

ГЛОССАРИЙ

Молекула – наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Могут быть одноатомные молекулы.

Моль – количество вещества системы, содержащее столько же структурных элементов, сколько их содержится в 0,12 кг нуклида углерода ^{12}C .

Молярная масса M – масса одного моля вещества.

Плотность ρ – Масса вещества, заключённая в единице объёма.

Удельный объём v – объём, занимаемый единицей массы вещества.

Термодинамическая система – система, состоящая из столь большого числа частиц, что её состояние можно характеризовать макроскопическими параметрами: давлением, температурой, плотностью и т.д.

Изолированная (замкнутая) система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой.

Закрыва́тая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой.

Открытая система – система с переменной массой.

Идеальный газ – газ, молекулы которого рассматриваются как невзаимодействующие между собой материальные точки.

Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных, т.е. перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого. Давление в газах связано с передачей импульса при столкновениях со стенкой молекул газа, находящихся в тепловом движении.

Температура – физическая величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения хаотически движущихся молекул.

Постоянная Больцмана k – коэффициент пропорциональности между единицей измерения энергии и единицей измерения температуры – фундаментальная физическая константа; $k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$.

1 кельвин равен $\frac{1}{273,16}$ части температурного интервала между абсолютным нулём температуры и температурой тройной точки воды.

Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние) – состояние изолированной системы, которое при неизменных внешних условиях не меняется со временем.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое.

Изотермический процесс – процесс, при котором $T = const$.

Изобарический процесс - процесс, при котором $p = const$.

Изохорический процесс - процесс, при котором $V = const$.

Адиабатный процесс – процесс, который происходит без теплообмена системы с окружающей средой.

Вероятность P ожидаемого события A определяется пределом отношения числа N_A появления этого события к общему числу всех событий N , когда N неограниченно возрастает. Таким образом, вероятность есть безразмерная величина, она не может быть больше 1.

События называются независимыми, если вероятность наступления одного из них не зависит оттого, наступило или нет другое событие.

Флуктуации – случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Термодинамическая вероятность W равна числу микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние.

Процесс релаксации – процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное.

Обратимым называется такой процесс, который, будучи проведён в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности, при этом состояние тел вне системы остаётся неизменным.

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

Работа – форма передачи энергии, связанная с изменением внешних параметров, т.е. на макроскопическом уровне.

Теплота – форма передачи энергии без изменения внешних параметров, т.е. на микроскопическом уровне.

Удельная теплоёмкость c – количество теплоты, которое нужно подвести к единице массы вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Молярная теплоёмкость C – количество теплоты, которое нужно подвести к 1 молью вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Универсальная газовая постоянная R численно равна работе, которую совершает один моль идеального газа при его изобарном нагревании на 1 К.

Политропный процесс – процесс, в котором теплоёмкость является постоянной величиной.

Круговым процессом (циклом) называется процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние.

Энтропия – физическая величина, которая остаётся неизменной в обратимом адиабатном процессе.

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется работой, которую нужно совершить, чтобы переместить молекулу из бесконечности в данную точку поля против сил, действующих на молекулу со стороны остальных.

Длина свободного пробега – путь, который молекула проходит от одного соударения до другого.

Диффузия – обусловленное тепловым движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких различных веществ.

Внутреннее трение (вязкость) – процесс обмена импульсом между слоями движущегося с различными скоростями газа.

Теплопроводность – процесс самопроизвольного выравнивания температуры за счёт переноса молекулами своей энергии тепловым хаотическим движением

Эффузия – медленное истечение газов через малое отверстие.

Критическое состояние – состояние, при котором нет различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром.

Насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.

Эффект Джоуля-Томсона – явление изменения температуры газа при его адиабатическом расширении дросселированием от одного постоянного давления до другого.

Энергия активации – энергия, необходимая для перемещения молекулы из одного положения равновесия в другое.

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ЛЕКЦИЯ № 1

Введение

Цель лекции: подчеркнуть специфику предмета исследования - изучается система, состоящая из громадного числа частиц, что приводит к возникновению таких новых свойств, которые характеризуют систему в целом, но которыми не обладает отдельная частица (например, давление, температура). Система, состоящая из большого числа частиц, требует иных методов исследования - статистических, которые приводят к тому, что полученные результаты носят вероятностный характер. Излагая кратко историю создания и развития молекулярной физики, необходимо подчеркнуть роль М.В.Ломоносова в создании кинетической теории газов.

Ключевые слова:

молекула, структурный элемент, число Авогадро, моль, молярная масса, плотность, удельный объём, термодинамическая система, изолированная (замкнутая) система, закрытая система, открытая система, агрегатные состояния вещества (газ, жидкость, твёрдое тело), идеальный газ.

Краткое содержание

Предмет молекулярной физики Молекулярная физика изучает явления, для объяснения которых существенную роль играют молекулярное строение вещества и силы межмолекулярного взаимодействия.

Методы исследования в молекулярной физике: статистический (молекулярно-кинетический, структурный) и термодинамический (феноменологический). Второй метод основан на использовании небольшого числа опытных фактов, возведённых в ранг законов (законов превращения энергии в рассматриваемых системах).

Сила науки – в объединении этих двух методов, подтверждением чему является бурное развитие статистической термодинамики.

Основные положения молекулярно-кинетической теории:

1. все тела состоят из атомов и молекул;
2. молекулы находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, которое называется тепловым;
3. между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания.

Эти основные положения подтверждаются многочисленными опытными фактами.

Моль – количество вещества системы, содержащее столько же структурных элементов, сколько их содержится в 0,12 кг нуклида углерода ^{12}C .

Молярная масса M – масса одного моля вещества.

Плотность ρ - масса вещества, заключённая в единице объёма.

Удельный объём v - объём, занимаемый единицей массы вещества.

Термодинамическая система – система, состоящая из столь большого числа частиц, что её состояние можно характеризовать макроскопическими параметрами: давлением, температурой, плотностью и т.д.

Изолированная (замкнутая) система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой.

Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой.

Открытая система – система с переменной массой.

Идеальный газ – газ, молекулы которого рассматриваются как невзаимодействующие между собой материальные точки.

Вопросы для самоконтроля

1. Молекулярно-кинетический и термодинамический методы исследований.
2. Основные положения молекулярно-кинетической теории и опытные факты, их подтверждающие.

3. Дать определение единицы измерения количества вещества - моля.
4. Как найти количество молей вещества?
5. Что такое плотность, удельный объем, как они связаны между собой?

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Қазақ университеті, 1999. – 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 2

Равновесные макропараметры. Давление и температура

Цель лекции: необходимо обратить внимание на то, что давление и температура - физические свойства, которыми обладает система, состоящая из большого числа частиц, т.е. это статистические величины; подчеркнуть, что основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов даёт связь между макропараметрами и микропараметрами системы.

Ключевые слова:

идеальный газ, давление, температура, постоянная Больцмана, состояние термодинамического равновесия, уравнение состояния, внутренняя энергия, число степеней свободы.

Краткое содержание

Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных, т.е. перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого. Давление в газах связано с передачей импульса при столкновениях со стенкой молекул газа, находящихся в тепловом движении.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов: давление газа равно 2/3 от средней кинетической энергии хаотического движения молекул, содержащихся в единице объёма газа:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle \quad (1)$$

Температура – физическая величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения хаотически движущихся молекул.

Постоянная Больцмана k - коэффициент пропорциональности между единицей измерения энергии и единицей измерения температуры – фундаментальная физическая константа;

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

1 кельвин равен $\frac{1}{273,16}$ части температурного интервала между абсолютным нулём температуры и температурой тройной точки воды.

Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние) – состояние изолированной системы, которое при неизменных внешних условиях не меняется со временем.

Уравнение состояния связывает между собой параметры состояния системы, находящейся в термодинамическом равновесии. $f(p, V, T, m, M, \dots) = 0$ - общий вид уравнения состояния.

Уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2)$$

Для одного моля газа и уравнение (1) принимает вид:

$$pV = RT. \quad (3)$$

Отдельные компоненты в смеси идеальных газов можно считать независимыми.

Парциальное давление (от лат. partialis – частичный) – давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объёму смеси, при той же температуре.

Закон Дальтона: давление смеси химически невзаимодействующих идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов.

Закон Авогадро: при одинаковых температурах и давлениях в равных объёмах любого идеального газа содержится одинаковое число молекул.

Нормальные условия:

температура $T_0 = 273,15 \text{ К}$, $t_0 = 0^\circ \text{ С}$, давление $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Внутренняя энергия – энергия физической системы, зависящая от её внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает кинетическую энергию теплового хаотического движения всех микрочастиц системы (все виды движения: поступательное, вращательное и колебательное) и потенциальную энергию взаимодействия этих частиц между собой.

