

Министерство образования Республики Беларусь
Белорусский государственный университет
Физический факультет
Кафедра общей физики

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

_____ Слободянюк А. И.

«30» мая 2023 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

_____ Тиванов М. С.

«31» августа 2023 г.

Молекулярная физика

Электронный учебно-методический комплекс
для специальностей:

7-07-0533-01 «Фундаментальная физика»;

7-07-0533-02 «Ядерная физика и технологии»;

6-05-0533-02 «Прикладная физика»;

6-05-0533-04 «Компьютерная физика»

Регистрационный № 2.4.2-24/349

Авторы:

Чертко Н. В., Медведь И. Н., Филиппенко О. С., Жолнеревич И. И.,
Бересневич С. А., Кембровская Н. Г., Загорская С. А.

Рассмотрено и утверждено на заседании Научно-методического совета БГУ
31.08.2023 г., протокол № 10.

Минск 2023

УДК 539.19(075.8)
М 75

Утверждено на заседании Научно-методического совета БГУ
Протокол № 10 от 31.08.2023 г.

Решение о депонировании вынес:
Совет физического факультета
Протокол № 1 от 31.08.2023 г.

А в т о р ы:

Чертко Наталья Викторовна, старший преподаватель кафедры общей физики БГУ;
Медведь Ирина Николаевна, доцент кафедры общей физики БГУ, кандидат биологических наук;

Филиппенко Ольга Сергеевна, старший преподаватель кафедры общей физики БГУ;

Жолнеревич Иван Иванович, старший преподаватель кафедры общей физики БГУ;

Бересневич Светлана Александровна, ассистент кафедры общей физики БГУ;

Кембровская Наталия Геннадьевна, доцент кафедры общей физики БГУ, кандидат физико-математических наук;

Загорская Светлана Александровна, доцент кафедры общей физики БГУ, кандидат физико-математических наук.

Рецензенты:

кафедра экспериментальной и теоретической физики Белорусского национального технического университета (заведующий кафедрой Юмашев К. В., доктор физ.-мат. наук, профессор),

Янукович Т. П., доцент кафедры физики и аэрокосмических технологий Белорусского государственного университета.

Молекулярная физика : электронный учебно-методический комплекс для специальностей: 7-07-0533-01 «Фундаментальная физика»; 7-07-0533-02 «Ядерная физика и технологии»; 6-05-0533-02 «Прикладная физика»; 6-05-0533-04 «Компьютерная физика» / Н. В. Чертко [и др.] ; БГУ, Физический фак., Каф. общей физики. – Минск : БГУ, 2023 – 334 с. : ил. – Библиогр.: с. 332.

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) «Молекулярная физика» подготовлен с целью учебно-методического обеспечения студентов первого курса физического факультета БГУ. Задачей ЭУМК является систематизация информации, необходимой для изучения данного курса студентами, а также помощь молодым преподавателям в организации практических и лабораторных занятий.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	9
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	13
1.1. Введение в раздел «Молекулярная физика»	13
1.1.1. Введение	13
1.1.2. Степени свободы молекул. Энергия молекул.....	15
1.1.3. Методы описания систем многих частиц. Агрегатные состояния вещества. Модель идеального газа.....	16
1.2. Основные понятия теории вероятности и математической статистики	18
1.2.1. Основные понятия теории вероятностей	18
1.2.2. Условная вероятность. Теорема умножения. Среднее значение дискретной и непрерывной случайных величин. Дисперсия	20
1.2.3. Макроскопическое и микроскопическое состояния вещества.....	22
1.2.4. Среднее по ансамблю и среднее по времени. Эргодическая гипотеза .	24
1.2.5. Формулы элементарной комбинаторики	26
1.3. Основы статистики	26
1.3.1. Вероятность макросостояния.....	26
1.3.2. Биномиальное распределение	28
1.3.3. Распределения Пуассона и Гаусса. Флуктуации	30
1.4. Статистические распределения	32
1.4.1 Распределение Максвелла по скоростям.....	32
1.4.2. Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости	34
1.4.3. Границы применимости распределения Максвелла	36
1.4.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла.....	37
1.4.5. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Число ударов молекул о стенку	39
1.5. Распределение молекул по энергиям	40
1.5.1. Основное уравнение кинетической теории газов	40
1.5.3. Экспериментальное подтверждение распределения Больцмана	45
1.5.4. Распределение Максвелла – Больцмана. Понятие о распределении Гиббса	47
1.5.5. Броуновское движение	48
1.5.6. Температура.....	51

1.6. Первое начало термодинамики	53
1.6.1. Внутренняя энергия тела.....	53
1.6.2. Количество теплоты. Работа. Первое начало термодинамики.....	54
1.6.3. Равновесные и неравновесные процессы. Обратимые и необратимые процессы. Релаксация	56
1.6.4. Теплоемкость изотропных и однородных тел	57
1.6.5. Противоречия теории теплоемкости идеального газа с экспериментом	57
1.6.6. Изопрцессы в идеальном газе	58
1.6.7. Скорость звука	60
1.7. Второе начало термодинамики	62
1.7.1. Второе начало термодинамики. Тепловая машина. Циклические процессы. КПД цикла. Холодильная машина и нагреватель. Цикл Карно. КПД цикла Карно для идеального газа	62
1.7.2. Формулировка Клаузиуса и Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики	65
1.7.3. Первая теорема Карно	65
1.7.4. Равенство Клаузиуса. Энтропия	67
1.7.5. Понятие о термодинамических потенциалах	69
1.8. Реальные газы	70
1.8.1. Реальные газы	70
1.8.2. Экспериментальные изотермы	75
1.9. Фазовые переходы	77
1.9.1. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	77
1.9.2. Фазовые переходы	78
1.10. Уравнение Ван-дер-Ваальса	81
1.10.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа.....	81
1.10.2. Эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса.....	84
1.11. Жидкости.....	87
1.11.1. Свойства и структура жидкостей.....	87
1.11.2. Парная функция распределения	88
1.11.3. Поверхностное натяжение. Условия равновесия на границе двух жидкостей	90
1.11.4. Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело	92
1.11.5. Давление под искривленной поверхностью жидкости.....	93

1.11.6. Капиллярные явления.....	94
1.11.7. Поверхностно- активные вещества	96
1.11.8. Динамическое равновесие на границе жидкость – пар. Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости	96
1.11.9. Кипение. Перегретая жидкость. Пузырьковая камера	98
1.12. Растворы	99
1.12.1. Жидкие растворы. Растворимость. Теплота растворения	99
1.12.2. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри	100
1.12.3. Диаграмма состояния бинарных смесей. Осмотическое давление... ..	103
1.12.4. Основные качественные сведения о сплавах, твердых растворах и полимерах	105
1.13. Твердые тела.....	106
1.13.1. Симметрия твердых тел. Точечные группы симметрии. Зеркальные изомеры.....	106
1.13.2. Кристаллические решетки. Примитивная решетка. Неоднозначность выбора базиса примитивной решетки. Элементы симметрии решетки. Обозначения атомных плоскостей и направлений.....	108
1.13.3. Тепловое расширение твердых тел.....	111
1.13.4. Теплоёмкость твёрдых тел. Реальные кристаллы. Дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях.....	112
1.13.5. Реальные кристаллы. Дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях.....	115
1.13.6. Физические процессы в кристаллах при деформациях	117
1.14. Процессы переноса	122
1.14.1. Кинематические характеристики молекулярного движения	122
1.14.2. Процессы переноса. Основные законы	124
1.14.3. Процессы переноса в газах. Диффузия в бинарном газе.....	125
1.14.4. Физические явления в разреженных газах	127
1.14.5. Явления в сосудах, сообщающихся через пористую перегородку ...	127
1.14.6. Основные особенности явлений переноса в твердых телах и жидкостях	128
2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	130
2.1. Примеры решения задач.....	130
2.1.1. Газовые законы	130
2.1.2. Уравнение Клапейрона - Менделеева	133
2.1.3. Вероятность	136

2.1.4	Статистические распределения	138
2.1.5.	Распределение Максвелла.....	140
2.1.6.	Применение распределения Максвелла	142
2.1.7.1.	Распределение Больцмана.....	144
2.1.7.2.	Распределение Больцмана.....	146
2.1.8.	Температура.....	147
2.1.9.	Первое начало термодинамики.....	149
2.1.10.	Процессы в идеальном газе.....	152
2.1.11.1.	Применение первого начала термодинамики	155
2.1.11.2.	Применение первого начала термодинамики	156
2.1.12.	Циклические процессы.....	157
2.1.13.1.	Энтропия	160
2.1.13.2.	Энтропия	162
2.1.14.	Изменение энтропии в необратимых процессах.....	163
2.1.15.	Реальные газы	165
2.1.16.	Эффект Джоуля - Томсона.....	167
2.1.17.1.	Фазовые превращения.....	169
2.1.17.2.	Фазовые превращения.....	170
2.1.18.	Критическое состояние вещества	171
2.1.19.1.	Поверхностное натяжение	173
2.1.19.2.	Поверхностное натяжение	174
2.1.20.	Столкновения в газах	174
2.1.21.	Явления переноса в газах.....	176
2.2.	Лабораторные работы.....	179
2.2.1.	Лабораторная работа №1 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВ».....	179
2.2.2.	Лабораторная работа №2 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ»	184
2.2.3.	Лабораторная работа № 3 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ СТОКСА»	190
2.2.4.	Лабораторная работа №4 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ПУАЗЕЙЛЯ»	194
2.2.5.	Лабораторная работа №5 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ ВИСКОЗИМЕТРОМ ОСТВАЛЬДА».....	201

2.2.6. Лабораторная работа № 5н «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ ВИСКОЗИМЕТРОМ ОСТВАЛЬДА».....	205
2.2.7. Лабораторная работа № 6 «ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ».....	210
2.2.8. Лабораторная работа № 6н «ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ»	223
2.2.9. Лабораторная работа № 7 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (МЕТОДОМ КЛЕМАНА - ДЕЗОРМА)».....	234
2.2.10. Лабораторная работа № 8 «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ»	242
2.2.11. Лабораторная работа № 8н «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТЕЛ»	249
2.2.12. Лабораторная работа № 9 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ОТРЫВА КОЛЬЦА»	256
2.2.13. Лабораторная работа № 10 «ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ»	260
2.2.14. Лабораторная работа № 11 «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ».....	264
2.2.15. Лабораторная работа № 11н «МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ»	270
2.2.16. Лабораторная работа № 12 «ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА»	276
2.2.17. Лабораторная работа № 12н «ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА».....	284
2.2.18. Лабораторная работа № 13 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА».....	293
2.2.19. Лабораторная работа № 14 «ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВОДЫ ОТ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ»	299
3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ.....	311
3.1. Вопросы к коллоквиумам	311
3.2. Вопросы к экзамену	316
3.3. Примеры заданий для управляемой самостоятельной работы студентов	320
3.4. Пример варианта контрольной работы.....	329
4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ	332
4.1. Рекомендуемая литература	332
Основная	332
Дополнительная.....	332
4.2. Электронные ресурсы	332

4.3. Программы	332
4.4. Положение «О рейтинговой системе оценки знаний студентов»....	332

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Дисциплина «Молекулярная физика» является одной из важнейших составляющих классического курса физики и посвящена изучению свойств веществ в различных фазовых состояниях, явлений и процессов, обусловленных дискретным строением вещества, а также движением и взаимодействием его частиц.

Молекулярная физика использует методы статистической физики, термодинамики и физической кинетики для описания макроскопических свойств вещества на основе рассмотрения его микроскопического строения.

Изложение учебного материала строится по индуктивному принципу на основе экспериментальных данных с учетом исторической последовательности развития представлений о дискретном строении вещества.

В процессе изучения студентами данной дисциплины у них формируются основные представления о строении вещества с точки зрения классической молекулярно-кинетической теории. Кроме того, обсуждаются некоторые явления, для объяснения которых используются модели и представления квантовой механики.

В связи с этим, можно сформулировать следующие задачи изучения дисциплины «Молекулярная физика»:

- мировоззренческая и методологическая:

- необходимо сформировать у студентов единую, стройную, логически непротиворечивую физическую картину окружающего мира. Создание такой картины должно происходить путем обобщения экспериментальных данных и построения на их основе моделей наблюдаемых явлений.

- практическая:

- рассмотреть основные изучаемые в молекулярной физике явления и процессы, условия описания их в рамках построенных моделей, усвоить основные законы и их выражение в виде математических уравнений. Сформировать у студентов навыки использования введенных моделей для решения конкретных задач.

- исследовательская:

- обучить студентов основам постановки и проведения физического эксперимента для исследования строения вещества и его макроскопических свойств с последующим анализом и оценкой полученных результатов, включая расчет погрешностей.

Для обеспечения проблемно-исследовательской, практико-ориентированной направленности профессиональной подготовки студентов-физиков, формирования у них навыков самостоятельной работы по разрешению ситуаций, имитирующих профессиональные проблемы в будущей научной и производственной деятельности, важнейшая роль отводится лабораторному практикуму и практическим занятиям.

Изложение учебного материала основано на определенных знаниях и представлениях, сформированных в процессе обучения в базовой школе.

Учебный план предусматривает чтение лекций в соответствии с программой соответствующего курса, проведение практических занятий для изучения методов решения задач по разделам курса, выполнение студентами лабораторных работ по изучению физических явлений, измерению физических величин с расчетом погрешностей полученных данных.

В ЭУМК «Молекулярная физика» в *теоретическом разделе* представлен краткий текст лекций в соответствии с утвержденной программой курса. Учебный материал по теоретическим вопросам программы представлен в соответствии с материалами, изложенными по этим вопросам авторами учебников, рекомендованных в списке основной литературы (А. М. Матвеев, Д. В. Сивухин, И. К. Кикоин). В ходе чтения лекций используются электронные демонстрации различных явлений, физических процессов, используемых приборов, проявлений изучаемых явлений на практике.

Практические занятия проводятся в соответствии с программой учебной дисциплины «Молекулярная физика». С целью эффективного усвоения методов решения физических задач в *практическом разделе ЭУМК* представлены различные методические материалы:

- по каждой теме практических занятий разобраны решения нескольких наиболее характерных задач из рекомендованного в списке основной литературы сборника задач И. Е. Иродова;

- перечислен ряд задач из сборника И. Е. Иродова для решения в аудитории и для самостоятельной работы студентов при выполнении домашних заданий;

В *экспериментальном разделе ЭУМК «Молекулярная физика»* представлены методические указания к каждой лабораторной работе. Содержание учебного материала в этом разделе сформировано в результате модернизации учебных материалов сборника «Физический практикум/ под ред. Г. С. Кембровского», а также методических материалов, подготовленных на кафедре общей физики в процессе постановки новых работ физпрактикума.

В методических указаниях для каждой работы даны основные элементы теории; сформулированы задания для экспериментальных измерений; рассмотрено устройство лабораторной установки; указан порядок выполнения работы; представлены контрольные вопросы по теории, основным характеристикам используемых приборов, порядку выполнения работы для самостоятельной работы студентов при подготовке отчета; указана рекомендуемая литература.

