферы Земли . . . . .	202
§ 74.	Примеры идеальных технических циклов. Схема холодильной машины . . . . .	204

### Глава VIII. Жидкости

§ 75.	Тепловое движение и структура жидкостей . . . . .	207
§ 76.	Основные свойства жидкостей . . . . .	209
§ 77.	Поверхностное натяжение жидкостей . . . . .	215
§ 78.	Молекулярное давление поверхностного слоя жидкости . . . . .	217
§ 79.	Силы, возникающие на кривой поверхности жидкостей . . . . .	222
§ 80.	Краевой угол. Капиллярные явления . . . . .	224
§ 81.	Кипение жидкостей . . . . .	227
§ 82.	Теплота парообразования жидкостей . . . . .	230
§ 83.	Уравнение Клапейрона — Клаузиуса . . . . .	234
§ 84.	Вязкость жидкостей . . . . .	235
§ 85.	Жидкие растворы. Осмотическое давление. Закон Рауля . . . . .	237
§ 86.	Жидкий гелий. Сверхтекучесть . . . . .	241

### Глава IX. Твердые тела

§ 87.	Основные особенности твердых тел . . . . .	243
§ 88.	Структура кристаллов . . . . .	245
§ 89.	Физические типы кристаллических решеток . . . . .	249
§ 90.	Тепловое движение в кристаллах . . . . .	252
§ 91.	Механические свойства кристаллов . . . . .	254
§ 92.	Дефекты в твердых телах . . . . .	257
§ 93.	Тепловое расширение твердых тел . . . . .	260
§ 94.	Теплоемкость твердых тел . . . . .	262
§ 95.	Плавление и кристаллизация . . . . .	265
§ 96.	Диаграммы состояний. Тройная точка . . . . .	268
§ 97.	Теплота плавления простых кристаллических структур . . . . .	272

### Глава X. Полимеры

§ 98.	Общие представления . . . . .	276
§ 99.	Получение полимеров . . . . .	278
§ 100.	Некоторые типы полимеров. Роль межмолекулярных взаимодействий . . . . .	280
§ 101.	Три состояния аморфных полимеров и тепловое движение в них . . . . .	282
§ 102.	Эластичность полимеров . . . . .	286
§ 103.	Кристаллические полимеры . . . . .	288
§ 104.	Применение полимерных материалов . . . . .	291

### Глава XI. Элементы термодинамики текучих сред и ракетной техники

§ 105.	Работа перемещения в текучих средах . . . . .	293
§ 106.	Закон сохранения энергии для потоков газов и жидкостей . . . . .	295
§ 107.	Частные случаи течения сред . . . . .	297
§ 108.	Истечение газов из сопел. Критическая скорость . . . . .	299
§ 109.	Принцип движения ракет . . . . .	301
§ 110.	Элементарная термодинамика ракетного двигателя . . . . .	303
§ 111.	Схемы ракетных двигателей . . . . .	305
§ 112.	Многоступенчатые ракеты . . . . .	306
§ 113.	Движение со сверхзвуковой скоростью. Ударные волны . . . . .	308
§ 114.	О градиенте температуры в тропосфере Земли . . . . .	313

*Виталий Федорович Яковлев*

**КУРС ФИЗИКИ  
ТЕПЛОТА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

**Спецредактор Ю. Н. Дрожжин, редактор Л. Л. Величко**  
**Переплет художника Е. А. Поздняковой**  
**Художественный редактор Т. А. Алябьева**  
**Технический редактор М. И. Смирнова**  
**Корректоры В. А. Глебова и К. А. Иванова**

Сдано в набор 30/IX 1975 г. Подписано к печати  
28/V 1976 г. 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага № 3. Печ. л. 20.  
Уч.-изд. л. 18,61. Тираж 52 тыс. экз. А 05640.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство  
«Просвещение» Государственного комитета Совета  
Министров РСФСР по делам издательств, поли-  
графии и книжной торговли.  
Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с матриц Ордена Трудового Красного  
Знамени Первой Образцовой типографии имени  
А. А. Жданова в областной типографии управле-  
ния издательств, полиграфии и книжной торговли  
Ивановского облисполкома, г. Иваново-8,  
ул. Типографская, 6.

Заказ 4398.

Цена 63 коп.