Внутренняя энергия, как и любой другой вид энергии, – функция состояния физической системы.

Внутренняя энергия идеального газа складывается только из кинетической энергии теплового хаотического движения частиц и зависит только от температуры газа.

Число степеней свободы i – число независимых переменных, которыми определяется состояние системы (в механике – положение, а, следовательно, и движение системы в пространстве).

Теорема Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Движение молекул хаотическое, поэтому оно будет равновероятным вдоль осей x , y и z . Поэтому на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая энергия $\frac{1}{2} kT$.

$\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT$ – средняя кинетическая энергия одной молекулы.

Внутренняя энергия U_M одного моля идеального газа $U_M = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT$. (4)

Для произвольной массы газа m :

$$U = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT. \quad (5)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
2. Какие единицы измерения давления Вы знаете?
3. Температура. Единица измерения температуры - Кельвин.
4. Уравнение состояния идеального газа.
5. Внутренняя энергия идеального газа. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Казах университеті, 1999. – 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 3

Статистический метод

Цель лекции: особое внимание в этом разделе необходимо обратить на статистическое среднее, эргодическую гипотезу и биномиальное распределение. Остановиться на физической сущности ограничений, допущенных при выводе распределения Пуассона и Гаусса. При выводе формулы для термодинамической вероятности остановиться на слабых сторонах метода ячеек Больцмана.

Ключевые слова:

случайные события, случайные величины, вероятность появления события, достоверное событие, нормировка вероятности, взаимоисключающие события, независимые события, плотность вероятности, статистическое среднее, дисперсия, флуктуации, термодинамическая вероятность.

Краткое содержание

В практике очень часто приходится иметь дело с так называемыми случайными событиями, которые при данных условиях могут произойти, а могут и не произойти.

Движение микрочастиц описывается законами квантовой механики. Их местоположение в принципе не может быть точно предсказано. Поэтому большинство событий в системе многих частиц является случайным.

В идеально газе координаты и скорости отдельных молекул в некоторый момент времени нельзя считать числами, точное значение которых можно заранее предсказать. Они являются случайными величинами. Частота появления тех или иных случайных событий характеризуется их вероятностью.

Вероятность P ожидаемого события A определяется пределом отношения числа N_A появления этого события к общему числу всех событий N , когда N неограниченно возрастает.

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}. \quad (6)$$

Таким образом, вероятность есть безразмерная величина, она не бывает отрицательной и не может быть больше 1.

Для достоверного события $P(A) = 1$. Если $P(A) = 0$, то ожидаемое событие не реализуется.

Условие нормировки вероятностей:
$$\sum_{i=1}^n P_i = 1.$$

Сумма вероятностей всех возможных результатов испытаний равна 1, т.е. при испытаниях какое-либо событие обязательно произойдет - достоверный результат, вероятность которого равна 1.

Теорема сложения вероятностей:

$$P(A+B) = P(A) + P(B). \quad (7)$$

Вероятность нескольких взаимоисключающих событий равна сумме вероятностей каждого из них.

$P(A+B)$ – вероятность того, что происходит либо событие A , либо событие B . Одновременное наступление событий A и B исключается, одновременное же отсутствие событий A и B допускается.

События называются независимыми, если вероятность наступления одного из них не зависит от того, наступило или нет другое событие.

Теорема умножения вероятностей: вероятность одновременного осуществления нескольких независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них.

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B). \quad (8)$$

Всё сказанное ранее относится к случаю, когда случайная величина принимает дискретные значения (имеет дискретный спектр). Для случайных величин, которые могут принимать непрерывный ряд значений от 0 до ∞ (имеют сплошной, или непрерывный спектр),

вводится понятие функции распределения случайной величины или плотности вероятности.

Найдём вероятность dP того, что численное значение величины a будет лежать в пределах от a до $a + da$. Очевидно, что вероятность dP будет пропорциональна ширине интервала da : $dP = f(a) \cdot da$. Коэффициент пропорциональности $f(a)$ – плотность вероятности:

$$f(a) = \frac{dP}{da}.$$

Условие нормировки $f(a)$ имеет вид:
$$\int_0^{\infty} f(a) \cdot da = 1,$$

Среднее значение дискретной случайной величины:
$$\langle x \rangle = \sum_j P_j x_j \quad (9)$$

Эта формула определяет математическое ожидание случайной величины.

Среднее значение непрерывно изменяющейся случайной величины:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot dP(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) \cdot dx, \quad (10)$$

где $f(x)$ - плотность вероятности для величины x .

Отклонение случайной величины от своего среднего значения определяется дисперсией, т.е. средним квадратом разности между рассматриваемой величиной и её средним значением:

Для дискретной случайной величины будет:

$$\sigma^2 = \sum_j (x_j - \langle x \rangle)^2 P_j. \quad (11)$$

Для непрерывной случайной величины:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x) \cdot dx. \quad (12)$$

Корень квадратный из дисперсии называется стандартным, или среднеквадратичным отклонением.

Флуктуации (от лат. fluctuatio – колебание) – случайные отклонения физических величин от их средних значений. Исторически одним из первых объектов для изучения флуктуаций послужило броуновское движение. Простейшей мерой флуктуации величины x является её дисперсия $\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ или среднеквадратичное отклонение σ_x .

Объективной мерой отклонения величины x от $\langle x \rangle$ является относительная флуктуация

$$\delta_x = \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\sigma_x^2}}{\langle x \rangle} = \frac{\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}}{\langle x \rangle}, \quad (13)$$

где $\Delta x = x - \langle x \rangle$.

Относительная флуктуация
$$\delta_x \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

где N - число частиц системы.

Относительное стандартное отклонение убывает с ростом числа частиц в системе.

Относительная роль флуктуаций возрастает с уменьшением области, в которой эти флуктуации рассматриваются.

Вместо наблюдения за изменением во времени состояния одной системы можно использовать большое число одинаковых физических систем, которое называется статистическим ансамблем.

Эргодическая гипотеза: среднее по ансамблю равно среднему по времени.

Термодинамическая вероятность W равна числу микросостояний, посредством которого осуществляется данное макросостояние:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_l!} \quad (14)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Случайные события и случайные величины. Вероятность появления события. Нормировка вероятности.
2. Теоремы сложения и умножения вероятностей.
3. Плотность вероятности.
4. Статистическое среднее для дискретной и непрерывно изменяющейся случайной величины.
5. Флуктуации. Корреляция случайных величин.
6. Макро- и микросостояния. Термодинамическая вероятность.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 4

Максвелловское распределение молекул по скоростям

Цель лекции: распределение Максвелла даётся без вывода. Всё запланированное время посвящается анализу распределения Максвелла как одного из фундаментальных законов кинетической теории газов. Распределение Больцмана выводится из барометрической формулы.

Ключевые слова:

числовая плотность, функция распределения молекул по скоростям, наивероятнейшая скорость, средняя арифметическая скорость, средняя квадратичная скорость, нормировка функции распределения, относительная скорость, барометрическая формула, распределение Больцмана, распределение Максвелла – Больцмана.

Краткое содержание

В результате каждого акта столкновения между молекулами их скорости меняются случайным образом (и по величине, и по направлению). В результате громадного числа столкновений устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным (с точностью до флуктуаций). Распределение молекул по скоростям впервые было установлено в 1860 году английским физиком Джеймсом Максвеллом и названо его именем. Вид функции распределения был получен на основании теории вероятности:

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2. \quad (15)$$

Здесь m – масса одной молекулы газа, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Пусть n – числовая плотность, т.е. число молекул в единице объёма газа, находящегося в термодинамическом равновесии. Найдём число молекул dn , скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$:

$$dn = f(v) \cdot n \cdot dv. \quad (16)$$

Эту формулу обычно записывают в виде: $\frac{dn}{n} = f(v) \cdot dv$ (17)

Условие нормировки функции распределения $f(v)$:

$$\int_0^{\infty} f(v) \cdot dv = 1. \quad (18)$$

Из формул (15) и (16) следует:

$$dn = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv. \quad (19)$$

Число молекул Δn , скорости которых лежат в пределах от v_1 до v_2 , находят по формуле:

$$\Delta n = n \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv. \quad (20)$$

Аналитическое исследование функции $f(v)$ показывает:

- 1) функция несимметрична за счёт экспоненты;
- 2) при $v \rightarrow 0$ $f(v) \rightarrow 0$ за счёт v , т.е. нет покоящихся молекул;
- 3) при $v \rightarrow \infty$ $f(v) \rightarrow 0$ за счёт экспоненты, т.е. нет молекул с бесконечно большой скоростью.