На протяжении учебного семестра предусмотрено выполнение студентами контрольных мероприятий:

- двух письменных коллоквиумов по основным разделам программы;
- выполнение трех контрольных работ по решению расчетных задач;
- выполнение тестовых заданий, предназначенных для оценки уровня учебной деятельности: узнавания, воспроизведения, применения;
- оформление письменных протоколов выполненных лабораторных работ и устных отчетов по теоретическим основам каждой работы.

Коллоквиумы проводятся по основным темам раздела, а вопросы, на которые отвечают студенты, соответствуют вопросам программы. При оценке работ учитывается логичность изложения программного материала, правильность изложения терминов и законов, корректность выводов формул, правильное оформление использованных рисунков и схем.

При оценке выполненной контрольной работы учитывается правильность выбранного метода решения, корректное использование соответствующих формул и законов, получение ответа в общем виде, правильные численные значения и запись этого значения в стандартной форме.

В разделе контроля знаний ЭУМК представлен: список вопросов к коллоквиумам и экзамену; примеры тестовых заданий для управляемой самостоятельной работы, предназначенных для оценки усвоения на уровне: узнавания, воспроизведения, применения; примеры вариантов контрольных работ; *во вспомогательном разделе* – список рекомендуемой литературы, интернет-источники и ссылки на программы, по которым разработан данный электронный учебно-методический комплекс; положение о рейтинговой системе оценки знаний.

Использование инновационных подходов и методов при преподавании учебной дисциплины «Молекулярная физика»:

1. В ходе проведения лекций при обсуждении учебного материала **используются методы и приемы развития критического мышления**, которые представляют собой систему, формирующую навыки работы с новой теоретической и практической информацией, позволяющие наиболее эффективно ее усваивать в процессе обсуждения на лекциях и практических занятиях.

2. При организации работы студентов на практических занятиях используется **практико-ориентированный подход**, который предполагает:

- освоение содержания образования через решения конкретных задач по изучаемой теме;
- приобретение навыков выбора эффективного метода решения для различных задач;
- ориентацию на реализацию групповых обсуждений и организацию совместной деятельности для решения наиболее трудных задач.

3. При организации выполнения студентами лабораторных работ используется **эвристический подход**, который предполагает:

- осознание студентами практического проявления изучаемых явлений и законов курса «Молекулярная физика»;
- изучение принципиального устройства приборов и устройств, позволяющих измерять необходимые характеристики;
- творческую самореализацию обучающихся в ходе самостоятельного выполнения лабораторной работы;
- индивидуализацию обучения через возможность самостоятельно выполнить необходимые измерения, оценить их погрешности, рассчитать заданные величины.

4. В ходе различных этапов образовательного процесса студентам предлагается выполнение дополнительных заданий и, таким образом **используется метод проектного обучения**, который предполагает:

– способ организации самостоятельной учебной деятельности студентов, развивающий актуальные для учебной и профессиональной деятельности навыки планирования, самоорганизации, поиска новой информации;

– приобретение навыков для решения исследовательских и творческих задач.

Рейтинговая оценка учебной деятельности студента в семестре и итоговая оценка студента выставляются на основании положения о рейтинговой системе учебной деятельности кафедры общей физики, подготовленной в соответствии с принятым положением о рейтинговой системе оценки знаний обучающихся по учебной дисциплине в Белорусском государственном университете

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Введение в раздел «Молекулярная физика»

1.1.1. Введение

Молекулярная физика – раздел общей физики, в котором изучаются физические свойства веществ в различных агрегатных состояниях (газообразном, жидком и твердом) на основе рассмотрения их молекулярного строения. *Молекулой* называется наименьшая частица вещества, определяющая его химические свойства, которая может существовать как целое в отсутствие каких-либо воздействий.

Идея об дискретном строении любого вещества впервые была высказана греческим философом Демокритом (460–370 до н.э.). Но лишь только в XVII эта идея стала развиваться в работах русского ученого М. В. Ломоносова, а дальнейшее развитие молекулярной теории относится к середине XIX в. и продолжалось в работах ученых Р. Клаузиуса (1822–1888), Дж. Максвелла и Л. Больцмана.

На основании этих исследований были сформулированы *основные положения молекулярно-кинетической теории*: 1) все вещества состоят из мельчайших частиц (называемых молекулами или атомами); 2) частицы любого вещества находятся в непрерывном хаотическом движении, т.е. их скорости имеют в любой момент времени различные направления и величины; 3) между частицами вещества существуют силы взаимодействия.

Подтверждение этих положений наблюдается в различных экспериментальных исследованиях и наблюдаемых явлениях. В настоящее время молекулярное строение вещества можно изучать с помощью современных электронных микроскопов (метод электронной дифракции), методом рентгенокристаллографии и другими методами. Кроме того, существуют разнообразные химические способы получения необходимых веществ в заданных количествах, основанные на представлении о молекулярном строении используемых при этих процессах веществ. Так, например, за адаптацию и улучшение технологий электронной кристаллографии и криоэлектронной микроскопии, используемых для изучения структуры молекул, была вручена Нобелевская премия по химии в 2017 году.

Явление диффузии – взаимное проникновение молекул соприкасающихся веществ – подтверждает непрерывное хаотическое движение молекул вещества. Скорость диффузии зависит от особенностей строения вещества в различных агрегатных состояниях. Наибольшая скорость диффузии наблюдается в газах, меньше в жидкостях и имеет очень малую величину в твердом состоянии вещества.

Вещество в любом агрегатном состоянии противодействует уменьшению своего объема под действием оказываемого давления, что доказывает существование сил отталкивания между его частицами. Следствием сил

притяжения между молекулами является сохранение объема веществами в жидком или твердом состоянии.

Модель вещества в любом агрегатном состоянии представляет собой систему множества в большей или меньшей степени взаимодействующих частиц, находящихся в непрерывном хаотическом движении, а, следовательно, обладающих потенциальной и кинетической энергиями.

Молекулы различных веществ могут состоять из двух или очень большого количества атомов разнообразных химических элементов, связанных различными типами химических связей. Например, в молекуле ДНК человека содержится порядка 10^{10} атомов.

Модель любого атома из более 100 перечисленных в периодической системе Менделеева представляет собой систему из положительно заряженного ядра (состоящего из протонов и нейтронов) и отрицательной электронной оболочки, образованной электронами. Величина диаметра атома, т.е. его электронной оболочки, порядка 10^{-10} м, что значительно больше диаметра ядра ($\sim 10^{-15} - 10^{-14}$ м).

Масса электрона $m_e \approx 0,91 \cdot 10^{-30}$ кг, а протона $m_p \approx 1836m_e$, следовательно, масса атома определяется, в основном, массой ядра (например, масса ядра атома ${}_{13}^{27}\text{Al}$ $m_{\text{я}} \approx 27 \cdot 1836m_e$).

Поскольку массы атомов и молекул очень малы, то принято их характеризовать безразмерными величинами: относительной атомной массой A_r и относительной молекулярной массой M_r .

За единицу атомной массы 1 а.е.м. принимается $\frac{1}{12}$ массы стабильного изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$:

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{m({}^{12}\text{C})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Тогда относительная масса атома в а.е.м определяется отношением

$$A_r = \frac{m_{\text{ат.}}}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Соответственно относительная молекулярная масса M_r в а.е.м определяется отношением

$$M_r = \frac{m_{\text{мол.}}}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Так как конкретное вещество состоит из огромного числа одинаковых частиц (атомов, молекул, ионов), то вводят относительную характеристику – количество вещества, которое измеряется в молях.

Моль любого вещества равен количеству атомов, которое содержится в 0,012 кг изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$, т.е. содержит число Авогадро частиц:

$$N_A \approx \frac{0,012 \text{ кг}}{12 \cdot 1 \text{ а.е.м.}} \text{ моль}^{-1} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{1 \text{ а.е.м.}} \text{ моль}^{-1} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Молярной массой называется масса 1 моля вещества:

$$M = m_{\text{мол.}} N_A.$$

Тогда молярная масса $M = 1 \text{ a.e.m.} M_r N_A = M_r \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ и число молей

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}.$$

1.1.2. Степени свободы молекул. Энергия молекул

Так как размеры частиц вещества очень малы, то в качестве модели вещества, рассматривается совокупность материальных точек.

Числом степеней свободы i молекулы (как материальной точки) называется количество независимых переменных (координат и проекций скоростей), определяющих её положение и энергию относительно выбранной системы координат.

Для того чтобы полностью охарактеризовать энергетическое состояние движения материальной точки в некоторый момент времени, необходимо задать три значения проекций скорости для определения кинетической энергии и три координаты для определения потенциальной энергии, т.е. всего шесть переменных.

Если вещество состоит из молекул, которые, в свою очередь, состоят из атомов, рассматриваемых как материальные точки, то необходимо учитывать все степени свободы в этой системе.

Пусть молекула состоит из N атомов, рассматриваемых как материальные точки. Тогда для каждого из атомов можно задать три значения проекций скорости, три координаты и система атомов в молекуле имеет $6N$ степеней свободы.

Если учесть, что движение атомов в молекуле может быть не только поступательным, но вращательным и колебательным, тогда общее число степеней свободы атомов в молекуле:

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

где $i_{\text{пост.}}$ — число поступательных степеней свободы, $i_{\text{вращ.}}$ — число вращательных степеней свободы, $i_{\text{кол.}}$ — число колебательных степеней свободы.

В формуле общего числа степеней свободы перед числом колебательных степеней свободы стоит множитель 2, потому что средняя энергия колебательного движения состоит из средней кинетической энергии и равной ей средней потенциальной энергии.

Термодинамически равновесным называется такое состояние системы, которое при отсутствии внешних воздействий может сохраняться сколь угодно долго, а ее макроскопические параметры давление p , объем V и температура T имеют постоянное значение.

В классической статистической физике доказывается так называемая *теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*: на

каждую степень свободы молекулы приходится энергия, равная $\frac{kT}{2}$. Тогда среднее значение полной энергии теплового движения молекулы: $\langle \varepsilon \rangle = i \frac{kT}{2}$.

1.1.3. Методы описания систем многих частиц. Агрегатные состояния вещества. Модель идеального газа

Молекулярная физика и термодинамика – два взаимосвязанных, но отличающиеся друг от друга раздела общей физики, использующие разные методы изучения макросистем. Молекулярная физика исходит из представлений о молекулярном строении вещества, состоящем из большого числа частиц. Такие сложные системы характеризуются статистическими закономерностями и описываются посредством величин, имеющих вероятностный характер, например, средняя квадратичная скорость, средняя энергия движения молекул и т.д.

Термодинамика изучает процессы в веществах, при которых изменяются макроскопические параметры: давление p , объем V и температура T , т.е. понятия и величины, относящиеся к системе в целом.

Существуют три метода описания вещества (системы, состоящей из большого числа частиц): динамический, статистический, термодинамический.

Динамический метод предполагает, что, зная скорости и положения частиц в один момент времени, можно вычислить эти же величины в другой момент времени. Но, например, в объеме 1 см^3 воздуха содержится примерно $2,7 \cdot 10^{19}$ частиц, и, в любой момент времени, необходимо указать значения трех координат и трех проекций скоростей (x, y, z, v_x, v_y, v_z) для каждой из этих частиц, т.е. $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{19}$ значений. Поэтому этот метод применим только, когда рассматривается часть вещества из сравнительно небольшого количества частиц.

Статистический или вероятностный метод предполагает, что для изучения вещества, состоящего из огромного числа частиц, необходима информация не об отдельных частицах, а о свойствах системы из большого числа частиц. Такие системы исследуются статистическими методами, а полученные статистические закономерности позволяют определить вероятность протекающих в веществе процессов.

Термодинамический метод описания вещества использует физические величины, относящиеся ко всей системе частиц вещества. Это макроскопические параметры вещества, которые можно определить экспериментально, например, объем, давление, температуру. Этот метод использует законы, являющиеся обобщением многочисленных экспериментов и наблюдений и выполняющиеся независимо от конкретного строения вещества.

Статистический и термодинамический методы изучения вещества дополняют друг друга и позволяют установить связь между макроскопическими параметрами вещества и микроскопическими свойствами частиц, из которых оно состоит.

В молекулярной физике по проявляемым макроскопическим свойствам рассматриваются и изучаются три агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное.

В твердом состоянии, без внешних воздействий, вещество сохраняет форму и объем, а также, в большинстве случаев, имеет большую плотность и мало сжимаемо. Следовательно, в твердом состоянии расстояние между частицами мало, а силы молекулярного взаимодействия, как притяжения, так и отталкивания имеют значительную величину.

Экспериментально установлено, что вещество в твердой фазе может быть в аморфном или кристаллическом состоянии. В аморфном состоянии характерно неупорядоченное расположение частиц, отсутствие температуры плавления. Например, стекло при нагревании в некотором температурном интервале постепенно переходит из твердого в жидкое состояние.

В кристаллическом состоянии частицы вещества расположены строго упорядочено, разрушение кристаллической структуры происходит при определенной температуре – температуре плавления.

Вещество в жидком состоянии сохраняет объем, но принимает форму сосуда, обладает текучестью и мало сжимаемо. Следовательно, в жидком фазовом состоянии проявляются силы молекулярного взаимодействия и притяжения, и отталкивания, но их величина меньше, чем в твердом состоянии.

В газообразной фазе вещество занимает весь предоставленный объем, легко поддается сжатию, т.е. силы молекулярного взаимодействия очень малы, а расстояние между молекулами газа в несколько десятков раз больше размеров молекул. Молекулы газов находятся в постоянном хаотичном движении. Всё это обуславливает способность газов легко сжиматься и расширяться. Газы не имеют собственной формы и собственного объема, их объем определяется объемом сосуда, в который они помещены.

Идеальным газом называется модель реального газа при таких температуре и давлении, что: 1) размерами молекул по сравнению с расстоянием между ними можно пренебречь, 2) взаимодействием молекул на расстоянии можно пренебречь, они происходят лишь при соударениях; 3) соударения молекул друг с другом или со стенками сосуда рассматриваются как абсолютно упругие.

Моделью частиц одноатомного идеального газа являются материальные точки, которые движутся хаотически поступательно, не взаимодействуют друг с другом на протяжении этого движения, и, следовательно, имеют три степени свободы, поэтому энергия теплового движения молекулы идеального газа равна:

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

Тогда внутренняя энергия идеального газа из N молекул

$$U = N 3 \frac{kT}{2} = \frac{3}{2} \nu N_A kT = \frac{3}{2} \nu RT,$$

где ν – число молей газа.

1.2. Основные понятия теории вероятности и математической статистики

1.2.1. Основные понятия теории вероятностей

Основным понятием теории вероятностей является понятие случайного события.

Случайным событием называется событие, которое при осуществлении некоторых условий может произойти или не произойти. Например, при ударе по мячу его попадание или непопадание в некоторый объект является случайным событием.

Событие называется *достоверным*, если в результате испытания (определенного набора опытов или наблюдений) оно обязательно происходит. *Невозможным* называется событие, которое в результате испытания произойти не может.

Случайные события называются *несовместными* в данном испытании, если никакие два из них не могут появиться вместе.