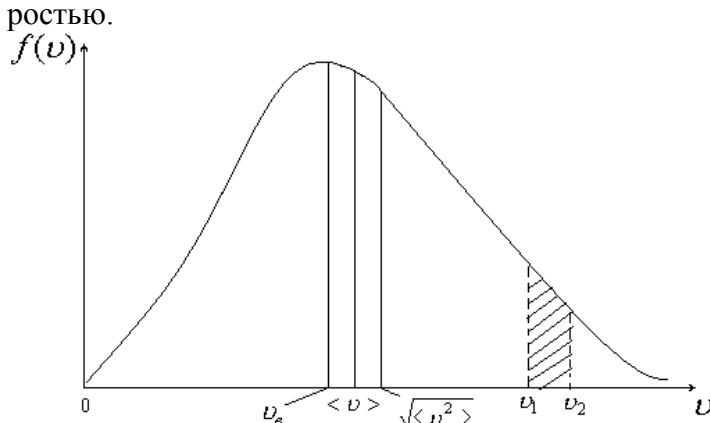


График функции распределения для модуля скорости

Рис. 1.

Из формулы (20) следует, что доля $\Delta n/n$ от общего числа молекул, скорости которых

лежат в пределах от v_1 до v_2 , равна: $\frac{\Delta n}{n} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv$.

Графически этот интеграл равен площади заштрихованной криволинейной трапеции.

Из условия нормировки функции распределения для модуля скорости следует, что вся площадь под кривой функции распределения равна единице при любых температурах.

Скорость v_g , соответствующая максимуму функции распределения, называется наивероятнейшей скоростью. Она находится из условия экстремума функции распределения:

$$v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (21)$$

Средняя арифметическая скорость $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \int_0^{\infty} v \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (22)$$

Среднеквадратичная скорость $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) \cdot dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^4 \cdot dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (23)$$

Характеристические скорости распределения Максвелла показаны на рис. 1.

На рис.2 изображены функции распределения молекул по скоростям для некоторого газа при двух различных температурах. Площади под кривыми одинаковы, что следует из условия нормировки.

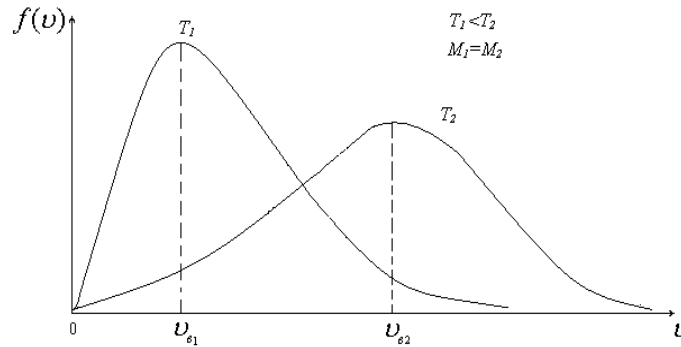


Рис. 2. Функции распределения для модуля скорости при различных температурах
Функция распределения по компонентам скорости

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (24)$$

Условие нормировки:
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) \cdot dv_x = 1. \quad (25)$$

Функция распределения для вектора скорости:

Скорость молекул как вектор изменяется в пределах от $-\infty$ до ∞ . Функцию распределения $F(\vec{v})$ можно получить по теореме умножения вероятностей:

$$F(\vec{v}) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (26)$$

Условие нормировки:
$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{v}) \cdot d\vec{v} = 1.$$

Распределение молекул по относительным скоростям:

В качестве масштаба используем наименее вероятную скорость $v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Введём безразмерную скорость $u = \frac{v}{v_e}$. Тогда функция распределения $f(u)$ примет вид:

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (27)$$

Условие нормировки:
$$\int_0^{\infty} f(u) du = 1.$$

Барометрическая формула:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (28)$$

где m – масса одной молекулы, k – постоянная Больцмана.

Распределение Больцмана (е-положение Больцмана):

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (29)$$

Формула даёт распределение частиц воздуха в поле силы тяжести Земли.

Здесь n_0 - числовая плотность молекул газа на высоте $h_0 = 0$,

n - числовая плотность молекул газа на высоте h .

Входящая в формулу (29) величина $mgh = E_n$ - потенциальная энергия молекулы на высоте h над Землёй. Следовательно, можно записать:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (30)$$

где n_0 - числовая плотность молекул газа в том месте пространства, где потенциальная энергия молекулы принята равной нулю,

n - числовая плотность молекул газа в той части пространства, где потенциальная энергия молекулы равна E_n .

Распределение Максвелла-Больцмана:

Максвелловское распределение молекул по скоростям не зависит от действия внешних потенциальных полей, в том числе и от действия силы тяжести. Распределение Больцмана по значениям потенциальной энергии частиц во внешнем потенциальном поле не зависит от распределения молекул по скоростям.

Оба эти распределения можно объединить в один закон Максвелла – Больцмана:

$$dn = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2 + E_n}{kT}} v^2 \cdot dv = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_k + E_n}{kT}} v^2 dv. \quad (31)$$

$E_n + E_k = E$ - полная энергия молекулы.

При $n_0 = const$ и $E = const$ формула (41) описывает наиболее вероятное распределение молекул в состоянии статического равновесия.

Вопросы для самоконтроля

1. Распределение Максвелла.
2. Характеристические скорости распределения Максвелла.
3. Функция распределения для компоненты скорости. Функция распределения для вектора скорости.
4. Распределение молекул по относительным скоростям.
5. Барометрическая формула.
6. Распределение Больцмана (е-положение Больцмана). Отрицательные температуры. Распределение Максвелла-Больцмана.
7. Опыты с молекулярными пучками. Опыты Штерна. Экспериментальная проверка распределений Максвелла и Больцмана.
8. Опыты Перрена по экспериментальному определению постоянной Больцмана.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 5

Первое начало термодинамики

Цель лекции: обращается внимание на ограниченность термодинамической системы сверху и снизу – это важно в дальнейшем для интерпретации некоторых выводов из 2-го начала термодинамики; рассматривается понятие функций состояния и функций процесса; уточняется определение работы и теплоты, формулируется первое начало термодинамики.

Ключевые слова:

энергия, внутренняя энергия, процесс, функция процесса, функция состояния, теплота, работа, изопараметрические процессы (изотермический, изобарический, изохорический); работа в изопараметрических процессах

Краткое содержание

Термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, не интересуясь их микроскопической картиной. Термодинамика основана на использовании небольшого числа опытных фактов, возведённых в ранг законов. Эти законы называются началами, или принципами термодинамики. Их три.

Первое начало – применение законов сохранения и превращения энергии к явлениям, изучаемым термодинамикой.

Второе начало характеризует направление развития процессов, изучаемых термодинамикой.

Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению термодинамического нуля температуры.

Термодинамическая система – система, состоящая из большого числа частиц. Она ограничена сверху и снизу. Ограничение *сверху* – число частиц в системе большое, но не бесконечное. Ограничение *снизу* – можно рассматривать малые системы, но число частиц в них всё-таки должно быть достаточным для применения к ним статистических закономерностей.

Нулевое начало – постулат температуры. Равновесное состояние термодинамической системы характеризуется *температурой*. Для трёх систем если $T_1 = T_2$ и $T_1 = T_3$, то $T_2 = T_3$.

Неравновесное состояние – такое, при котором хотя бы одному из параметров нельзя приписать определённое значение.

Равновесное состояние изображается точкой в какой-либо координатной плоскости, например, (pV) , (pT) , (VT) или других. Неравновесное состояние таким способом изобразить нельзя.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое. Поэтому всякий процесс связан с нарушением равновесия системы. Но если процесс производить бесконечно медленно, то нарушенное равновесие каждый раз будет успевать восстанавливаться.

Энергия (от греч. *energia* – действие, деятельность) – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи, подчиняющаяся закону сохранения. Понятие энергии связывает воедино все явления природы. Всё сказанное в полной мере относится и к внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

Внутренняя энергия может изменяться за счёт двух различных процессов: совершения над телом работы A' и сообщения ему количества теплоты Q .

Форма передачи энергии, связанная с изменением внешних параметров системы, т.е. на **макроскопическом** уровне, называется **работой**.

Форма передачи энергии без изменения внешних параметров, т.е. на **микроскопическом** уровне, называется **теплотой**.

$$dU = \delta Q + \delta A' = \delta Q - \delta A. \quad (32)$$

Формула (32) – первое начало термодинамики;

dU - полный дифференциал; δA , δQ - неполные дифференциалы.

Другой вид первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (33)$$

Количество теплоты, подведённое к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

Элементарная работа в термодинамике $\delta A = p \cdot dV$

Работа A_{12} при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 будет:

$$A_{12} = \int_1^2 p \cdot dV. \quad (34)$$

Диаграмма процессов в переменных (pV) называется рабочей диаграммой в соответствии с графической интерпретацией интеграла.

Работа в изопараметрических процессах идеального газа

1) Изохорический процесс.

$V = const$, $dV = 0$, тогда $\delta A = 0$. Первое начало термодинамики примет вид: $\delta Q = dU$.

В изохорическом процессе всё подводимое к системе тепло идёт на увеличение её внутренней энергии.

2) Изобарический процесс.

$$p = const, \quad \delta A = p \cdot dV. \quad A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1).$$

Первое начало: $\delta Q = dU + \delta A$.

В изобарическом процессе подводимое к системе тепло идёт на увеличение её внутренней энергии и на совершение системой работы против внешних сил.

3) Изотермический процесс.

$T = const$, $dT = 0$, поэтому $dU = 0$.

Первое начало: $\delta Q = \delta A$.

В изотермическом процессе всё подводимое к системе тепло идёт на совершение работы против внешних сил.

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (35)$$

Вопросы для самоподготовки

1. Равновесное и неравновесное состояние. Процесс. Обратимый и необратимый процессы.
2. Внутренняя энергия, работа, теплота.
3. Первое начало термодинамики. Функции состояния. Функции процесса.
4. Изотермический процесс (уравнение, графики, теплоёмкость, работа в этом процессе).
5. Изобарный процесс (уравнение, графики, теплоёмкость, работа в этом процессе).
6. Изохорный процесс (уравнение, графики, теплоёмкость, работа в этом процессе).

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 6

Первое начало термодинамики

Цель лекции: дать определение теплоёмкости как функции процесса, ввести понятия удельной и молярной теплоёмкости, дать связь между ними; получить выражение для молярных теплоёмкостей в различных процессах через число степеней молекул газа, рассмотреть физический смысл универсальной газовой постоянной; рассмотреть адиабатный и политропный процессы.

Ключевые слова:

теплоёмкость, удельная теплоёмкость, молярная теплоёмкость, универсальная газовая постоянная, адиабатный процесс, политропный процесс.

Краткое содержание

При сообщении системе теплоты δQ её температура изменяется на dT . Величина $C = \frac{\delta Q}{dT}$ называется теплоёмкостью тела.

Теплоёмкость – количество теплоты, которое нужно подвести к телу, чтобы нагреть его на 1 К.

Удельная теплоёмкость c вещества – количество теплоты, которое нужно подвести к единице массы вещества, чтобы нагреть её на 1 К.

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \quad [c] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Молярная теплоёмкость C вещества – количество теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad \text{где } \nu = \frac{m}{M} - \text{количество молей вещества}, \quad [C] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\text{Связь между удельной и молярной теплоёмкостями: } C = Mc, \quad c = \frac{C}{M}.$$

Так как количество теплоты, подводимой к системе, зависит от того, **какой** процесс при этом совершается, то, следовательно, для каждого процесса будет своя теплоёмкость.

Теплоёмкость – функция **процесса**.

$$\text{Молярная теплоёмкость при постоянном объёме} \quad C_V = \frac{i}{2} R \quad (36)$$

$$\text{Молярная теплоёмкость при постоянном давлении} \quad C_P = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (37)$$

$$C_P = C_V + R \quad (38)$$

Формула (38) называется уравнением Майера.

Физический смысл универсальной газовой постоянной R :

универсальная газовая постоянная R численно равна работе, которую совершает один моль идеального газа при его изобарном нагревании на 1 К.

В термодинамике часто используется отношение изохорной и изобарной теплоёмкостей

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{(i+2)R}{2i} = \frac{i+2}{2}. \quad \gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (39)$$

Классическая теория теплоёмкости приблизительно верна лишь для отдельных температурных интервалов, причём каждому интервалу соответствует своё число степеней свободы молекулы.

Адиабатный процесс. Уравнение Пуассона

Адиабатным называется процесс, происходящий без теплообмена системы с окружающей средой, т.е. при $\delta Q = 0$.

Чтобы процесс был адиабатным, необходимо обеспечить строгую теплоизоляцию системы от окружающей среды. В экспериментах это делается искусственно. Реально приблизительно адиабатный процесс осуществляется двумя способами:

1) очень быстрым изменением объёма газа, при этом $\frac{\delta Q}{\delta A} \ll 1$, $\delta Q \ll \delta A$;

2) изменением объёма очень большой массы газа.

Уравнение адиабатного процесса (40) называется уравнением Пуассона.

$$pV^\gamma = const. \quad (40)$$

Так как в изохорном процессе подводимое к системе тепло идёт только на увеличение внутренней энергии, а в изобарном – и на совершение работы против внешних сил, то $C_p > C_v$ и $\gamma > 1$. Изотерма – равнобочная гиперболоа, адиабата идёт круче изотермы. При расширении от объёма V_1 до объёма V_2 работа в изотермическом процессе будет больше, чем в адиабатном (на рис. 3 площадь под кривой 1-2 больше, чем площадь под кривой 1-2*).

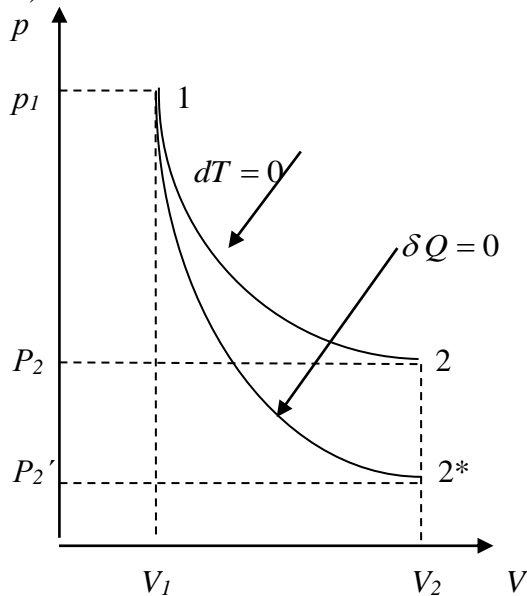


Рис. 3.

На рис. 2 кривая 1-2 – изотерма ($dT = 0$), кривая 1-2* – адиабата ($\delta Q = 0$).

Температура в состоянии 2* меньше, чем в состоянии 2 – при адиабатном расширении газ охлаждается.

Работа в адиабатном процессе: $A_{12} = \nu C_v (T_1 - T_2)$. (41)

Политропный процесс

Процесс, в котором теплоёмкость является постоянной величиной, называется политропным (поли – много, тропос – путь).

Изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы – частные случаи политропного процесса. Но всё многообразие политропных процессов этими четырьмя случаями не исчерпывается.

Уравнение политропного процесса: $pV^n = const$, (42)

где $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ – показатель политропы, $C = C_v \frac{n - \gamma}{n - 1}$ – теплоёмкость политропного

процесса.

Всё сказанное выше можно представить в виде таблицы.

Процесс	Уравнение	Показатель политропы n	Теплоёмкость C
Изобарический	$p = const$	0	C_p
Изотермический	$pV = const$	1	$\pm \infty$
Адиабатный	$pV^\gamma = const$	γ	0
Изохорический	$V = const$	$\pm \infty$	C_v

Вопросы для самоконтроля

1. Теплоемкость идеального газа. Недостатки классической теории теплоемкости. Понятие о квантовой теории теплоемкости.
2. Изобарный и изохорный процессы (уравнение, графики, теплоёмкость, работа в этих процессах).
3. Изотермический процесс (уравнение, графики, теплоёмкость, работа в этом процессе).
4. Адиабатный процесс. Уравнение Пуассона. Работа в адиабатном процессе.
5. Политропный процесс. Теплоёмкость политропного процесса как функция показателя политропы. Работа в политропном процессе.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 7

Второе начало термодинамики

Цель лекции: рассмотреть процессы обратимые и необратимые, циклические процессы, цикл Карно как важнейший термодинамический цикл, ввести понятие коэффициента полезного действия (КПД) цикла, получить формулу для КПД цикла Карно, привести формулировки второго начала термодинамики, данные Клаузиусом, Планком, Кельвином (запрет вечного двигателя второго рода), рассмотреть теоремы Карно, термодинамическую шкалу температур.

Ключевые слова:

обратимый процесс, необратимый процесс, циклический процесс, коэффициент полезного действия (КПД) цикла, тепловая машина, цикл Карно, КПД цикла Карно, тепловая машина, холодильник, обогреватель, термодинамическая шкала температур.

Краткое содержание

Второе начало термодинамики устанавливает направление и характер процессов, происходящих в природе. Формулировка, дана *Клаузиусом*: теплота сама собой не может переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Обратимым называется такой процесс, который, будучи проведён в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности, при этом состояние тел вне системы остаются неизменными.