Случайные события образуют *полную группу*, если при каждом испытании может появиться любое из них и не может появиться какое-либо иное событие, несовместное с ними.

Рассмотрим полную группу равновозможных несовместных случайных событий. Такие события будем называть *исходами* или *элементарными событиями*. Исход называется *благоприятствующим* появлению события, если этот исход влечет за собой появление события.

Вероятность наступления события A в некотором испытании равна отношению

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N},$$

где: N – общее число всех равновозможных, элементарных исходов данного испытания, которые образуют полную группу событий; N_A – количество элементарных исходов, благоприятствующих событию A .

Если величина не имеет набора конкретных значений, а изменяется непрерывно, т.е. множество событий не является дискретным, то для их вероятностного описания используется плотность вероятности. Например, пусть молекулы газа движутся хаотически в замкнутом сосуде. Если разделить весь объем сосуда и вне его на бесконечное число малых объемов ΔV_i , то при числе актов наблюдения $N \rightarrow \infty$ вероятность обнаружения какой-то молекулы N_i раз в объеме ΔV_i при каком-то наблюдении равна

$$P(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}.$$

Если сосуд с газом замкнут, то во всех объемах вне сосуда молекул нет и вероятность их обнаружения вне сосуда равна нулю.

Даже если внутри сосуда все объемы ΔV_i равны по величине, то вероятность попадания молекулы в каждый из них не одинакова (например, если сосуд находится в поле тяготения).

Поэтому вводят плотность вероятности, которая равна вероятности появления молекулы в бесконечно малом объеме, отнесенной к величине объема:

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow \infty} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\substack{\Delta V_i \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \frac{N_i}{N \Delta V_i}$$

Тогда если провести N_0 наблюдений, то в объеме dV в окрестности точки (x, y, z) молекула будет обнаружена в числе случаев

$$dN = N_0 f(x, y, z) dV.$$

В конечном объеме V_1 молекула будет обнаружена число раз, равное

$$N(V_1) = N_0 \int f(x, y, z) dx dy dz.$$

Тогда вероятность обнаружения молекулы в объеме V_1 равна

$$P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N_0} = \int f(x, y, z) dx dy dz.$$

Следовательно, если плотность вероятности известна в какой-либо области, то это позволяет найти вероятность события в этой области.

Если $V_1 \rightarrow \infty$, то при каждом наблюдении частица окажется в какой-то точке пространства и тогда $N(V_1 \rightarrow \infty) = N_0$. Вероятность нахождения частицы в объеме $V_1 \rightarrow \infty$ (т.е. в какой-то точке пространства)

$$P(V_1 \rightarrow \infty) = \frac{N(V_1 \rightarrow \infty)}{N_0} = 1 = \int_{V_1 \rightarrow \infty} f(x, y, z) dx dy dz.$$

Это выражение называется *условием нормировки плотности вероятности* и показывает, что при каждом наблюдении молекула будет обнаружена в какой-то точке пространства.

Если известно, что молекула в замкнутом объеме V , ограниченном стенками сосуда, то условие нормировки имеет вид

$$\int_{V_1 \rightarrow \infty} f(x, y, z) dx dy dz = 1.$$

Если *два события взаимно исключают* друг друга, например, в объеме V есть два непересекающихся объема V_1 и V_2 , и, следовательно, нахождение частицы в объеме V_1 исключает ее появление в объеме V_2 , то вероятность этого события

$$P(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = P(V_1) + P(V_2)$$

называется *теоремой сложения взаимоисключающих событий*.

Пусть есть система различных взаимно исключających событий, N_i – число исходов испытаний, в которых произошло событие, обозначенное индексом i . Тогда

$$N_1 + N_2 + \dots + N_N = \sum_{i=1}^N N_i = N \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^N \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^N P_i = 1,$$

где $P_i = \frac{N_i}{N}$ – вероятность i -го события.

Выражение $\sum_i^N P_i = 1$ называется *условием нормировки вероятностей*.

Если возможно одновременное наступление событий A и B , а общее число испытаний равно N , то пусть в N_A случаях произошло событие A , а в N_B случаях произошло событие B , а в N_{AB} случаях одновременно произошли оба события (они учитывались дважды).

Тогда общее число событий A или B равно:

$$N_{A+B} = N_A + N_B - N_{AB}.$$

Разделив обе части этого равенства на N , получим:

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB),$$

где $P(AB) = \frac{N_{AB}}{N}$ – вероятность совместного наступления событий A и B .

Если события A и B взаимно исключающие, то $P(AB) = 0$.

1.2.2. Условная вероятность. Теорема умножения. Среднее значение дискретной и непрерывной случайных величин. Дисперсия

Условной вероятностью называется вероятность наступления события A при условии, что произошло событие B . Пусть число исходов, при которых произошло событие B равно N_B и из этого общего числа в N_{AB} случаях произошло событие A . Тогда условная вероятность

$$P(A / B) = \frac{N_{AB}}{N_B}.$$

Формулу удобно преобразовать, разделив числитель и знаменатель правой части на $P(A / B) = \frac{N_{AB} / N}{N_B / N} = \frac{P(AB)}{P(B)}$ – вероятность совместного наступления событий A и B .

$P(AB) = P(B)P(A/B)$ называется *теоремой умножения вероятностей*.

При континуальном (непрерывном) определении вероятности условная вероятность $P(V_1 / V_2)$ нахождения частицы в объеме V_1 , в случае если она находится в объеме V_2 , сводится к вычислению вероятности нахождения частицы в объеме V_{12} в случае, если она находится в объеме V_2 , поэтому

$$P(V_1 / V_2) = \frac{V_{12}}{V_2}.$$

Независимыми называются события, если вероятность наступления одного из них не зависит от того, наступило или не наступило другое событие.

Для независимых событий $P(AB) = P(A)P(B)$.

Вероятность одновременного наступления событий A, B, C

$$P(ABC) = P(AB)P(C/AB) = P(A)P(B/A)P(C/AB).$$

В случае независимых событий: $P(ABC) = P(A)P(B)P(C)$ – необходимое и достаточное условие независимости трех событий.

Если случайная величина x принимает ряд значений x_1, x_2, \dots, x_N , то ее среднее значение определяется равенством

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N x_i.$$

Но среди значений x_i могут быть одинаковые, поэтому сумму по i в правой части надо перегруппировать, чтобы в нее входили только разные:

$$\langle x \rangle = \sum_i^N \left(\frac{N_j}{N} \right) x_j,$$

где $N = \sum_i^N N_j$ – число одинаковых членов, имеющих одинаковое значение x_j .

Так как $P_j = \frac{N_j}{N}$ – вероятность того, что x принимает значение x_j , то формулу для среднего значения можно записать в виде

$$\langle x \rangle = \sum_i^N P_j x_j.$$

Эта формула определяет математическое ожидание случайной величины с учетом вероятности.

Среднее значение непрерывно изменяющейся величины вычисляется по аналогичной формуле. Пусть есть функция $\varphi(t)$, тогда ее среднее значение в интервале от t_0 до t_1 определяется по формуле $\langle \varphi \rangle_t = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} \varphi(t) dt$.

Для непрерывно изменяющейся случайной величины

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

где $f(x)$ – плотность вероятности распределения величины x .

Дисперсия случайной величины характеризует «разброс» ее значений около ее среднего значения. Она определяется средним квадратом отклонения рассматриваемой величины от ее среднего значения и задается формулой

$$\sigma^2 = \left\langle \left[x^2 - 2x\langle x \rangle + (\langle x \rangle)^2 \right] \right\rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2.$$

Стандартным или среднеквадратичным отклонением называется корень квадратный из дисперсии.

Дисперсия:

а) для дискретной случайной величины

$$\sigma^2 = \sum_j \left[(x_j - \langle x \rangle)^2 P_j \right];$$

б) для непрерывной случайной величины

$$\sigma^2 = \int (x_j - \langle x \rangle)^2 f(x) dx.$$

1.2.3. Макроскопическое и микроскопическое состояния вещества

Системой называется конечная область пространства с находящимися в ней физическими объектами исследования. Такая конечная область пространства может иметь различные виды границ:

1) как материальную (например, стенка сосуда), так и воображаемую, проведенную в пространстве мысленно; 2) неподвижную или подвижную; 3) проницаемую или непроницаемую для вещества; 4) проницаемую или непроницаемую для переноса энергии (в этом случае граница классифицируется по формам энергии, которые через нее могут транспортироваться).

Система характеризуется не только особенностями своей границы, но и физическими или химическими свойствами вещества, находящегося в занимаемой системой области пространства.

В качестве такой системы, изолированной от внешних воздействий, рассмотрим идеальный газ, находящийся в сосуде с объемом V . Вследствие хаотического движения молекул газа через некоторый промежуток времени в сосуде установятся определенные значения температуры и давления, и, в отсутствие внешних воздействий, эти значения не будут изменяться с течением времени (будут стационарными), т.е. эта система перейдет в состояние термодинамического равновесия.

Установившиеся значения давления, температуры (измеряемые параметры) характеризуют это стационарное состояние термодинамического равновесия всей системы и поэтому называются макроскопическими, и, соответственно вся система называется *макроскопической* или вещество находится в *макроскопическом состоянии*.

Равновесным называется стационарное макроскопическое состояние газа, находящегося в изолированном от внешней среды объеме. В стационарном состоянии макроскопические характеристики – давление, температура, объем – сохраняют свои постоянные значения во времени, причем давление и температура имеют постоянные значения во всех частях объема. Под частями объема имеют в виду достаточно большие части, в которых содержится очень большое число частиц.

В любом агрегатном состоянии существует тепловое движение частиц. Например, в идеальном газе модель частиц – материальные точки, движущиеся между соударениями друг с другом или со стенками сосуда поступательно хаотически.

Микроскопическим называется состояние газа, характеризующееся изменяющимися координатами и скоростями всех его частиц. Если число частиц N , то в декартовой системе отсчета необходимо указать $3N$ координат и $3N$

проекций скоростей, причем их значения следует рассматривать как случайные величины. Следовательно, макроскопическое состояние осуществляется посредством громадного множества микроскопических состояний.

Задача статистической физики состоит в исследовании связи между микро- и макроскопическими состояниями систем.

Статистической системой для идеального газа является огромное число его частиц, движущихся в объеме замкнутого сосуда. Если есть очень большое число сосудов с одинаковым числом частиц в них, то такая совокупность одинаковых статистических систем называется *статистическим ансамблем*. Тогда, можно считать, что одно и то же макроскопическое состояние осуществляется в большом числе систем ансамбля, находящихся в различных микроскопических состояниях.

Микроканоническим ансамблем называется набор одинаковых изолированных систем с одинаковой энергией, т.е. это статистический ансамбль макроскопической изолированной системы с постоянными значениями объема V , числа частиц N и энергии.

Кроме микроканонических в статистической физике рассматриваются также канонические и некоторые другие ансамбли. Метод ансамблей был введен в статистическую физику в 1902 г. американским физиком Гиббсом (1839–1903).

Даже при нахождении в одном и том же стационарном макросостоянии в системе непрерывно изменяются микросостояния. Поскольку микросостояния системы характеризуются непрерывно изменяющимися значениями координат и скоростей частиц, то, как узнать о том, что микросостояние изменилось?

Так как частицы вещества имеют определенные размеры $d \approx 10^{-10}$ м, то считается, что частица изменила свое пространственное положение, если она из объема, который она занимала, перешла в другой объем, который может занимать. При таком представлении весь объем, занимаемый газом, представляется разбитым на ячейки с объемом d^3 , которые могут быть занятыми отдельными частицами.

Движение частиц состоит в скачкообразном переходе из одной ячейки в другую. В каждой из ячеек частица пребывает в течение интервала времени по порядку величины, равному d / v , где v – скорость частицы.

Тогда микросостояния отличаются по положениям частиц, которые распределены определенным образом по ячейкам, на которые разбит рассматриваемый объем и, в каждой ячейке, находится одна частица. Переходы частиц из одной ячейки в другую и составляют смысл изменения микросостояний системы.

Число таких ячеек в объеме 1 м^3 равно $N = \frac{1}{d^3} \approx 10^{30}$, а при нормальных атмосферных условиях концентрация идеального газа $n = 2,7 \cdot 10^{25}$, т.е. столько частиц находится в 1 м^3 . Следовательно, в таких условиях на одну частицу приходится $\frac{N}{n} \approx 4 \cdot 10^4$ ячеек и большинство ячеек свободно. Можно

представить, что на одну частицу приходится кубический объем, содержащий 40000 ячеек, причем вдоль ребра этого объема расположено 30 ячеек.

Тогда в идеальном газе среднее расстояние между ячейками или частицами более чем 30 раз больше линейных размеров одной ячейки или частицы.

Чтобы различить микросостояния по скоростям частиц, необходимо найти такое изменение скорости, при котором состояние движения частицы считается изменившимся, или ввести «ячейки скоростей», как и для координат. Эту задачу классическая теория не могла разрешить, она была решена лишь с появлением моделей и законов квантовой физики.

В квантовой физике координаты и скорости частиц не могут быть определены независимо друг от друга, а движение частицы определяется ее импульсом, а не скоростью. В пространстве координат-импульсов, называемом *фазовым*, объем ячейки, которую может занимать одна частица определяется соотношением $(\Delta x \Delta y \Delta z)_0 (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)_0 = (h)^3$, где $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Частицы, входящие в каждую систему микроканонического ансамбля, можно считать пронумерованными. Пусть пронумерованы также и ячейки, в которых могут находиться частицы.

Если система находится в равновесном состоянии, то для рассматриваемой частицы все ячейки равноценны и все местоположения равновозможны. Если ансамбль содержит очень большое число систем N_a , то число систем, в которых данная частица окажется в ячейке 1, равно числу систем, в которых она оказалась в ячейке 2, и т.д.

Микросостояние характеризуется положением всех частиц, входящих в систему, и если для каждой частицы возможно нахождение в любой ячейке, то все распределения частиц по ячейкам также равновозможны или все микросостояния равновероятны. *Постулатом равновероятности* называется утверждение, что все микросостояния равновероятны.

1.2.4. Среднее по ансамблю и среднее по времени. Эргодическая гипотеза

В системе координат, одинаковой для всех систем ансамбля, можно найти среднее значение квадрата координаты частицы по определению средней

величины $\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2$, которое называется *средним по ансамблю*.

В этом равенстве индекс a показывает, что вычисляемая величина является средней по ансамблю, N_a – число систем в ансамбле, x_i – координата частицы в i -ой системе ансамбля.

Если число ячеек в каждой системе ансамбля $N \approx 10^{30}$, а число всех систем в ансамбле $N_a \gg N$, пусть число систем ансамбля, в которых частица находится в j -ой ячейке, равно N_{aj} . Тогда в соответствии с частотным определением вероятность этого равна

$$P = \frac{N_{aj}}{N_a}.$$

Преобразуем сумму в среднем значении так, чтобы сгруппировать члены, относящиеся к одной и той же ячейке, в различных системах ансамбля:

$$\sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 = \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2,$$

где x_j – x -я координата j -ой ячейки, N_{aj} число систем в ансамбле, в которых в j -ой ячейке находится частица, N – число ячеек в каждой системе статистического ансамбля.

Тогда $\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2 = \sum_{j=1}^N P_j x_j^2$, т.е. среднее по ансамблю может быть

вычислено с использованием вероятности.

В рассматриваемой модели координата $x(t)$ частицы изменяется скачками при переходе частицы из одной ячейки в другую. Тогда, на протяжении большого промежутка времени $T \rightarrow \infty$ среднее по времени:

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt.$$

Пусть x_i – координата ячейки, в которую перескакивает частица после в i -го скачка, Δt_i – время пребывания в этой ячейке. Тогда

$$\int_0^T x^2(t) dt = \sum_{i=1}^m x_i^2 \Delta t_i,$$

где m – число скачков за время T ,

$$\sum_{i=1}^m \Delta t_i = T.$$

При очень большом времени T частица много раз попадает в каждую ячейку. Таким образом, за время T она в j -ой ячейке проведет время

$$T_j = \sum \Delta t_j,$$

где сумма берется по всем i , соответствующим j -ой ячейке.

Тогда $T = \sum_{j=1}^N T_j$ и

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j P_j x_j^2,$$

где $P_j = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_j}{T}$ – вероятность пребывания частицы в j -ой ячейке.

Так как вероятности $P_j = P_i$ равны, то $\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t$ и это выражение носит название «эргодическая гипотеза»: среднее по ансамблю равно среднему по времени.

1.2.5. Формулы элементарной комбинаторики

Для прямого расчета числа микросостояний необходимы некоторые математические формулы теории размещений. Пусть имеется n мест и n различных предметов.

Если взять какой-либо предмет из этих n , то его можно разместить на n имеющихся мест n способами. Тогда второй предмет при каждом из n положений первого предмета может быть помещен в $(n-1)$ мест и, следовательно, два предмета могут быть размещены на n местах $n(n-1)$ различными способами. Соответственно третий предмет после размещения первых двух может быть размещен на $(n-2)$ мест и, следовательно, три предмета на n местах могут быть размещены $n(n-1)(n-2)$.

Тогда n предметов могут быть размещены на n местах числом способов равным: $n(n-1)(n-2)\dots = n!$

Если имеется m предметов и их необходимо разместить по n местам, то при каждом размещении m предметов $(n-m)$ мест будут свободными. Если бы эти $(n-m)$ мест были заняты различными предметами, то при каждом фиксированном расположении m предметов их можно было бы разместить $(n-m)!$ различными способами.

Если перебрать все возможные размещения m предметов по n местам и при каждом из них произвести $(n-m)!$ размещений $(n-m)$ других предметов на оставшихся $(n-m)$ местах, то всего получается число различных размещений $m + (n-m) = n$ различных предметов по n различным местам, т.е. $n!$ Следовательно, искомое число способов размещения m предметов по n различным местам равно:

$$P(n, n-m) = \frac{n!}{(n-m)!}.$$

При этом комбинации размещений, отличающиеся лишь порядком считаются одинаковыми. Число перестановок для двух предметов равно $2!$ и, следовательно, общее число различных групп по два предмета, которые можно образовать из n предметов, равно $\frac{n(n-1)}{2!}$. Тогда число способов, которыми

можно выбрать m различных предметов из n различных предметов:

$$C(n, m) = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-(m-1))}{m!} = \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

1.3. Основы статистики

1.3.1. Вероятность макросостояния

Вероятность макросостояния определяется посредством большого числа микросостояний. Обозначим Γ_0 общее число состояний, достижимых для системы в соответствии с гипотезой эргодичности. Тогда на основании постулата равновероятности для микросостояний и определения вероятности

$$P_a = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_0}.$$

Число микросостояний Γ_a называется *термодинамической вероятностью макроскопического состояния*. Это число не является вероятностью в математическом смысле, поскольку она всегда или равна или меньше единицы, число же Γ_a , очень большое. Тем не менее, оно получило название вероятности (термодинамической), поскольку с его помощью по формуле находится вероятность соответствующего макросостояния.

В случае идеального газа сравнительно легко осуществить прямой подсчет числа микросостояний по пространственным переменным. Распределения частиц по координатам (пространственным ячейкам) и импульсам (импульсным ячейкам) можно рассматривать как независимые. Поэтому *полное число микросостояний системы равно произведению числа пространственных микросостояний на число импульсных микросостояний*.

Пусть идеальный газ занимает объем V , n – число частиц в этом объеме. Число ячеек, которые могут занимать частицы $N = \frac{V}{d^3}$, где $d \sim 10^{-30} \text{ м}^3$.

Найдем вероятность такого макроскопического состояния системы, при котором в некотором фиксированном объеме V_1 , составляющем часть объема V , находится m частиц, причем $V_1 \leq V$ и $m \leq n$. Объем V_1 , не должен быть слишком малым и должен содержать, по крайней мере, m ячеек, в которых могли бы помещаться m частиц. Число ячеек в объеме V_1 равно $N_1 = \frac{V_1}{d^3}$, поэтому $N_1 \geq m$.

Общее число микросостояний равно числу способов, которыми можно разместить n частиц по N ячейкам. Предполагается, что частицы отличимы друг от друга (например, пронумерованы). Это означает, что два микросостояния, в которых частицами заняты одни и те же ячейки, различны, если, например, две частицы поменялись местами в каких-то ячейках.

Рассматриваемые частицы совершенно одинаковы по свойствам, поэтому свойства двух микросостояний, в которых частицы обменялись местами, должны быть совершенно одинаковыми; тем не менее, мы считаем эти микросостояния различными. Это имеет вполне определенный физический смысл. Например, системе требуется определенное время для того, чтобы пройти эти кажущиеся одинаковыми микросостояния. Поэтому для полного числа микросостояния системы получаем: $\Gamma_0 = \frac{N!}{(N-n)!}$.

Найдем число микросостояний для макросостояния, когда в объеме V_1 , содержится m частиц. Обозначим это число $\Gamma(V_1, m)$. Тогда общее число микросостояний для них $\gamma(V_1, m) = \frac{N_1!}{(N_1 - m)!}$

В остальной части объема $(V-V_1)$ содержится $(n-m)$ остальных частиц, и число микросостояний, которые для них доступны:

$$\gamma(V-V_1, n-m) = \frac{(N-N_1)!}{[N-N_1-(n-m)]!}.$$

Таким образом, для конкретных m частиц, находящихся в объеме V_1 , общее число микросостояний, посредством которого реализуется макросостояние, равно $\gamma(V_1, m)\gamma(V-V_1, n-m)$.

Однако это произведение не дает всех микросостояний, посредством которых реализуется макросостояние. Это только то число микросостояний, которое соответствует некоторому конкретному набору частиц m в объеме V_1 .

Но m частиц из общего числа n частиц можно выбрать $\frac{n!}{m!(n-m)!}$ способами.

Поэтому общее число микросостояний, посредством которых реализуется макросостояние

$$\Gamma(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \gamma(V_1, m) \gamma(V-V_1, n-m).$$

Тогда вероятность макросостояния равна

$$P(V_1, m) = \frac{\Gamma(V_1, m)}{\Gamma_0} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \frac{N_1!(N-N_1)!(N-n)!}{(N_1-n)! [N-N_1-(n-m)]! N!}.$$

Данную формулу можно привести к более простому виду с учетом того, что входящие в нее числа для идеального газа весьма велики при нормальных условиях. При нормальном атмосферном давлении в объеме $V_1=1 \text{ см}^3$, $n \approx 10^{19}$, $N \approx 10^{24}$, $N_1 = 10^{24}$, можно считать, $N_1 \gg m$.

Кроме того, при больших n выполняется формула Стирлинга

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n,$$

которая доказывается исходя из равенства:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{n=1}^n \ln n \Delta n,$$

где $\Delta n = 1$, но при больших n величина Δn может считаться малой, поэтому можно записать

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n dn = n \ln n - n = n(\ln n - 1)$$

(в правой части этой формулы пренебрегли 1, так как $n \gg 1$).

1.3.2. Биномиальное распределение

Если в формуле вероятности макросостояния использовать формулу Стирлинга, учитывая, что $N_1 \gg m$, $N - N_1 \gg n - m$, $N \gg n$, то можно записать

$$(N_1 - m)! = \left(\frac{N_1 - m}{e}\right)^{N_1 - m} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1 - m} \left(1 - \frac{m}{N_1}\right)^{N_1 - m} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1 - m} e^{-m},$$

где $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n = e^x$. При аналогичном преобразовании факториалов в формуле вероятности макросостояния получим:

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \frac{N_1^m (N - N_1)^{n-m}}{N^n} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \left(\frac{N_1}{N}\right)^m \left(1 - \frac{N_1}{N}\right)^{n-m},$$

где $p = \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V}$ – вероятность нахождения частицы в объеме V_1 , а величина $1 - \frac{N_1}{N} = q = 1 - p$ – вероятность нахождения частицы в остальной части объема $(V - V_1)$.

Так как частица либо находится в объеме V_1 , либо в объеме $(V - V_1)$, то $p + q = 1$ и формулу для вероятности макросостояния удобно записать через вероятности нахождения частицы в объемах V_1 или в объеме $(V - V_1)$

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}.$$

Полученное выражение называется *биномиальным распределением*, так как, практически совпадает с формулой бинома Ньютона.

Из этой формулы следует, что значение этой вероятности очень мало и при очень малых значениях $m \rightarrow 0$ и при очень больших значениях $m \rightarrow n$:

$$P(V_1, m \rightarrow 0) \approx q^n \rightarrow 0 \text{ и } P(V_1, m \rightarrow n) \approx p^n \rightarrow 0$$

Следовательно, при каком-то промежуточном значении m вероятность достигает максимума значения, для определения которого преобразуем выражение к виду

$$\frac{n!}{m!(n-m)!} \approx \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\left(\frac{m}{e}\right)^m \left(\frac{n-m}{e}\right)^{n-m}} \approx \left(\frac{n}{m}\right)^m \frac{\left(1 - \frac{n}{m}\right)^m}{\left(1 - \frac{n}{m}\right)^n}.$$

Так как $n \rightarrow \infty$, то $\left(1 - \frac{n}{m}\right)^n = e^{-m}$ и формулу для вероятности можно записать

$$P(V_1, m) \approx \left(\frac{n}{m} e\right)^m p^m q^{n-m} = \left(\frac{n p}{m q}\right)^m q^n.$$

Дифференцируя это выражение по m и приравнявая производную к нулю, получаем уравнение для определения значения m_0 , при котором достигается максимальное значение вероятности:

$$\ln\left(\frac{n p}{m q} - 1\right) = 0 \text{ и } m_0 \approx \frac{np}{q} \approx np, \text{ так как } q \approx 1.$$

Так как при этом расчете использовались приближения, то можно говорить об этом значении как о приблизительном. Более точные расчеты показывают, что оно соблюдается с громадной точностью при большом числе частиц n в объеме V и при не слишком малом объеме V_1 .

По определению $\frac{n}{V} = n_0$ – концентрация частиц, если бы они были распределены по всему объему равномерно, тогда $n_{\text{макс}} = \frac{m_0}{V_1}$ – наиболее вероятная концентрация частиц в объеме V_1 .

Так как $p = \frac{V_1}{V}$, то $n_{\text{макс}} = n_0$, т.е. наиболее вероятной концентрацией частиц в объеме V_1 является такая, которая соответствует равномерному распределению частиц по всему объему.

Так как объем V_1 выбирался произвольно, то отсюда следует, что наиболее вероятным распределением плотности частиц в объеме является равномерное по всему объему. Такое состояние замкнутой системы является стационарным и равновесным (по определению) и, следовательно, равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

1.3.3. Распределения Пуассона и Гаусса. Флуктуации

Обозначим $\langle m \rangle$ среднее число частиц в объеме V_1 . Так как средняя концентрация частиц во всем объеме равна $\langle n \rangle = \frac{n}{V}$, то $\frac{\langle m \rangle}{V_1} = \frac{n}{V}$ или $\frac{V_1}{V} = \frac{\langle m \rangle}{n}$

Тогда выражение для вероятности

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \left(\frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m}.$$

Преобразуем правую часть:

$$P_n(m) = \frac{n(n-1)\dots(n-m+1)}{m!} \frac{(\langle m \rangle)^m}{n^m} \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m} = 1 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) \dots \left(1 - \frac{m-1}{n}\right) \frac{(\langle m \rangle)^m}{m!} \frac{\left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^n}{\left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m}.$$

Тогда при $n \rightarrow \infty$ и, с учетом соотношения $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\alpha}{n}\right) = e^{-\alpha}$ получается предельная форма биномиального распределения или распределения Пуассона:

$$P(m) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle},$$

т.е. вероятность обнаружить при наблюдении m событий, если в некотором объеме в интервале времени наблюдается среднее число событий $\langle m \rangle$.

В физике часто важно знать не только вероятность наблюдения множества событий, их среднее число, но и насколько вероятно наблюдать какое-то из этих событий.

В отличие от распределения Пуассона, *нормальное распределение Гаусса* характеризуется двумя независимыми параметрами x и σ . Здесь x – среднее число отсчетов, которое мы ожидаем получить в случае многократного повторения измерений, σ – среднее стандартное отклонение.

Выражение для плотности вероятности при нормальном распределении:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right],$$

где $x = \mu$ – среднее значение, которому соответствует максимум плотности вероятности, σ – дисперсия или среднеквадратичное отклонение.

Как видно из рисунка 1.3.3.1, максимум плотности вероятности на графике тем выше и уже, чем меньше среднеквадратичное отклонение.

Тогда функция распределения вероятностей имеет вид:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] dx.$$

Эта формула выражает *гауссовский* или *нормальный закон распределения*.

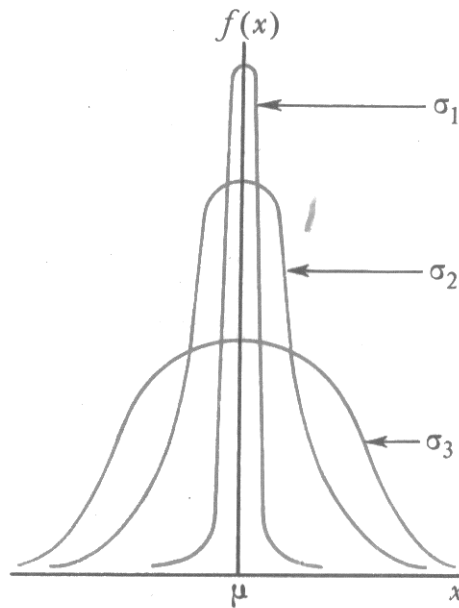


Рисунок 1.3.3.1 – Изменение вида гауссовского распределения в зависимости от дисперсии $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$

В любой системе, даже термодинамически равновесной, возможны случайные отклонения от средних значений, которые можно определять на протяжении значительного времени измерения термодинамических параметров состояния системы.

Флуктуациями (от лат. fluctuatio – колебание) называются отклонения от средних значений термодинамических параметров состояния системы, которые

возникают вследствие хаотического теплового движения частиц термодинамической системы.