Чисто механические процессы (без трения) обратимы. Но так как трение неустранимо, часть механической энергии системы переходит во внутреннюю, а затем наблюдается *диссипация* энергии – рассеяние её в окружающую среду. Все реальные процессы необратимы. Неравновесный процесс в принципе необратим. Обратимый процесс – идеализированная модель реальных процессов, необходимая для их изучения.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом*. Графически цикл изображается замкнутой кривой. Тепловая машина совершает цикл и состоит из следующих узлов: нагревателя, рабочего тела и холодильника. Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины выражается следующей формулой:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}, \quad (43)$$

где Q_1 - количество теплоты, полученное рабочим телом от нагревателя,

Q_2 - количество теплоты, отданное рабочим телом холодильнику,

A - работа, совершённая рабочим телом за цикл.

Формулировка второго начала термодинамики, данная *Планком*:

невозможна такая тепловая машина, единственным результатом которой было бы превращение теплоты в работу.

Формулировка второго начала термодинамики, данная *Кельвином*:

невозможно создание вечного двигателя второго рода, т.е. такой тепловой машины, которая превращала бы в работу теплоту, полученную рабочим телом от наиболее холодных из имеющихся в системе тел.

Важнейшим термодинамическим циклом является цикл Карно. Цикл состоит из 4-х этапов – двух изотерм и двух адиабат, рабочим телом в нём является один моль идеального газа.

К.П.Д. η цикла Карно находится по следующей формуле:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (44)$$

где T_1 - температура нагревателя, T_2 - температура холодильника.

Первая теорема Карно:

коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества и конструктивных особенностей машины, а определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Используя первую теорему Карно, можно установить температурную шкалу, не зависящую от выбора термометрического тела. Такая шкала называется *абсолютной термодинамической шкалой*, а температура T – *абсолютной термодинамической температурой*.

Вторая теорема Карно:

коэффициент полезного действия необратимой машины, работающей по циклу Карно, не может быть больше КПД обратимой машины, работающей о тому же циклу с теми же нагревателем и холодильником.

Вопросы для самоконтроля

1. Циклические процессы. КПД цикла. Формулировка Планка второго начала термодинамики.
2. Цикл Карно. КПД цикла Карно.
3. Идеальная холодильная машина.
4. Первая теорема Карно.
5. Термодинамическая шкала температур.
6. Вторая теорема Карно.

Рекомендуемая литература

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 8

Второе начало термодинамики

Цель лекции: ввести понятие энтропии как физической величины (функции состояния), которая остаётся постоянной в обратимом адиабатном процессе; рассмотреть свойства энтропии и тепловые диаграммы всех изопроцессов; получить формулы для вычисления изменения энтропии в процессах идеального газа; рассмотреть неравенство Клаузиуса и изменение энтропии при необратимых процессах в изолированных системах; пояснить статистический характер второго начала термодинамики, привести формулу Больцмана.

Ключевые слова:

энтропия, тепловая диаграмма, неравенство Клаузиуса, вероятность состояния, термодинамическая вероятность, статистический характер второго начала термодинамики.

Краткое содержание

Энтропия – физическая величина, которая остаётся неизменной в обратимом адиабатном процессе.

Свойства энтропии:

- изменение энтропии в каком-либо процессе задаётся полным дифференциалом, поэтому энтропия – функция состояния,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad (45)$$

- энтропия – аддитивная функция состояния, $S = \sum_i S_i$;

- энтропия системы при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Формулы для вычисления изменения энтропии в процессах идеального газа (для одного моля):

Изохорический процесс:
$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (46)$$

изобарический процесс:
$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (47)$$

изотермический процесс:
$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{A_{12}}{T}; \quad (48)$$

адиабатный процесс:
$$dS = 0.$$

Неравенство Клаузиуса для обратимого и необратимого циклов Карно:

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) \leq 0. \quad (49)$$

Отношение количества переданной теплоты к температуре нагревателя или холодильника называется приведённой теплотой.

Обобщая формулу (49) на произвольный обратимый цикл, получим:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (50)$$

Рассматривая изменение энтропии в процессах, протекающих в изолированных системах, получаем следующий вывод: энтропия конечного состояния системы не может быть больше энтропии начального состояния, т.е. энтропия в изолированной системе не убывает ни при каких процессах. При необратимых процессах энтропия системы возрастает. Но так же изменяется и вероятность состояния. Если изолированную систему, находящуюся в неравновесном состоянии, предоставить самой себе, в ней будут протекать необратимые процессы, приближающие систему к равновесному состоянию, которое является наиболее вероятным. Следовательно, между энтропией системы и вероятностью её состояния имеется связь. Эта связь выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln w, \quad (51)$$

где k - постоянная Больцмана, w - термодинамическая вероятность.

Вопросы для самоподготовки

1. Приведенная теплота. Неравенство Клаузиуса для обратимого и необратимого цикла Карно.
2. Неравенство Клаузиуса для произвольного цикла.
3. Изменение энтропии при необратимых процессах.
4. Статистический характер второго начала термодинамики.
5. Проблема “тепловой смерти” Вселенной как пример неправомерного применения второго начала термодинамики.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.

3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 9

Процессы переноса

Цель лекции: говоря о силах межмолекулярного взаимодействия, подчеркнуть, что они не являются какими-то особыми силами, а имеют электрическую природу, что, хотя межмолекулярные силы малы, именно они являются причиной, приводящей к отклонению от законов идеального газа; рассмотреть некоторые простые потенциалы межмолекулярного взаимодействия (абсолютно твёрдую сферу, точечный центр притяжения, точечный центр отталкивания, прямоугольную потенциальную яму, потенциал Сёзерленда, потенциал Леннарда-Джонса); показать, что в хаотическом движении молекул есть определённые закономерности – существует средняя длина свободного пробега молекул, время пролёта молекул, среднее число столкновений молекул, которые определяют все физические процессы, обусловленные столкновениями молекул; рассмотреть физическую сущность процессов переноса, получить общее уравнение переноса.

Ключевые слова:

силы межмолекулярного взаимодействия, потенциалы межмолекулярного взаимодействия: абсолютно твёрдая сфера, точечный центр притяжения, точечный центр отталкивания, прямоугольная потенциальная яма, потенциал Сёзерленда, потенциал Леннарда-Джонса, средняя длина свободного пробега молекул, время пролёта молекул, среднее число столкновений молекул, поток физического свойства, удельный поток физического свойства, процессы переноса: диффузия, вязкость, теплопроводность.

Краткое содержание

Существование сил между нейтральными атомами или молекулами подтверждается многочисленными опытными фактами. Эти силы являются силами электрического происхождения, но действуют на очень малых расстояниях (порядка размеров атома), поэтому к ним закон Кулона неприменим. Межмолекулярные силы – это консервативные силы, т.е.

$$\vec{f} = -grad \varphi, \quad (52)$$

где φ - потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Для неполярных молекул поле сферически симметрично и межмолекулярные силы будут центральными:

$$\vec{f} = -\frac{d\bar{\varphi}}{dr} \quad \text{и} \quad \varphi = -\int_{\infty}^r \vec{f} \cdot d\vec{r}. \quad (53)$$

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется работой, которую нужно совершить, чтобы переместить молекулу из бесконечности в данную точку поля против сил, действующих на молекулу со стороны остальных.

Силы отталкивания считаются положительными, силы притяжения – отрицательными.

При выборе потенциала межмолекулярного взаимодействия следует иметь в виду два фактора: степень необходимого приближения к действительности и вычислительные трудности, связанные с использованием той или иной функции.

Далее рассматриваются некоторые сферически симметричные потенциалы.

1. Абсолютно твёрдая сфера – простейшая модель атома; даёт лишь грубое представление о сильных короткодействующих силах отталкивания, т.е. о том, что молекулы обладают объёмом.
2. Точечный центр отталкивания – материальная точка, окружённая полем сил отталкивания.
3. Точечный центр притяжения – материальная точка, окружённая полем сил притяжения.
4. Прямоугольная потенциальная яма – абсолютно твёрдая сфера, окружённая поясом сил притяжения.
5. Потенциал Сёзерленда – абсолютно твёрдая сфера, окружённая полем сил притяжения.
6. Потенциал Леннарда-Джонса – материальная точка, окружённая полем сил притяжения и отталкивания; наиболее часто используется потенциал (12 – 6) Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right], \quad (54)$$

где d - диаметр абсолютно твёрдой сферы, ε - глубина потенциальной ямы.

Кинематические характеристики молекулярного движения: средняя частота столкновений, средняя длина и среднее время свободного пробега молекулы.

Среднее число соударений $\langle \nu \rangle$ одной молекулы со всеми остальными за 1 секунду:

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle, \quad (55)$$

где d - эффективный диаметр молекулы,

$n = \frac{P}{kT}$ - число частиц в единице объёма газа,

$\langle v \rangle$ - средняя арифметическая скорость молекулы газа.

Средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ - это расстояние, которое молекула проходит от одного соударения до другого:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (56)$$

Тепловое хаотическое движение молекул ведёт к непрерывному перемешиванию молекул газа. Этим самопроизвольным перемешиванием обусловлен ряд явлений, которые называются явлениями или процессами переноса. Эти явления имеют место в системах, находящихся в неравновесном состоянии.

Диффузия - обусловленное тепловым хаотическим движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких (в простейшем случае двух) различных веществ. Необходимое условие - наличие градиента концентрации компонента.

Внутреннее трение (вязкость) - процесс обмена импульсом между слоями движущегося с различными скоростями газа. Необходимое условие - наличие градиента скорости направленного движения молекул

Теплопроводность - самопроизвольное выравнивание температуры за счёт переноса молекулами своей кинетической энергии хаотического движения. Необходимое условие - наличие градиента температуры.

Пусть G - некоторое физическое свойство, отнесённое к одной молекуле. Результирующий перенос свойства G через площадку dS за время $d\tau$ будет:

$$d(NG) = \frac{1}{6} (n_1 \langle v_1 \rangle G_1 - n_2 \langle v_2 \rangle G_2) dS d\tau. \quad (57)$$

Формула (57) - общее уравнение переноса.

Вопросы для самоконтроля

1. Силы межмолекулярного взаимодействия.
2. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия.
3. Средняя частота столкновений. Средняя длина и среднее время свободного пробега молекул газа.
4. Физический смысл процессов переноса.
5. Общее уравнение переноса.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1987. - 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. - 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов - М.: ООО "Издательство Астрель": ООО "Издательство АСТ", 2003. - 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. - Алматы: Казак университеті, 1999. - 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 10

Процессы переноса

Цель лекции: используя общее уравнение переноса, рассмотреть частные случаи - переноса массы (диффузия), импульса (вязкость) энергии (теплопроводность); подчеркнуть, что аналогичность математических формул для плотности потоков переносимых величин и коэффициентов переноса говорит об общности механизма молекулярного переноса (перенос столкновениями); при рассмотрении физических явлений в разрежен-

ных газах обратить внимание на принципиально иной механизм переноса физических свойств – бесстолкновительный, молекулярные потоки проходят друг сквозь друга, не взаимодействуя.

Ключевые слова:

поток, плотность потока, масса, импульс, энергия, концентрация, самодиффузия, взаимная диффузия, вязкость, теплопроводность, число Кнудсена, эффузия, эффект Кнудсена.

Краткое содержание

Изобарно-изотермический процесс самодиффузии описывается законом Фика:

$$j^m = -D \operatorname{grad} \rho^* . \quad (58)$$

Здесь j^m - плотность потока массы меченых атомов,

D - коэффициент диффузии,

ρ^* - парциальная плотность меченого компонента.

Коэффициент диффузии выражается через кинематические характеристики молекулярного движения следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle . \quad (59)$$

Вязкость газов – свойство, благодаря которому выравниваются скорости различных слоёв газа из-за переноса молекулами своего импульса из слоя в слой.

Закон вязкого трения Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S , \quad (60)$$

где F - сила вязкого трения между двумя соприкасающимися слоями газа или жидкости площадью S ,

η - коэффициент вязкости,

$\left| \frac{du}{dz} \right|$ - модуль градиента модуля скорости направленного течения.

Коэффициент вязкости газов выражается следующей формулой:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle \rho , \quad (61)$$

где ρ - плотность газа.

Теплопроводность – один из видов теплообмена.

Процесс теплопроводности описывается законом Фурье:

$$j^q = -\lambda \operatorname{grad} T \quad (62)$$

Здесь j^q - удельный поток тепла,

λ - коэффициент теплопроводности.

Для газов

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle \rho c_v , \quad (63)$$

где c_v - удельная теплоёмкость газа при постоянном объёме.

Связь между коэффициентами переноса для газов:

$$\eta = D \cdot \rho , \quad \lambda = \eta \cdot c_v = D \cdot \rho \cdot c_v . \quad (64)$$

Зависимость коэффициентов переноса от температуры и давления:

$$D \approx T^{3/2}, \quad D \approx \frac{1}{p}, \quad \eta \approx T^{1/2}, \quad \eta \text{ не зависит от } p, \quad \lambda \approx T^{1/2}, \quad \lambda \text{ не зависит от } p.$$

Если имеется два сорта молекул, различающихся динамическими свойствами и характером взаимодействия, то процесс диффузии значительно усложняется.

Для взаимной диффузии справедлива формула Мейера:

$$D_{12} = c_1 D_2 + c_2 D_1 . \quad (65)$$

Здесь D_{12} - коэффициент взаимной диффузии,

D_1, D_2 - истинные коэффициенты диффузии первого и второго компонентов,

c_1, c_2 - их концентрации.

При уменьшении давления длина свободного пробега молекул увеличивается. Когда она становится равной линейным геометрическим размерам сосуда, то молекулы газа сталкиваются лишь со стенками сосуда и практически не сталкиваются друг с другом. Такое состояние называется *вакуумом*. Степень разреженности газа характеризуется числом *Кнудсена*: $Kn = \frac{\langle l \rangle}{L}$,

где $\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега молекул,

L - характерные размеры сосуда.

Эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия, после эффузии смесь газов обогащается лёгким компонентом.

Условия механического равновесия в разреженном газе выражаются формулой Кнудсена:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (66)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Самодиффузия.
2. Внутреннее трение (вязкость).
3. Теплопроводность.
4. Зависимость коэффициентов переноса газов от температуры и давления.
5. Взаимная диффузия в газах.
6. Эффузия.
7. Термомолекулярная разность давлений.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Казак университеті, 1999. – 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 11

Реальные газы

Цель лекции: анализируя отклонение свойств реальных газов от аналогичных свойств идеальных, обратить внимание на причину этих отклонений – наличие у молекул реального газа сил межмолекулярного взаимодействия и собственного объёма, поэтому при выводе уравнения состояния реального газа необходимо внести соответствующие поправки; дать анализ изотерм Эндрюса, вывести уравнение Ван-дер-Ваальса, проанализировать его, рассмотреть критическое состояние вещества.

Ключевые слова: уравнение состояния термодинамической системы, идеальный газ, реальный газ, изотерма, уравнение состояния реального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса, бинаодаль, спинодаль, критическое состояние, критическая точка.

Краткое содержание

Уравнение состояния – уравнение, связывающее между собой равновесные параметры вещества. Исторически первыми уравнениями состояния были закон Бойля (1661) – Мариотта (1676) и уравнение Клапейрона (1831).

Отклонения от закона Бойля – Мариотта были обнаружены вскоре после открытия этого закона. Отступления от законов идеального газа хорошо видны на изотермах в переменных $pV = f(p)$.

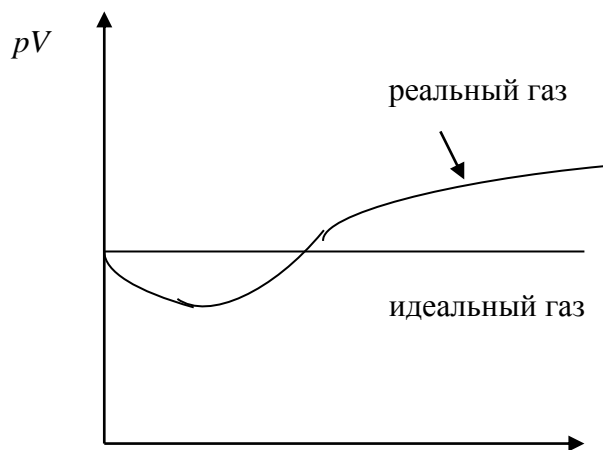


Рис. 4

В работе ирландского физика Томаса Эндрюса “О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества” изложены результаты исследований процесса сжижения углекислого газа CO_2 .

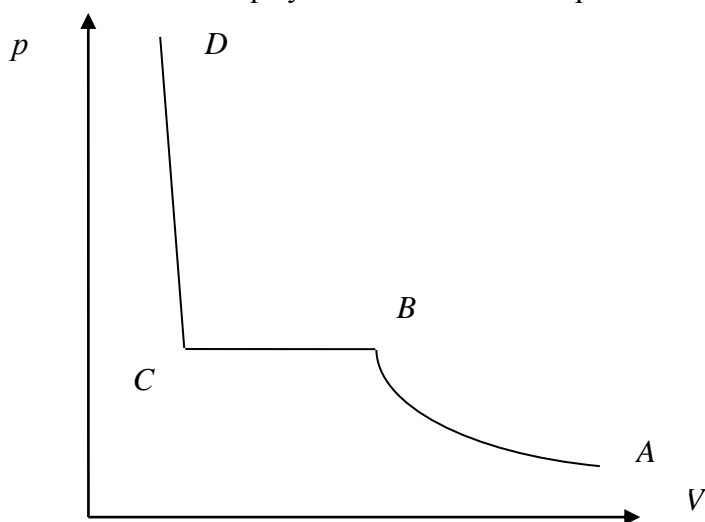


Рис. 5. Изотермы Эндрюса

На рис. 5 АВ - газ, ВС - конденсация, CD - жидкость.