Пусть x – какая-то характеристика равновесного состояния системы, а $\langle x \rangle$ – среднее значение этой величины. Тогда величина флуктуации определяет отклонение от среднего значения $\Delta x = x - \langle x \rangle$, а среднее значение самой флуктуации равно нулю: $\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$.

Для количественной оценки величины флуктуаций используется среднее значение квадрата флуктуации или

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Среднеквадратичной флуктуацией называется величина $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$.

Относительной среднеквадратичной флуктуацией называется отношение среднеквадратичной флуктуации к среднему значению флуктуации $\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle}$.

В равновесном состоянии термодинамической системы для всех величин: давление, температура, внутренняя энергия и т.д. наблюдаются флуктуации. Для всех этих величин значение их относительных флуктуаций обратно

пропорциональна корню из количества частиц в системе: $\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

1.4. Статистические распределения

1.4.1. Распределение Максвелла по скоростям

Как уже обсуждалось, в фазовом пространстве координат-импульсов одна частица занимает ячейку, с объемом $(\Delta x \Delta y \Delta z)_0 (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)_0 = (h)^3$, где $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка.

Пусть температура газа T , масса всех частиц одинакова и равна m , все направления скоростей одинаково вероятны, а проекции скорости на оси координат независимы друг от друга.

Пусть $dn(v)$ – число частиц, скорости которых заключены между v и $v + dv$, общее число молекул n . Тогда относительное число молекул со скоростью v

$$f(v) = \frac{dn(v)}{n dv},$$

где $\frac{dn(v)}{n} = dP(v)$ – вероятность иметь такую скорость.

Кроме того, средняя кинетическая энергия частицы идеального газа равна:

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Используя эти соотношения и формулы теории вероятности, Максвелл записал функцию распределения молекул по скоростям:

$$f(v) = \frac{dn(v)}{ndv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right),$$

Тогда относительное число молекул, имеющих скорость v , равно:

$$\frac{dn(v)}{n} = dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Эта формула называется *распределением Максвелла по скоростям*.

Так как в это выражение входит масса молекулы, то это распределение зависит от рода газа и от температуры.

На рисунке 1.4.1.1 представлено распределение Максвелла при различных температурах газа.

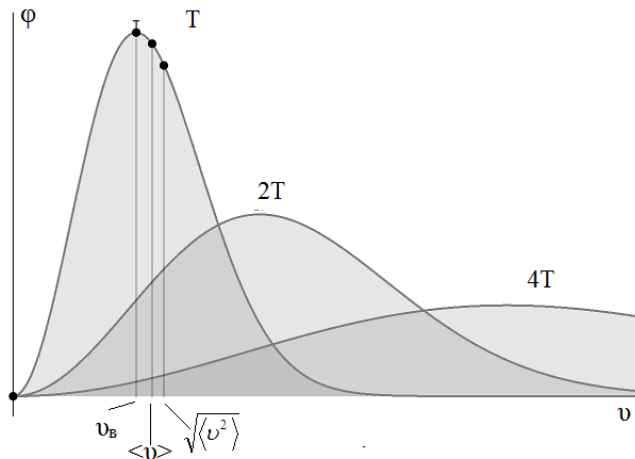


Рисунок 1.4.1.1 – Распределение Максвелла

Учтено ли в полученном распределении то, что, например, в результате столкновений молекул, изменяются не только величины скоростей, но и их направления?

Общий принцип, используемый в статистической физике и квантовой механике, называется *принципом детального равновесия* и выполняется для многих случайных процессов и физических систем. Согласно *принципу детального равновесия* вероятность прямого перехода между двумя дискретными состояниями равна вероятности обратного перехода. Следовательно, любой микроскопический процесс в равновесной системе между дискретными состояниями протекает с такой же скоростью, что и обратный процесс.

Тогда можно записать аналогичные выражения для проекций скоростей на оси OX, OY и OZ

$$\varphi(v_x) = \frac{dn(v_x)}{ndv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

$$\varphi(v_y) = \frac{dn(v_y)}{ndv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right),$$

$$\varphi(v_z) = \frac{dn(v_z)}{ndv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right).$$

1.4.2. Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости

Задание скоростей всех молекул газа эквивалентно заданию положения их скоростных точек в пространстве скоростей.

Выделим элементарный скоростной объём, как показано на рисунке 1.4.2.1:

$$d\omega = dv_x dv_y dv_z.$$

В распределения Максвелла по величине скорости справа содержится функция, не зависящая от направления скорости. Объем сферического слоя, в котором находятся молекулы со скоростями v и $v + dv$, равен $d\omega = 4\pi v^2 dv$.

Тогда вероятность того, что скорость молекулы равна v :

$$F(v) = 4\pi v^2 f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

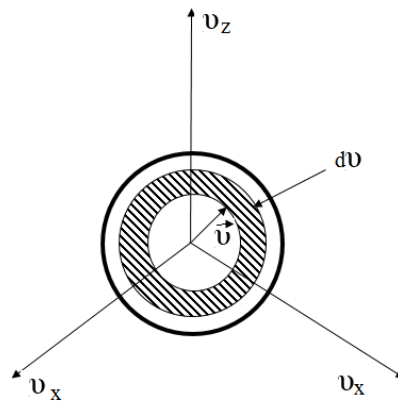


Рисунок 1.4.2.1 – Система координат в пространстве скоростей

Среднее значение функции вычисляется по формуле $\langle \varphi \rangle = \int_0^\infty \varphi(v) f(v) dv$.

Тогда величины средних характерных при данной температуре скоростей для идеального газа:

$$\text{средняя скорость } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

$$\text{средняя квадратичная скорость } v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Для того, чтобы вычислить наиболее вероятную скорость, которая соответствует максимуму функции, необходимо взять производную и приравнять ее к нулю $\frac{df(v)}{dv} = 0$. Тогда $v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

Если ввести относительную скорость, величина которой показывает, какую часть данная скорость составляет от наиболее вероятной $u = \frac{v}{v_g}$, то можно записать *приведенное* распределение Максвелла

$$f(u) = \frac{dn(u)}{ndu} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) u^2.$$

В такой форме распределение Максвелла не зависит ни от рода газа, ни от температуры.

Используем приведенное распределение Максвелла и оценим число молекул в различных областях этого распределения. Если плотность молекул n_0 ,

то число молекул $N(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{v_1}{v_g}}^{\frac{v_2}{v_g}} e^{-u^2} u^2 du$.

Имеются таблицы интеграла $\varphi(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} u^2 du$. С их помощью рассчитывается число молекул

$$N(v_1, v_2) = n_0 \left[\varphi\left(\frac{v_2}{v_g}\right) - \varphi\left(\frac{v_1}{v_g}\right) \right],$$

$$N(v_g, \infty) = 0,5724n_0, \quad N(0,5v_g, 1,5v_g) = 0,7053n_0, \quad N(2v_g, \infty) = 0,0460n_0.$$

Следовательно, большая часть из всех молекул имеет значение скорости вблизи наиболее вероятной, и мало молекул со скоростями, значительно отличающихся от наиболее вероятной. Наглядно это показано на рисунке 1.4.2.2 при температуре $T_1 > T_2$.

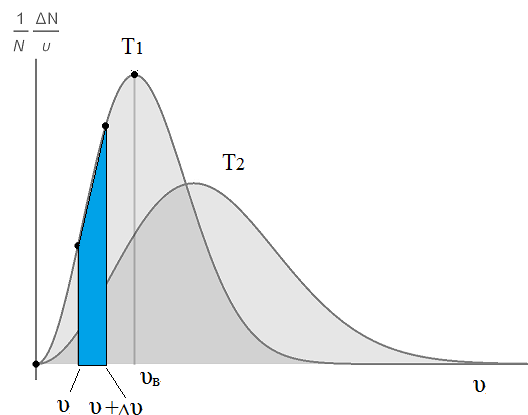


Рисунок 1.4.2.2 – Расчет числа молекул с определенной скоростью

1.4.3. Границы применимости распределения Максвелла

При достаточно низких температурах классическое приближение при описании газов непригодно, так как становятся существенными квантовые эффекты. Оценим эти температуры для различных газов.

Согласно квантовому принципу неопределенности Гейзенберга, невозможно одновременно знать точное положение и точную скорость (импульс) объекта, так как каждый объект проявляет свойства как частицы, так и волны. Следовательно, частица не может находиться в состояниях, в которых координаты её центра инерции и импульс одновременно принимают вполне определённые, точные значения, т.е. выполняется соотношение:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar,$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $h \cong 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, Δx – среднеквадратическое отклонение координаты; Δp – среднеквадратическое отклонение импульса.

Выделим в газе маленький кубик со сторонами Δx , Δy , Δz , на который в среднем приходится одна частица. Исходя из принципа неопределённости (без учёта численных коэффициентов порядка единицы), можно заключить, что если произведение квантовых неопределённостей координаты и импульса частицы много больше h :

$$\Delta x \cdot p_x \gg h, \Delta y \cdot p_y \gg h, \Delta z \cdot p_z \gg h,$$

то движение частицы в этом кубике можно рассматривать с точки зрения классической физики.

Отсюда $V_0 p^3 \gg h^3$, где $V_0 = \Delta x \Delta y \Delta z$ – объём кубика, p – некоторый средний импульс, характеризующий движение частиц газа. Или

$$\left(\frac{h}{p}\right)^3 \ll V_0, N \left(\frac{h}{p}\right)^3 \ll V, n \left(\frac{h}{p}\right)^3 \ll 1,$$

где n – концентрация частиц.

В квантовой механике если объект проявляет свойства как частицы, так и волны, то длина этой волны (волны де-Бройля) даётся формулой $\lambda = h/p$, где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, а p – импульс частицы.

Тогда полученное выражение $n \left(\frac{h}{p}\right)^3 = n \lambda^3 \ll 1$, где $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m v}$ – длина волны де-Бройля.

Если взять для оценки $v = \langle v_{\text{кв.}} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, то последнее условие

примет вид: $T \gg T_g$, где $T_g = \frac{h^2}{3km} n^{2/3}$ – температура вырождения газа, т.е.

температура, при которой будут проявляться квантовые свойства частиц.

Следовательно, классический способ рассмотрения применим при температурах, значительно превышающих температуру вырождения.

Газы ниже температуры вырождения называются *вырожденными*. К ним классический способ рассмотрения не применим.

Для обычных атомных и молекулярных газов T_g близка к абсолютному нулю (например, для *He* температура вырождения $T_g \sim 3\text{К}$). Для всех остальных газов (за исключением водорода) T_g ещё ниже, чем для гелия. Поэтому к таким газам в температурной области их существования (до температуры сжижения) практически всегда применимо классическое рассмотрение.

Для электронного газа в металлах $T_g \sim 10^4\text{К}$, т.е. функция распределения Максвелла неприменима.

Таким образом, для реальных газов вследствие того, что массы частиц достаточно большие, квантовые эффекты начинают сказываться лишь при очень низких температурах. Если рассматривать электронный газ в металле, то квантовые эффекты уже существенны при комнатной температуре. Поэтому для описания электронного газа в металлах применяются соотношения квантовой механики, а для реальных газов в области комнатных температур можно применять законы классической физики, и, тогда можно разделить пространственные и импульсные координаты частиц.

1.4.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

В ряде способов проверки распределения Максвелла используются молекулярные пучки, формируемые из молекул вещества, испаряющегося в вакуумной камере.

В опыте Ламмерта (1929 г.) молекулярный пучок пропусклся через два вращающихся диска с радиальными щелями, смещёнными друг относительно друга на некоторый угол φ , как показано на рисунке 1.4.4.1.

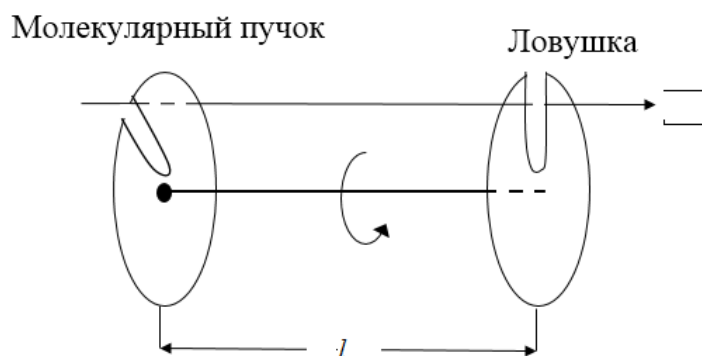


Рисунок 1.4.4.1 – Схема опыта Ламмерта

Если диски вращаются с угловой скоростью ω , то они повернутся на угол φ в течении времени $\Delta t = \frac{\varphi}{\omega}$.

Тогда за этот промежуток времени через обе щели пролетят молекулы со скоростями $v = \frac{l}{\Delta t} = \frac{l\omega}{\varphi}$, где l – расстояние между дисками. Так как щели в дисках имеют определенные размеры, то через щели пролетят молекулы, имеющие скорости в некотором интервале скоростей Δv .

При изменении скорости вращения дисков ω через щели будут пролетать из пучка молекулы, обладающие различными значениями скорости.

Можно различными методами определять количество пролетевших через щели молекул. Например, если молекулярный пучок создавался из испаряющихся атомов легкоплавкого металла, то, в результате их осаждения на экране за отведенное время из атомов формировался слой определенной толщины, позволяющей найти их количество.

Определяя относительное число частиц, имеющих скорость в каком-то интервале, можно построить ступенчатую гистограмму, которая при уменьшении величины интервалов скоростей Δv будет приближаться к некоторой плавной кривой, такой пример приведен на рисунке 1.4.4.2.

Сравнение с данными на рисунке 1.4.2.2 показывает, что эта кривая является изображением теоретически полученной Максвеллом функции распределения молекул по скоростям.

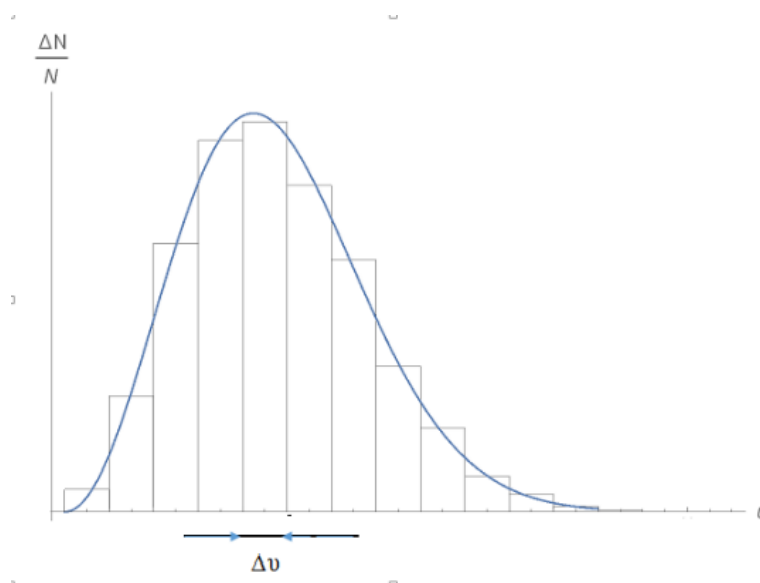


Рисунок 1.4.4.2 – Гистограмма, полученная из опытов Ламмерта

В другом методе измерения скоростей молекул использовался эффект Доплера. Пусть молекула, практически не движущаяся поступательно, излучает свет с некоторой частотой ν_0 , регистрируемый каким-то приемником. При приближении к приемнику с относительной скоростью v_1 , регистрируемая частота света равна $\nu_0 \left(1 + \frac{v_1}{c} \right)$, т.е. смещена в сторону больших частот. Если

молекула удаляется от приемника, с такой же по модулю скоростью, то регистрируемая частота равна $\nu_0 \left(1 - \frac{v_1}{c} \right)$.