Экспериментальные исследования Эндрюса были теоретически обобщены Ван-дер-Ваальсом, который предложил своё уравнение. Исходя из молекулярно-кинетических представлений, он теоретически обосновал необходимость учёта сил взаимодействия между молекулами и их собственного объёма, показал глубокую связь между газообразным и жидким состоянием вещества, объяснил их непрерывный переход друг в друга и развил молекулярную теорию критических явлений.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа:

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

Здесь a – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами,

b - поправка, учитывающая собственный объём молекул.

Эти поправки для каждого газа свои и находятся экспериментально.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{m}{M} V - b\right) = \frac{m}{M} RT. \quad (68)$$

Состояние, при котором не различаются физические свойства жидкости и её насыщенного пара, называется *критическим*. Обе равносуществующие фазы вещества становятся тождественными по своим физическим свойствам. Критические параметры газа: p_k, V_k, T_k .

Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса и первым и вторым критическими условиями, можно получить связь между критическими параметрами и постоянными уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned} V_k &= 3b & a &= 3p_k V_k^2 \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} & b &= \frac{1}{3}V_k \\ T_k &= \frac{8a}{27bR} & R &= \frac{8}{3} \frac{p_k V_k}{T_k} \end{aligned} \quad (69)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Экспериментальные изотермы реального газа.
2. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса.
3. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса.
4. Критическое состояние вещества. Свойства вещества в критическом состоянии.
5. Экспериментальное определение критических параметров.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для втузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Қазақ университеті, 1999. – 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 12

Реальные газы

Цель лекции: используя в качестве масштаба критические параметры, получить уравнение Ван-дер-Ваальса в приведённых переменных; в законе соответственных состояний подчеркнуть, что, если два явления описываются подобным и математическим уравнениями, то существуют такие два состояния, физические характеристики которых, записанные в соответствующих масштабах, будут одинаковыми; получить выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, привести вириальное уравнение состояния; объяснить эффект Джоуля – Томсона.

Ключевые слова:

приведенные переменные, приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, термодинамически подобные вещества, закон соответственных состояний, внутренняя энергия, вириальное уравнение состояния, вириальные коэффициенты, эффект Джоуля – Томсона.

Краткое содержание

Используя в качестве масштаба критические параметры, введём безразмерные переменные:

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \omega = \frac{V}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

Заменяя в уравнении Ван-дер-Ваальса a , b , R через критические параметры p_k , V_k , T_k и применяя безразмерные переменные, получим приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \left(\omega - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau. \quad (70)$$

Для приведённого уравнения исчезают индивидуальные различия между веществами, и это повышает его точность и расширяет область применения.

Из приведённого уравнения состояния Ван-дер-Ваальса следует, что, если два приведённых параметра вещества будут одинаковыми, то будет одинаковым и третий параметр – закон соответственных состояний.

Например, если $\pi_1 = \pi_2 = \pi$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, то и $\tau_1 = \tau_2 = \tau$.

Такие вещества называются *термодинамически подобными*.

Закон соответственных состояний лежит в основе теории термодинамического подобия и играет важную роль в прогнозировании свойств веществ.

Наиболее строгим и теоретически обоснованным является уравнение состояния в вириальной форме:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (71)$$

Формула (71) - вириальное уравнение состояния для одного моля вещества.

Вириальные коэффициенты характеризуют взаимодействие определённого числа молекул: $B(T)$ - двух, $C(T)$ - трёх и т.д.

Внутренняя энергия любой термодинамической системы, в том числе и реального газа, состоит из кинетической энергии теплового движения молекул и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса выражение для внутренней энергии имеет следующий вид:

$$U = C_v T - \frac{a}{V}. \quad (72)$$

Явление изменения температуры газа при его адиабатическом расширении дросселированием от одного постоянного давления до другого называется эффектом Джоуля – Томсона. Эффект Джоуля–Томсона наблюдается только в реальном газе и обусловлен силами межмолекулярного взаимодействия.

Эффект характеризуется дифференциальным коэффициентом Джоуля-Томсона $\mu = \frac{dT}{dp}$.

Эффект Джоуля-Томсона используется для сжижения газов.

Вопросы для самоподготовки

1. Уравнения Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных.
2. Закон соответственных состояний.
3. Внутренняя энергия реального газа.
4. Эффект Джоуля-Томпсона.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.
4. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Қазақ университеті, 1999. – 143 с.

ЛЕКЦИЯ № 13

Жидкости

Цель лекции: для объяснения перехода молекул из газообразного состояния в жидкое рассмотреть механизм столкновений молекул; подчеркнуть, что особенностями теплового движения молекул в жидкости являются их коллективное взаимодействие и отсутствие свободного пролёта (молекула в жидкости всегда находится в поле действия окружающих её молекул), особенностью теплового движения объясняются и специфические свойства жидкого состояния; привести формулу Френкеля и проанализировать её; рассмотреть поверхностные явления в жидкости.

Ключевые слова:

давление, температура, газ, жидкость, дальний порядок, ближний порядок, “дырки”, время релаксации, энергия активации, вязкость, диффузия, коэффициент диффузии, смачивание, несмачивание, краевой угол, коэффициент поверхностного натяжения, капилляр, капиллярные явления.

Краткое содержание

Состояние вещества определяется физическими условиями, в которых оно находится – значениями давления и температуры. В зависимости от этих условий вещество будет находиться в твёрдом, жидком или газообразном состоянии. Область существования вещества в жидком состоянии ограничена со стороны высоких температур переходом его в газообразное состояние, а со стороны низких температур – переходом в твёрдое состояние – кристаллизацией. Для каждого вещества характерна критическая температура, выше которой жидкость не может находиться в динамическом равновесии с собственным паром. В расположении молекул в жидкостях, в отличие от кристаллов, реализуется ближний порядок, т.е. упорядоченность в расположении ближайших соседей. Жидкости имеют собственный объём, но не имеют своей формы, они текучи и принимают форму того сосуда, в который налиты. Структуру жидкости называют квазикристаллической, т.е. подобной кристаллической, но более рыхлой, так как в ней есть “дырки” – вакансии, куда может перейти молекула в результате теплового движения. По Френкелю, тепловое движение молекул в жидкости вдали от критической точки имеет следующий характер. Каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определённого положения равновесия, затем скачком перемещается в новое положение равновесия с преодолением потенциального барьера высотой E_a . Среднее время существования молекулы в “осёдлом” состоянии называется временем релаксации $\langle \tau \rangle$:

$$\langle \tau \rangle = \langle \tau_0 \rangle e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (73)$$

где $\langle \tau_0 \rangle$ - средний период колебаний молекулы около временного положения

равновесия, $\langle \tau_0 \rangle \approx 10^{-12} \text{ с}$,

k - постоянная Больцмана, T - температура.

Время $\langle \tau \rangle$ может быть самым различным, от 10^{-11} с для маловязких жидкостей до нескольких часов или даже суток для стёкол.

В соответствии с описанным выше механизмом теплового движения молекул в жидкости зависимость вязкости жидкости от температуры выражается формулой:

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (74)$$

A – коэффициент, зависящий от природы жидкости и слабо зависящий от температуры, т.е. вязкость жидкости уменьшается с температурой по экспоненциальному закону.

Для коэффициента диффузии справедлива формула:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}. \quad (75)$$

Молекулы в поверхностном слое жидкости обладают дополнительной потенциальной энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости.

Коэффициент поверхностного натяжения σ численно равен работе, которую нужно совершить, чтобы увеличить площадь поверхности жидкости на единицу.

Добавочное давление под изогнутой поверхностью жидкости определяется формулой Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (76)$$

где R_1 , R_2 - радиусы кривизны поверхности жидкости в двух взаимно перпендикулярных сечениях.

Для круглого капилляра формула Лапласа имеет вид: $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$.

В случае смачивания жидкость поднимается по капилляру, в случае несмачивания уровень жидкости в капилляре ниже, чем уровень жидкости в широком сосуде.

Вопросы для самоконтроля

1. Особенности жидкого состояния вещества.

2. Явления переноса в жидкостях.
3. Поверхностное натяжение.
4. Добавочное давление под искривленной поверхностью жидкости. Формула Лапласа.
5. Капиллярные явления.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

ЛЕКЦИЯ № 14

Твёрдые тела

Цель лекции: рассмотреть общие характеристики кристаллических структур, элементы симметрии кристаллов, физические типы кристаллических решёток, дефекты кристаллических решёток; рассмотреть классическую и квантовую теорию теплоёмкости твёрдых тел, вывести закон Дюлонга и Пти.