Различные эксперименты с использованием газоразрядных источников показывали, что в спектре излучения светящегося газа регистрируется не только основная частота ν_0 , но и все другие частоты, в соответствии с проявлением эффекта Доплера.

Так как интенсивность излучения на какой-либо частоте пропорциональна числу молекул, движущихся в одном направлении, с какой-то скоростью, то регистрируется определенный интервал частот с различной интенсивностью, соотношение величин которых непосредственно иллюстрирует распределение максвелла для молекул по скоростям.

1.4.5. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Число ударов молекул о стенку

На основании полученных распределений Дж. К. Максвелл сформулировал теорему о равномерном распределении энергии между различными видами хаотического движения частиц: в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы приходится количество энергии $\frac{kT}{2}$.

Как уже обсуждалось, для молекулы из N атомов общее число степеней свободы равно:

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

где $i_{\text{пост.}}$ – число поступательных степеней свободы, $i_{\text{вращ.}}$ – число вращательных степеней свободы, $i_{\text{кол.}}$ – число колебательных степеней свободы.

Тогда среднее значение полной энергии теплового движения молекулы из N атомов равно: $\langle \varepsilon \rangle = i \frac{kT}{2}$.

В зависимости от рассматриваемой модели хаотического движения при определении числа степеней свободы частицы учитываются те из них, которые вносят существенный вклад в ее кинетическую энергию. Например, если в качестве модели хаотического движения молекулы идеального газа рассматривается материальная точка, то в каждый момент времени она может иметь три координаты и имеет три степени свободы, поэтому полная энергия теплового движения такой молекулы равна: $\langle \varepsilon \rangle = 3 \frac{kT}{2}$.

Если для газа учитывается число степеней свободы i , то внутренняя энергия моля газа равна:

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle = i N_A \frac{kT}{2} = \frac{i}{2} RT.$$

Тогда молярная теплоемкость при изохорном процессе $c_{v,V} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT}$, так как согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV, \quad dV = 0.$$

Следовательно, молярная теплоемкость при изохорном процессе равна $c_{v,V} = \frac{i}{2}R$, а при изобарном процессе $c_{v,p} = c_{v,V} + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$.

Отношение $\gamma = \frac{c_{v,p}}{c_{v,V}} = \frac{i+2}{i}$ называется коэффициентом Пуассона и,

следовательно, зависит от характера движения молекул и числа степеней свободы.

В области комнатных температур это соотношение хорошо согласуется с опытом, но, при рассмотрении характера движения молекул газа в большом интервале температур, необходимо учитывать, например, что вращательная и колебательная энергии молекулы могут принимать лишь определенные значения (квантованы).

1.5. Распределение молекул по энергиям

1.5.1. Основное уравнение кинетической теории газов

В молекулярно-кинетической теории рассматривается простейшая модель газа – идеальный газ, частицы которого: 1) так малы, что их объемом можно пренебречь по сравнению с занимаемым объемом сосуда; 2) взаимодействуют друг с другом и со стенками сосуда только при соударениях, которые рассматриваются как абсолютно упругие.

В результате каждого столкновения между молекулами и молекул со стенками скорости молекул изменяются по модулю и по направлению; а между столкновениями молекулы движутся равномерно и прямолинейно.

Рассмотрим абсолютно упругий удар молекулы со стенкой. При упругом взаимодействии со стенкой сосуда проекция v_x скорости молекулы, перпендикулярная стенке, изменяет свой знак на противоположный, а проекция v_y скорости, параллельная стенке, остается неизменной, как показано на рисунке 1.5.1.1.

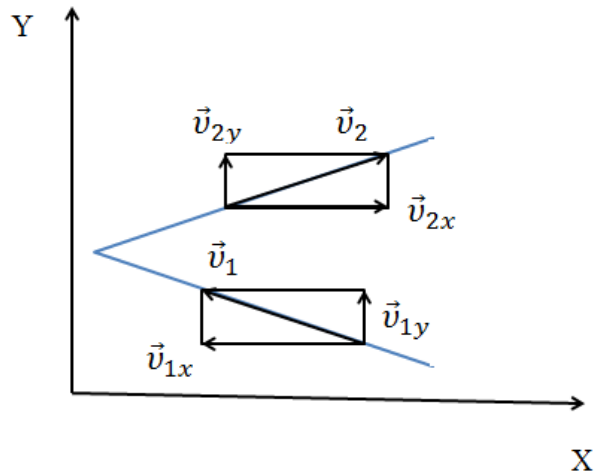


Рисунок 1.5.1.1 – Упругое соударение молекулы со стенкой

Тогда изменение импульса молекулы равно $2m_0 \cdot v_x$, где m_0 – масса молекулы. Рассмотрим на стенке некоторую поверхность площадью S , как показано на рисунке 1.5.1.2. За время Δt с этой поверхностью столкнутся все молекулы, имеющие проекцию скорости v_x , направленную в сторону стенки, и находящиеся в цилиндре с основанием площади S и высотой $v_x \Delta t$.

Пусть концентрация молекул в сосуде n , тогда число молекул в этом объеме равно $nSv_x \Delta t$, но только одна половина из них движется к стенке, а вторая движется от стенки. Поэтому число ударов о стенку равно $\frac{1}{2}nSv_x \Delta t$, а импульс каждой молекулы при ударе изменяется на $2m_0 \cdot v_x$, поэтому изменение импульса всех молекул в этом объеме равно $m_0 n S v_x^2 \Delta t$.

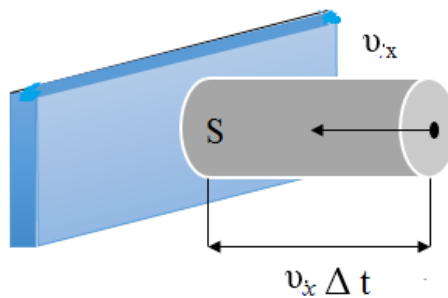


Рисунок – 1.5.1.2 Расчет числа ударов молекул

По второму закону Ньютона это изменение импульса определяется импульсом силы со стороны стенки $F_{cm} \Delta t$, где F_{cm} – средняя сила, действующая на молекулы со стороны стенки. По третьему закону Ньютона $\vec{F}_{cm} = -\vec{F}$, где \vec{F} – сила ударов молекул на стенку и тогда $F \Delta t = m_0 n S v_x^2 \Delta t$.

Разделим обе части этого выражения на $S \Delta t$ и получим выражение для давления газа на стенку $p = \frac{F}{S} = m_0 n v_x^2$.

При выводе этого выражения не учтено, что проекции v_x на ось ОХ могут иметь различные значения для разных молекул. Как уже обсуждалось, в состоянии термодинамического равновесия устанавливается статистическое распределение молекул по скоростям, при котором модули скоростей и их проекции на координатные оси подчиняются распределению Максвелла.

Так как все направления движения молекул равновероятны, то квадраты проекций скорости равны $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ и $v_x^2 = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, где $\langle v^2 \rangle$, согласно распределению Максвелла, квадрат средней скорости или средняя квадратичная скорость.

Тогда давление газа равно $p = \frac{F}{S} = \frac{m_0 n \langle v^2 \rangle}{3}$. Так как среднее значение кинетической энергии молекул $\langle \epsilon \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$, то давление равно $p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon \rangle$, т.е. при постоянной концентрации давление газа пропорционально средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

Для одноатомного идеального газа средняя кинетическая энергия равна $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$ и тогда получается формула для давления $p = nkT$ или *основное уравнение молекулярно-кинетической* (МКТ) теории газов.

Согласно *основному уравнению молекулярно-кинетической* теории газов давление идеального газа не зависит от химической природы газа, а определяется концентрацией молекул и абсолютной температурой.

Если использовать соотношения для концентрации $n = \frac{N}{V}$, числа молекул $N = N_A \nu = N_A \frac{m}{M}$, где ν – число молей газа, m – масса газа, M – молярная масса,

то получим уравнение Менделеева – Клайперона $pV = \frac{m}{M} RT$, где

$R = kN_A = 8,31441 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – универсальная газовая постоянная. При

постоянном числе молей получим уравнение Клапейрона $\frac{pV}{T} = \text{const}$.

Если газ, состоящий из различных молекул, можно считать идеальным, он занимает некоторый объем V при температуре T , то, например, для газа из трех различных молекул можно записать

$$p = nkT = \frac{N_1 + N_2 + N_3}{V} kT = (n_1 + n_2 + n_3)kT = p_1 + p_2 + p_3.$$

Парциальным (лат. partialis «частичный» от pars «часть») называется давление, которое оказывал бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объёму смеси при той же температуре.

Следовательно, давление, создаваемое газовой смесью в сосуде равно сумме парциальных давлений газов, входящих в эту смесь $p = \sum_i p_i$. Это выражение называется *законом Дальтона*.

1.5.2. Распределение Больцмана

При рассмотрении распределения Максвелла и получении основного уравнения МКТ не учитывалось, что на молекулы могут действовать внешние силы, например, в реальных условиях молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли.

Австрийский физик Л. Больцман использовал распределение Максвелла и рассмотрел систему молекул идеального газа, находящегося в гравитационном поле Земли, считая, что в пределах объема, занимаемого газом поле тяготения однородно (т.е. сила тяготения имеет одинаковое направление и величину во всех точках), температура постоянна и масса всех молекул одинакова.

При условии, что молекулы газа движутся независимо друг друга, вероятность того, что концентрация молекул, находящихся в объеме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ вблизи точки с координатами (x, y, z) равна:

$$dn(x, y, z) = A_1 n \cdot e^{\frac{-U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz,$$

где A_1 – постоянная, которая находится из условия нормировки, что концентрация частиц во всем объеме:

$$\int_V dn = \int_V dn(x, y, z) = A_1 n \int_V e^{\frac{-U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz = n.$$

Формула $\frac{dn}{n dx dy dz} = A_1 \cdot e^{\frac{-U(x,y,z)}{kT}}$ называется *распределением Больцмана* и

задает относительную пространственную концентрацию частиц в зависимости от их потенциальной энергии в поле Земли.

На практике рассчитывать постоянную A_1 часто нет необходимости, так как часто важно распределение концентрации частиц, а не общая концентрация.

Поэтому если известно, что в точке с координатами x_0, y_0, z_0 концентрация частиц $n_0 = n_0(x_0, y_0, z_0) = \frac{dn}{dx_0 dy_0 dz_0}$, то согласно распределению Больцмана

$$\frac{n_0(x_0, y_0, z_0)}{n} = A_1 e^{\frac{-U_0}{kT}}.$$

Выразив постоянную A_1 , можно записать формулу в виде

$$n(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) e^{\frac{-U(x,y,z) - U_0}{kT}},$$

который более удобен при расчетах, если принять $U_0 = 0$ в точке с координатами (x_0, y_0, z_0) и тогда получаем распределение Больцмана

$$n(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) e^{\frac{-U(x,y,z)}{kT}}.$$

Распределение Больцмана можно также получить рассмотрев как изменяется давление воздуха в зависимости от высоты над поверхностью Земли. Под воздействием гравитационного поля Земли, с одной стороны, и хаотического теплового движения молекул, с другой стороны, возникает некоторое стационарное состояние газа, при котором давление воздуха с увеличением высоты над поверхностью Земли убывает.

Получим закон изменения давления воздуха с высотой, считая, что поле тяготения однородно (т.е. сила тяготения имеет одинаковое направление и величину во всем рассматриваемом объеме газа), воздух можно считать идеальным газом с постоянной температурой и одинаковой массой всех молекул.

Если атмосферное давление на высоте h равно p , как показано на рисунке 1.5.2.1, то на высоте $h + dh$ оно равно $p + dp$ (при $dh > 0$, $dp < 0$, так как установлено, что давление с высотой убывает). Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой dh с основанием площадью 1 м^2 .

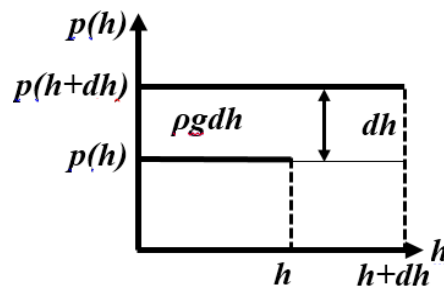


Рисунок 1.5.2.1 – Зависимость давления от высоты

Разность давлений равна $p - (p + dp) = \rho g dh$, где ρ – плотность газа на высоте h , так как рассматривается такое малое изменение высоты dh , что изменением плотности газа можно пренебречь.

Следовательно, $dp = -\rho g dh$.

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $pV = \frac{m}{M}RT$, получим $\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$.

Тогда изменение давления $dp = -\frac{Mg}{RT} p dh$ или $\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$.

Если с изменением высоты от h_1 до h_2 давление изменяется от p_1 до p_2 то проинтегрируем выражение $\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh$ и получим $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1)$.

Тогда соотношение давлений на различных высотах

$$p_2 = p_1 e^{-\frac{Mg(h_2-h_1)}{RT}}.$$

Полученное выражение называется *барометрической формулой*. Оно позволяет определить атмосферное давление в зависимости от высоты или,

измерив давление, найти высоту. В силу того, что высота исчисляется от уровня моря, на этом уровне давление принято за нормальное p_0 , тогда:

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

Если использовать основное уравнение МКТ $p = nkT$, то получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}},$$

где n – концентрация молекул на высоте h , n_0 – концентрация молекул на высоте $h=0$, т.е. возле поверхности Земли. Так как молярная масса равна $M = m_0 N_A$, где

m_0 – масса молекулы, а $\frac{R}{N_A} = k$, то

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}},$$

где $U = m_0gh$ – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, h – высота над поверхностью Земли.

Тогда получаем $n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$ – распределение Больцмана, т.е. концентрация молекул газа является функцией потенциальной энергии молекулы в гравитационном поле Земли и температуры.

Больцман доказал, что эта формула справедлива не только в случае потенциального поля сил земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

Учтем, что воздух состоит из различных молекул, имеющих отличающиеся массы, причем плотность вероятности нахождения некоторой молекулы на высоте h не зависит от местоположения всех остальных молекул.

Считая температуру постоянной, запишем:

$$n_1 = n_{01} e^{-\frac{U_1}{kT}} = n_{01} e^{-\frac{m_1gh}{kT}} \quad \text{и} \quad n_2 = n_{02} e^{-\frac{U_2}{kT}} = n_{02} e^{-\frac{m_2gh}{kT}}.$$

Из этих формул следует, что, например, если $m_2 > m_1$, то концентрация молекул с большей массой убывает с возрастанием высоты в большей степени, чем для молекул с меньшей массой.

1.5.3. Экспериментальное подтверждение распределения Больцмана

Французский ученый Ж. Б. Перрен в 1908 г. наблюдал под микроскопом движение в гравитационном поле Земли частичек гуммигута, взвешенных в воде. Гуммигут представляет собой смолу, которая не растворяется в воде, но при ее измельчении маленькие частицы распределены в объеме воды и удерживаются в нем из-за сил поверхностного натяжения.

В гравитационном поле Земли частицы, совершая хаотическое броуновское движение, распределялись по высоте слоя воды в сосуде подобно молекулам газа в гравитационном поле.

Во время наблюдения объектив микроскопа перемещали вертикально вниз по высоте слоя воды на 0,01 мм, фотографировали и подсчитывали число частиц

на фото. Максимальное число частиц оказалось возле дна сосуда, в нижней части слоя воды, а распределение частиц по высоте слоя воды соответствовало броуновскому распределению, что следовало из следующих расчетов.

Для частиц гуммигута в жидкости (эмульсии), потенциальная энергия с учетом действия выталкивающей силы Архимеда равна $U = (m_0 - m_{ж})gh$, где m_0 – масса частицы, $m_{ж}$ – масса объёма жидкости, вытесненной частицей. Тогда распределение Больцмана для концентрации частиц можно записать в виде $n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh}{kT}}$ и это броуновское распределение было подтверждено для измеренных концентраций частиц на разных высотах слоя жидкости

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{U_1}{kT}} = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh_1}{kT}} \quad \text{и} \quad n_2 = n_0 e^{-\frac{U_2}{kT}} = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh_2}{kT}}.$$

Кроме того, по значениям определенных экспериментально концентрациям можно найти $\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{(m_0 - m_{ж})g(h_2 - h_1)}{kT}$.

Разность масс можно выразить через массу частиц гуммигута:

$$m_0 - m_{ж} = (\rho_0 - \rho_{ж})V = \rho_0 V \frac{(\rho_0 - \rho_{ж})}{\rho_0} = m_0 \frac{(\rho_0 - \rho_{ж})}{\rho_0},$$

где $\rho_0, \rho_{ж}$ – плотности частиц гуммигута и эмульсия.

Из полученных данных можно было определить величины постоянной Больцмана

$$k = \frac{m_0(\rho_0 - \rho_{ж})g(h_2 - h_1)}{\rho_0 T \ln \frac{n_1}{n_2}}$$

и числа Авогадро

$$N_A = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{k} = \frac{\rho_0 RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{m_0(\rho_0 - \rho_{ж})g(h_2 - h_1)}.$$

Как уже обсуждалось, закон изменения давления воздуха в зависимости от высоты над поверхностью Земли или барометрическая формула также подтверждает распределение Больцмана (считая поле тяготения однородным, а воздух – идеальным газом с постоянной температурой и одинаковой массой всех молекул).

При тех же условиях: однородное поле тяготения и постоянная температура, но с учетом различий в массах молекул получается, что концентрация молекул с большей массой убывает с возрастанием высоты в большей степени, чем для молекул с меньшей массой.

Атмосфера (от др. греч. ἀτμός – пар и σφαῖρα – шар) – газовая оболочка, окружающая Землю, содержит порядка 10 различных газов, из которых примерно 78 % по объему и 75 % по массе составляет азот, и примерно 21 % по объему и 23% по массе составляет кислород.

Так как массы молекул азота 28 а.е.м. и кислорода 32 а.е.м. имеют близкие значения, то такие соотношения по объему и массе для этих двух газов сохраняются примерно до высоты 40 км (хотя с увеличением высоты плотность атмосферы уменьшается).

На высотах больше 40 км под воздействием космических излучений наблюдается диссоциация молекул кислорода и, соответственно возрастает концентрация атомарного кислорода. Такой же процесс наблюдается и для молекул азота, но начиная с высоты 200 км.

Согласно распределению Больцмана, концентрация молекул, и, соответственно и плотность атмосферы с высотой уменьшается.

1.5.4. Распределение Максвелла – Больцмана. Понятие о распределении Гиббса

Полученное распределение Больцмана описывается в пространстве координат x, y, z и позволяет определить зависимость концентрации молекул от координат $n(x, y, z)$. Распределение Максвелла в фазовом пространстве для проекций скоростей v_x, v_y, v_z позволяет определить функцию распределения по скоростям $f(v_x, v_y, v_z)$.

Если ввести 6-мерное пространство, характеристиками молекул в котором являются величины x, y, z и v_x, v_y, v_z , то функция распределения в таком пространстве будет зависеть от этих шести переменных: $n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$.

Пространственные переменные x, y, z и компоненты скорости v_x, v_y, v_z статистически независимы друг от друга, поэтому можно записать:

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z)$$

или

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U(x,y,z) + E_k(v_x, v_y, v_z)}{kT}},$$

где выражение для кинетической энергии имеет вид:

$$E_k(v_x, v_y, v_z) = \frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}$$

Полученная формула для $n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$ называется *распределением Максвелла – Больцмана* и может применяться в случаях, когда полная энергия молекулы равна сумме ее кинетической энергии поступательного движения и потенциальной энергии во внешнем силовом поле $E = E_k + U$.

Необходимо отметить, что при выводе распределения Максвелла-Больцмана считалось, что температура газа не зависит от координаты точки, т.е. температура газа на всех высотах над поверхностью Земли при термодинамическом равновесии должна быть одинакова (рассматривается термодинамическое равновесие газа без учета разнообразных атмосферных течений).

Объяснение этому дал Максвелл. Если количество каких-то молекул движется вверх против направления силы тяжести, то их кинетическая энергия и соответственно температура этой системы должна уменьшаться. Но если какая-то часть молекул имеет недостаточную кинетическую энергию, то их движение вверх в гравитационном поле не происходит, а концентрация этой части молекул уменьшается с высотой.

Распределение Больцмана является частным случаем канонического распределения Гиббса для идеального газа во внешнем потенциальном поле.

В модели идеального газа взаимодействие между молекулами рассматривается только при соударениях, поэтому при отсутствии взаимодействия между молекулами распределение Гиббса будет представлять собой произведение распределений Больцмана для отдельных частиц газа.

1.5.5. Броуновское движение

В 1827 г. английский ученый - ботаник Роберт Броун наблюдал в микроскоп плавающие в воде частички цветочной пыльцы. Он обнаружил, что частицы пыльцы непрерывно беспорядочно движутся, совершая разнообразные вращательные и поступательные движения, причем это беспорядочное движение никогда не прекращается.

В настоящее время «*Броуновским движением*» называется беспорядочное движение микроскопических частиц твердого вещества, взвешенных в жидкости или газе. Размеры этих микроскопических частиц $0,1 \sim 1$ мкм, поэтому их можно наблюдать в оптический микроскоп, а их движение вызвано ударами со стороны молекул воды (размеры около $0,0003$ мкм), которые находятся в беспорядочном тепловом движении, и, вследствие этого толкают броуновскую частицу.

Броуновское движение является следствием и свидетельством непрерывного хаотического движения мельчайших частиц вещества, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды.

Факт броуновского движения служит доказательством статистической теории и может быть объяснен только с позиций МКТ, так как это движение обусловлено флуктуациями давления на частицу со стороны молекул среды.

Скорость броуновских частиц быстро меняется по величине и направлению и зависит от их массы и вязкости окружающей среды. Если фиксировать положение частицы через небольшие равные промежутки времени, то построенная таким образом траектория оказывается чрезвычайно сложной и запутанной, например, как на рисунке 1.5.5.1.

Вследствие хаотического движения частиц, импульс, передаваемый ей за малый промежуток времени, можно считать случайной величиной. Тогда сила \vec{F} , действующая на частицу – случайная величина.

Запишем уравнение движения частицы в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}.$$

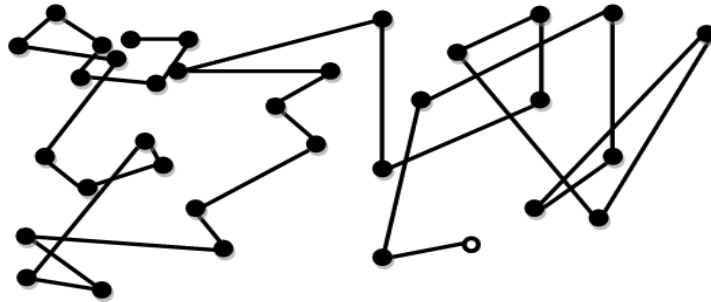


Рисунок 1.5.5.1 – Броуновское движение

Представим силу \vec{F} в виде двух слагаемых: \vec{F}_c – случайной силы со средним значением равным нулю $\langle \vec{F}_c \rangle = 0$, и силы вязкого трения, среднее значение которой, согласно соотношению Эйнштейна, пропорционально скорости частицы $\langle \vec{F}_c \rangle = -\frac{\vec{v}}{b}$, где b – подвижность частицы.

Тогда:
$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_c - \frac{\vec{v}}{b}.$$

Для шарообразной твердой частицы подвижность была теоретически вычислена Стоксом:

$$b = \frac{1}{6\pi\eta a},$$

где η – вязкость жидкости, a – радиус частицы.

Спроецируем уравнение движения на направление оси OX

$$m \frac{dv_x}{dt} = F_{cx} - \frac{v_x}{b} \quad \text{или} \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = F_{cx} - \frac{1}{b} \frac{dx}{dt}.$$

Средние значения проекций ускорения $\frac{dv_x}{dt}$ и случайной силы F_{cx} равны нулю. Умножим все члены уравнения на x :

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = xF_{cx} - \frac{x}{b} \frac{dx}{dt}.$$

В ходе преобразований получим:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = xF_{cx} - \frac{1}{2b} \frac{d(x^2)}{dt}.$$

К системе броуновских частиц применима эргодическая гипотеза из статистической физики о том, что средние по времени значения физических величин равны их средним статистическим значениям. Тогда можно провести

усреднение выражения по ансамблю частиц:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \langle x F_{cx} \rangle - \frac{1}{2b} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle.$$

Поскольку броуновская частица находится в тепловом равновесии со средой, то по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы,

$$\frac{m}{2} \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Кроме того, так как смещение x частицы и сила F_{cx} являются

независимыми случайными величинами, то $\langle x F_{cx} \rangle = \langle x \rangle \langle F_{cx} \rangle = 0$. Обозначив

$f = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$, получим неоднородное дифференциальное уравнение

$$m \frac{df}{dt} - 2kT + \frac{f}{b} = 0,$$

общее решение которого имеет вид

$$f(t) = 2bkT + (f_0 - 2bkT) e^{-\frac{t}{mb}},$$

где f_0 – значение $f(t)$ в начальный момент времени, которое можно положить равным нулю.

Тогда $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 2bkT \left(1 - e^{-\frac{t}{mb}} \right)$ и $\langle x^2 \rangle = 2bkTt \left[1 - \frac{mb}{t} \left(1 - e^{-\frac{t}{mb}} \right) \right]$.

Если $\frac{t}{mb} \ll 1$, то разложив экспоненту в ряд Маклорена до второго члена

включительно, получим $\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m} t^2 = \langle v_x \rangle^2 t^2$.

Т.е. при малых промежутках времени t броуновская частица движется равномерно со средней скоростью теплового движения.

При $\frac{t}{mb} \gg 1$ получим $\langle x^2 \rangle = 2bkTt$.

Так как $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, то $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ вследствие изотропности броуновского движения $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$.

Поэтому $\langle r^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle = 6bkTt$.

Полученное выражение называется формулой Эйнштейна-Смолуховского и показывает, что средний квадрат смещения броуновских частиц пропорционален времени t наблюдения.

Кроме поступательного броуновского движения можно наблюдать вращательное броуновское движение, т.е. беспорядочное вращение броуновской частицы в результате ударов молекул среды.

В случае вращательного движения среднее значение квадрата угла поворота частицы (угловое смещение) определяется по формуле $\langle \Delta\varphi^2 \rangle = 2D_{вр} \tau$, где $D_{вр}$ –

коэффициент диффузии для сферической броуновской частицы с радиусом a .

Коэффициент диффузии для сферических частиц рассчитывается по формуле

$$D_{ep} = \frac{kT}{8\pi\eta a^3},$$

где η - коэффициент динамической вязкости, T – температура.

Эффект вращательного движения гораздо труднее наблюдать, но он также был подтвержден опытами Перрена.

Модельный опыт по наблюдению вращательного броуновского движения поставлен Капплером в 1932 г. Капплер осуществил опыт по наблюдению колебаний под ударами молекул легкого зеркальца, подвешенного на тонкой нити. Под ударами молекул зеркало совершает крутильные колебания, которые можно фиксировать по отклонению светового луча, отраженного от зеркала.

Пусть модуль кручения нити D , момент инерции зеркала относительно оси кручения J , угол поворота зеркала φ . Уравнение крутильных колебаний имеет вид $J\varphi'' = -D\varphi$.

Умножив обе части уравнения на $\frac{d\varphi}{dt}$ и интегрируя, получаем закон сохранения энергии при колебаниях $\frac{1}{2}J(\varphi')^2 + \frac{1}{2}D\varphi^2 = const$.

Малые крутильные колебания являются гармоническими, поэтому

$$\frac{1}{2}J\langle(\varphi')^2\rangle = +\frac{1}{2}D\langle\varphi^2\rangle = \frac{1}{2}kT$$

согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Тогда для броуновских крутильных колебаний зеркала $\langle\varphi^2\rangle = \frac{kT}{D}$.

При $T \approx 290K$ и $D \approx 10^{-15} H$ величина $\langle\varphi^2\rangle \approx 4 \cdot 10^{-6}$, что можно измерить экспериментально.

1.5.6. Температура

Тепловыми называются различные явления в окружающем мире, связанные с нагреванием и охлаждением различных веществ и тел. На практике степень нагретости одного объекта оценивается «холодный», «горячий» по сравнению с другими объектами.

Понятие температуры вводится для характеристики различной степени нагретости тел. Для измерения «нагретости» тел могут быть использованы любые свойства твердых, жидких и газообразных веществ, изменяющиеся в зависимости от «нагретости», т.е. от температуры: физическое или химическое состояния, линейные размеры, электрические свойства, скорость звука в газах, собственная частота колебаний кварцевых резонаторов и др.

Температуру или «степень нагретости» измеряют с помощью термометра, который состоит из термометрического тела и термометрической величины.

Тело, выбираемое для измерения «нагретости», называется термометрическим, а величина, посредством которой измеряется «нагретость», называется термометрической величиной.

Например, от «нагретости» твердого тела изменяются его размеры, у газа изменяется давление при неизменном объеме и т.д. Температура является макроскопическим параметром, т.е. описывает макроскопическое состояние системы. Любой метод измерения температуры требует установления температурной шкалы.