Ключевые слова:

кристаллы, форма, объём, кристаллическая решётка, симметрия, дальний порядок, элементарная ячейка, дефекты кристаллической решётки, ионные кристаллы, атомные кристаллы, молекулярные кристаллы, металлические кристаллы, осциллятор, теплоёмкость.

Краткое содержание

Наиболее характерной особенностью твёрдых тел как агрегатного состояния вещества является сохранение ими формы и объёма. В физике твёрдыми телами называются только кристаллические тела. В кристаллах реализуется дальний порядок, т.е. структура твёрдых тел периодическая, в виде кристаллической решётки. Точки равновесия составляющих кристалл атомов, молекул или ионов называются *узлами* кристаллической решётки. Характерным внешним признаком кристалла является его правильная геометрическая форма, очень важным геометрическим свойством кристаллов является их симметрия. Под *симметрией* понимается способность твёрдого тела совмещаться с самим собой в результате его движений или воображаемых операций над его точками. Чем большим числом способов такое совмещение возможно, тем более симметричной является форма тела. Самое симметричное тело – шар.

Элементы симметрии: ось симметрии n -го порядка, плоскость симметрии, центр симметрии.

Дефектами кристаллической решётки называются всякие отклонения от строгой периодичности структуры.

Макроскопические дефекты – трещины, макроскопические пустоты и инородные макроскопические включения в кристаллическую решётку.

Микроскопические дефекты – точечные и линейные (дислокации). Точечные дефекты: вакансии, замещение, внедрение Дислокации: краевая и винтовая.

Физические типы кристаллов: ионные, атомные, молекулярные, металлические.

В узлах ионных кристаллов расположены чередующиеся друг с другом ионы разных знаков. Связь между ними гетерополярная.

В узлах атомных кристаллов находятся нейтральные атомы с ковалентной связью.

В узлах молекулярных кристаллов находятся определённым образом ориентированные дипольные молекулы. Силы связи между молекулами в молекулярных кристаллах называют ван-дер-ваальсовыми.

Во всех узлах кристаллической решётки расположены положительные ионы металлов, образующиеся при отщеплении от атомов валентных электронов. Эти валентные электроны не

связаны с определённым атомом, равномерно заполняют весь объём металла и могут в его пределах свободно перемещаться, образуя электронное облако.

Расположение частиц в узлах кристаллической решётки отвечает минимуму их взаимной потенциальной энергии. При смещении частиц из положения равновесия в любом направлении появляется сила, стремящаяся вернуть частицу в первоначальное положение, вследствие чего возникают колебания частицы. Таким образом, твёрдое тело представляет собой совокупность колеблющихся частиц – осцилляторов. Энергия каждой частицы складывается из кинетической энергии E_k колебаний и потенциальной энергии E_n смещения от положения равновесия. Для гармонического осциллятора обе эти части полной энергии равны друг другу. Поэтому в среднем полная энергия одной частицы будет: $E = E_k + E_n = 2E_k$.

Основываясь на этих соображениях, можно получить закон Дюлонга и Пти: атомная теплоемкость твёрдых тел есть величина постоянная, одинаковая для всех веществ и не зависящая от температуры, $C = 3R$.

Для большинства веществ теоретические значения теплоёмкостей оказываются близкими к опытным значениям, но при достаточно высокой температуре. При низких температурах теплоёмкость зависит от температуры и $C \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Для четырёх элементов – бериллия, бора, алмаза и кремния - теплоёмкость при обычных температурах значительно меньше $3R$ и заметно зависит от температуры. С повышением температуры теплоёмкость этих веществ растёт, стремясь к $3R$. Объяснение этому даётся в квантовой теории теплоёмкости.

Вопросы для самоконтроля

1. Физические особенности кристаллического состояния вещества.
2. Элементы симметрии кристаллов. Классификация кристаллов.
3. Дефекты в кристаллах.
4. Физические типы кристаллов.
5. Теплоёмкость твёрдых тел. Закон Дюлонга и Пти. Понятие о квантовой теории теплоёмкости.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.

Лекция № 15

Фазовые переходы

Цель лекции: дать определение фазы, рассмотреть фазовые переходы первого рода, вывести уравнение Клапейрона – Клаузиуса, рассмотреть диаграмму состояний для нормальных и аномальных веществ, рассмотреть диаграмму состояний гелия.

Ключевые слова:

агрегатное состояние, фаза, фазовый переход, теплота фазового перехода, диаграмма состояний, тройная точка, сверхтекучесть.

Краткое содержание

Фаза – часть термодинамической системы, однородная по своим макроскопическим свойствам. Фазы отделены друг от друга физическими поверхностями раздела, которые, в отличие от геометрических поверхностей, имеют конечную толщину. Через эти поверхности раздела происходит обмен веществом между фазами.

Процесс перехода одной фазы данного вещества в другую, осуществляемый при постоянных температуре и давлении, называется равновесным фазовым переходом.

В термодинамике различают фазовые переходы первого и второго рода в зависимости от того, первая или вторая производная от потенциала Гиббса терпит разрыв в точке фазового перехода, т.е. изменяется скачком.

Фазовые переходы первого рода, экспериментальные данные:

1. скачком изменяется удельный объём v или плотность ρ ;
2. скачком изменяется удельная энтропия s , т.е. $q_{12} \neq 0$, следовательно, необходима затрата теплоты фазового перехода;
3. возможны метастабильные состояния.

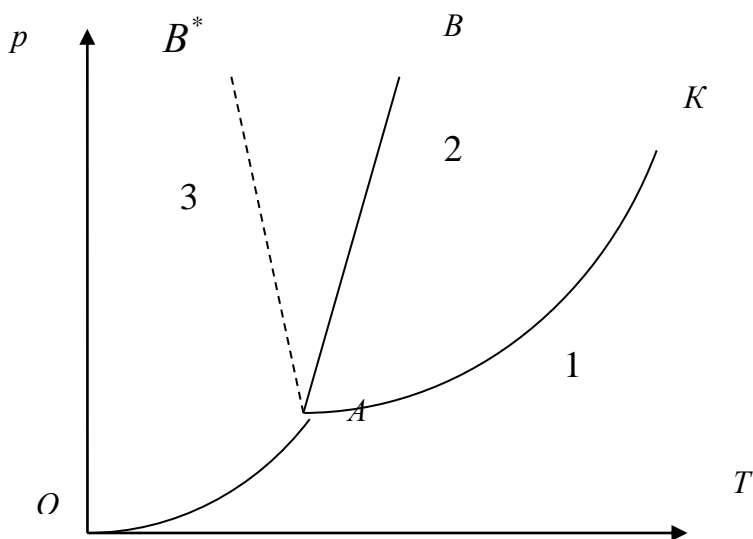
Примеры: все переходы из одного агрегатного состояния в другое, многие переходы из одних кристаллических модификаций в другие, переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в магнитном поле и др.

Для фазовых переходов первого рода справедливо уравнение Клапейрона-Клаузиуса, дающее связь между давлением и температурой на линии фазового перехода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}, \quad (77)$$

где q - удельная теплота фазового перехода, T - температура фазового перехода, v_2, v_1 - удельные объёмы второй и первой фаз.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса справедливо для любых фазовых переходов в чистом веществе. После интегрирования оно даёт связь между давлением и температурой на линии фазового равновесия. Совокупность кривых фазового равновесия даёт диаграмму состояний.



!- газ, 2 – жидкость, 3 – твёрдое тело, A – тройная точка, K - критическая точка, OA - сублимация, конденсация (кривая равновесия между твёрдым телом и газом), AK - парообразование, конденсация (кривая равновесия между жидкостью и насыщенным паром), AB – плавление, кристаллизация для нормальных веществ (кривая равновесия между жидкостью и твёрдым телом), AB^* – плавление, кристаллизация для аномальных веществ (кривая равновесия между жидкостью и твёрдым телом)

Рис.6. Диаграмма состояний

Диаграмма состояний гелия принципиально отличается от диаграммы состояния всех других веществ – у гелия нет тройной точки, твёрдая фаза отделена от газообразной жидкой фазой вплоть до абсолютного нуля температур.

Вопросы для самоконтроля

1. Фазовые превращения первого и второго рода.
2. Диаграмма состояния трехфазной системы. Тройная точка. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
3. Диаграмма состояния гелия. Свойства жидкого гелия.

Рекомендуемая литература

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебник для физич. спец. вузов.- 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.: ил.
2. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – 2-е изд. М.: Наука, 1976. 480 с.: ил.
3. Савельев И.В. Курс общей физики в 5 книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: ООО “Издательство Астрель”: ООО “Издательство АСТ”, 2003. – 208 с.: ил.