Эмпирическая температурная шкала формируется на фиксировании двух основных температур (реперных точек), которые соответствуют точкам фазовых равновесий.

В 1724 г. Г. Фаренгейтом была предложена температурная шкала, в которой за одну реперную точку $32^{\circ}F$ принята температура замерзания чистой воды, а за вторую – температура кипения воды $212^{\circ}F$. Один градус Фаренгейта равен $1/180$ разности этих температур.

В шкале Р. А. Реомюра (1730 г.) за 0 градусов принята температура замерзания воды, а за 80 градусов – температура кипения воды.

Шкалу Цельсия предложил шведский астроном Андерс Цельсий в 1742 г. На практике наиболее существенные изменения при изменении степени нагретости наблюдаются для воды, поэтому в шкале Цельсия за 0° принята температура замерзания воды, а за 100° температура кипения воды (в первоначальном варианте шкалы 0° и 100° были наоборот). Состояние воды зависит от давления, поэтому в шкале Цельсия обе температуры вводятся при нормальном атмосферном давлении.

Как уже обсуждалось, в классической физике рассматривается давление идеального газа как результат ударов его молекул о стенки сосуда вследствие хаотического движения.

В 1848 г. Кельвин (Томсон) предложил новую температурную шкалу, в которой за ноль градусов принято температура, при которой равно нулю давление идеального газа, т. е. прекращается тепловое движение его молекул.

В шкале Кельвина величина градуса равна величине градуса в шкале Цельсия $1 K = 1^{\circ}C$, а соотношение температур $T = t^{\circ} + 273$.

Соотношение между средней кинетической энергией поступательного хаотического движения молекул идеального газа и температурой по шкале

Кельвина: $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$ – постоянная Больцмана.

Таким образом, физический смысл абсолютной температуры T в том, что она характеризует среднюю кинетическую энергию поступательного хаотического движения молекул.

Температуру $T = 0 \text{ К}$ называют *абсолютным нулем*. В настоящее время под абсолютным нулем принимают такую температуру, при которой прекращается тепловое хаотическое движение, т.е. средняя кинетическая энергия поступательного хаотического движения молекул равна нулю, но остается

потенциальная энергия их взаимодействия, а также энергия колебательного движения.

Для калибровки приборов используется так называемая тройная точка воды – определенные значения температуры $T=273,16\text{ K}$ ($0,01\text{ }^\circ\text{C}$) и давления $p=611,7\text{ Па}$, при которых вода может одновременно и равновесно существовать в трех агрегатных (фазовых) состояниях – газообразном, жидком и твердом.

Нулевая температура по шкале Цельсия лежит на $273,15\text{ K}$ выше абсолютного нуля и на $0,01\text{ K}$ ниже тройной точки воды. Температуры точек кипения воды ($373,15\text{ K}$) и таяния льда ($273,15\text{ K}$) являются функциями давления; при давлении $1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ один градус по шкале Цельсия определяется как

$$1^\circ\text{C} = \frac{t_{\text{точки кипения}} - t_{\text{точки таяния}}}{100},$$

причем $1^\circ\text{C} = 1\text{ K}$.

По методу измерения температуры термометры разделяются на: жидкостные; механические; электронные; оптические; газовые; инфракрасные.

Международная практическая температурная шкала (МПТШ-68) установлена в 1968 г. международным комитетом мер и весов на основе одиннадцати первичных воспроизводимых температурных точек (тройная точка воды, точки кипения неона, затвердевания серебра, золота и т.д.), каждой из которых присвоено определенное значение температуры. В МПТШ-68 различают международную практическую температуру Кельвина (T_{68}) и температуру Цельсия (t_{68}), причем $t_{68}=T_{68}-273,15\text{ K}$, $1^\circ\text{C}=1\text{ K}$. Кроме того 20 мая 2019 г. международным комитетом переопределено значение кельвина через постоянную Больцмана, а не через тройную точку воды. Следовательно, тройная точка теперь является измеренной величиной.

1.6. Первое начало термодинамики

1.6.1. Внутренняя энергия тела

Термодинамические системы – это системы, состоящие из большого числа частиц (молекул, атомов), взаимодействующих друг с другом и с внешними телами (или создаваемыми ими полями). Моль любого вещества содержит огромное число частиц равное числу Авогадро $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$.

Описание состояния и движения в системе такого множества частиц с точки зрения классической физики невозможно, так как в рамках классического подхода предполагается рассмотрение положения каждой частицы в отдельности и описание ее движения через соответствующее уравнение. Такой подход нерационален, поэтому для описания термодинамической системы используется не рассмотрение каждой частицы в отдельности, а усредненные характеристики всей системы. Тогда описать такую систему можно небольшим числом термодинамических параметров: объем V , число частиц N , давление p , температура T .

Существует три основные положения (утверждения), называемые началами, или законами, термодинамики для таких термодинамических систем, состоящих из огромного числа частиц.

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения и превращения энергии в самом общем его виде с учетом любых форм движения материи).

Второй закон определяет направление развития процессов в термодинамике.

Третий закон накладывает ограничения на процессы – недостижимость процессами термодинамического нуля температуры.

Термодинамический процесс представляет собой изменение состояния системы. Если первоначальное состояние является равновесным, то процесс может быть вызван только изменением внешних условий.

Основная задача термодинамики заключается в изучении макроскопических свойств материальных объектов на основе применения трех начал термодинамики, без рассмотрения микропараметров внутри системы.

Внутренней энергией (U) вещества называется сумма всех кинетическая энергий движения его частиц и потенциальных энергий их взаимодействия.

Бесконечно малое изменение энергии принято обозначать dU . Изменение энергии положительно, если внутренняя энергия системы увеличивается, и отрицательное, если уменьшается.

Уравнением состояния называется соотношение между термодинамическими параметрами системы, которая находится в состоянии термодинамического равновесия.

Уравнение состояния системы не содержится в постулатах термодинамики и не может быть выведено из них, а основывается на экспериментальных данных или моделях.

Термическое уравнение состояния связывает макроскопические параметры системы и для системы с постоянным числом частиц его общий вид можно записать так: $f(p, V, T) = 0$.

Например, термическим уравнением состояния идеального газа является уравнение Клапейрона-Менделеева: $pV = \nu RT$.

Калорическое уравнение состояния показывает, как внутренняя энергия выражается через давление, объем и температуру. Для системы с постоянным числом частиц оно выглядит так: $U = U(p, V, T)$ или, учитывая, что давление можно выразить из термического уравнения: $U = U(V, T)$.

Например, калорическим уравнением состояния одноатомного идеального газа является закон Джоуля о независимости энергии идеального газа от объема при постоянной температуре $U = \frac{3}{2}\nu RT + U_0$.

1.6.2. Количество теплоты. Работа. Первое начало термодинамики

Теплообменом называется процесс передачи теплоты от более нагретых тел к менее нагретым.

Количеством теплоты (Q) называется изменение внутренней энергии тел в процессе теплообмена. Бесконечно малое количество теплоты обозначают δQ и, если система получает тепло, то δQ – величина положительная, а, если система отдает тепло, то δQ – величина отрицательная.

Для изолированной системы, т.е. не обменивающейся количеством теплоты с телами, не входящими в систему, справедливо уравнение теплового баланса

$$\Delta U_{\text{общ}} = \sum_i \Delta U_i = \sum_i \delta Q_i = 0.$$

Работой термодинамической системы называется работа системы против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров системы.

Например, рассмотрим работу газа при его нагревании и, соответственно, расширении в сосуде, закрытом поршнем как показано на рисунке 1.6.2.1.

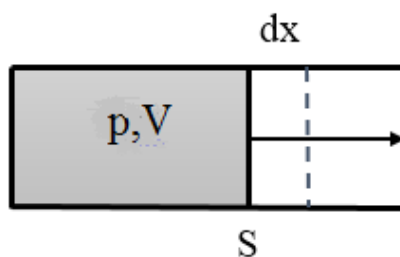


Рисунок 1.6.2.1 – Работа газа при нагревании

При расширении газа поршень совершает малое перемещение под действием силы давления газа $F = pS$, где p – давление газа, S – площадь поршня. Тогда работа при малом перемещении dx равна:

$$\delta A = pSdx = pdV.$$

Работа, производимая внешними силами над газом, имеет отрицательный знак, а работа, производимая газом при увеличении его объема — положительный знак.

При нагревании газ получил количество теплоты δQ , за счет которого увеличилась его температура и, соответственно, внутренняя энергия и совершена работа.

Первым началом термодинамики называется закон сохранения энергии: полученное количество теплоты равно сумме изменения внутренней энергии системы и работы, совершенной ею против внешних воздействий.

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

Тогда $\delta Q = dU + pdV$.

Внутренняя энергия U является функцией состояния, поэтому ее изменение записывается dU как полный дифференциал. Если некоторая бесконечно малая величина является полным дифференциалом, то соответствующая функция является функцией состояния.

Внутренняя энергия вещества является функцией макропараметров $U=U(T, V, N)$. Если N – число частиц фиксировано, тогда $U=U(T, V)$.

Тогда изменение внутренней энергии вещества можно представить:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

а первое начало:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV.$$

Если объем газа $V = const$ и $dV = 0$, то получаем калорическое уравнение состояния: $\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$, где $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ – теплоемкость при постоянном объеме.

Тогда калорическая формулировка первого начала термодинамики:

$$\delta Q = C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV.$$

Для газа можно также ввести калорическое уравнение состояния при изобарном процессе:

$$\delta Q_p = C_p dT.$$

Если в уравнении первого начала давление $p = const$, то:

$$C_p dT = C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Преобразовав выражение, получим:

$$\delta Q = C_V dT + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

1.6.3. Равновесные и неравновесные процессы. Обратимые и необратимые процессы. Релаксация

Равновесное состояние системы характеризуется определенными значениями макроскопических параметров p , V и T .

Например, для идеального газа согласно закону Бойля-Мариотта: произведение давления на объем для фиксированной массы газа зависит только от температуры. Тогда при выполнении указанных условий идеальный газ можно выбрать в качестве термометрического тела, а температуру можно определять в соответствии с уравнением состояния, используя в качестве термометрической величины, например давление.

Процессом называется переход системы из одного равновесного состояния в другое, т.е. от одних значений параметров p_1 , V_1 , T_1 к другим p_2 , V_2 , T_2 .

Равновесным тепловым процессом называется процесс перехода системы из одного равновесного состояния в другое в результате непрерывного ряда бесконечно близких равновесных термодинамических состояний.

Неравновесным называется тепловой процесс, при котором переход системы из одного равновесного состояния в другое происходит через неравновесные промежуточные состояния.

Обратимым называется равновесный тепловой процесс, если его можно провести в обратном направлении через те же промежуточные равновесные состояния, что и в прямом направлении так, чтобы в телах, окружающих систему, не осталось никаких изменений.

Необратимым называется процесс, при котором обратный переход через те же промежуточные состояния невозможен.

Равновесные процессы обратимы, неравновесные – необратимы. *Состоянием равновесия* называется состояние, в которое переходит всякая молекулярная система при отсутствии внешних на нее воздействий.

Релаксацией (от лат. *relaxatio* «ослабление, уменьшение») называется процесс установления термодинамического, а, следовательно, и статистического равновесия в физической системе, состоящей из большого числа частиц.

Если система не находится в состоянии равновесия или выведена из него, то она стремится прийти в это состояние.

1.6.4. Теплоемкость изотропных и однородных тел

Теплоемкостью тела называется количество теплоты, которое нужно подвести к нему или отнять от него для изменения его температуры на 1 K

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \text{ Единица измерения в международной системе единиц } [C]_{СИ} = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Удельной теплоемкостью называется количество теплоты необходимое для изменения температуры одного килограмма вещества на 1 K:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}$$

Удельная теплоемкость является характеристикой вещества, из которого тело состоит и дается в справочниках. Удельная теплоемкость измеряется в

$$[c]_{СИ} = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Молярной теплоемкостью называется количество теплоты необходимое для изменения температуры одного моля вещества на 1 K:

$$c_v = \frac{\delta Q}{\nu dT}.$$

1.6.5. Противоречия теории теплоемкости идеального газа с экспериментом

Экспериментальные данные для различных газов отличаются от теоретических не только значениями $c_{v,\nu}$, но и тем, что величина $c_{v,\nu}$ зависит от температуры, и с возрастанием температуры ее значение также увеличивается. Следовательно, существуют границы применимости классического закона равномерного распределения энергий по степеням свободы.

Это объясняется тем, что молекулы нельзя представить абсолютно твердыми шариками, движение которых подчиняется законам механики. Поскольку молекулы состоят из атомов, которые также не твердые шарики, то

необходимо учитывать, что атомы и составляющие их частицы не подчиняются законам классической механики, поэтому необходимо использовать законы квантовой механики.

Согласно этим законам вращательная и колебательная энергии частиц могут принимать не любые значения, а только дискретные: молекула может находиться лишь в некоторых так называемых стационарных состояниях, соответствующих определенным значениям энергии. В этих стационарных состояниях молекула имеет различные значения вращательной и колебательной энергий, а при столкновениях или других способах получения энергии молекула переходит из одного состояния в другое только при получении определенной порции энергии.

При увеличении температуры, кроме поступательного движения, наблюдается возникновение вращательного движения (включаются вращательные степени свободы) у все большего количества молекул газа, которые получая энергию переходят в другое стационарное состояние.

Энергии молекул в состояниях с различным колебательным движением по величине отличаются больше, чем в состояниях с различным вращательным движением. Поэтому при дальнейшем повышении температуры наблюдается возникновение колебательного движения (включаются колебательные степени свободы) и движение каждой молекулы еще более усложняется.

Качественное объяснение возрастания значения величины теплоемкости при увеличении температуры основано на том, что при увеличении температуры возрастает величина энергии, необходимой не только для поступательного, но и для результирующего сложного вращательно-колебательного движения каждой молекулы.

1.6.6. Изопроцессы в идеальном газе

Политропические процессы – это процессы с постоянным значением теплоемкости.

Пусть C – теплоемкость газа в процессе.

Используем формулы первого закона термодинамики и уравнения Клапейрона-Менделеева для одного моля идеального газа:

$$\delta Q = CdT = c_{v,V}dT + pdV ,$$

$$pV = RT .$$

Продифференцируем второе уравнение $pdV + Vdp = RdT$ и выразим из него $dT = \frac{pdV + Vdp}{R}$.

Универсальную газовую постоянную выразим из уравнения Майера $R = c_{v,p} - c_{v,V}$ и подставим в первый закон термодинамики

$$\left(\frac{C - c_{v,V}}{c_{v,p} - c_{v,V}} - 1 \right) pdV + Vdp = 0 .$$

Обозначим $n = \frac{c_{v,p} - C}{c_{v,v} - C}$ и разделим уравнение на pV

$$\left(\frac{c_{v,p} - C}{c_{v,v} - C}\right) \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \text{ или } n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Если $n = const$, то интегрируем: $n \ln V + \ln p = const$ или $\ln(pV^n) = const$.

Тогда $pV^n = const$ – уравнение политропического процесса, где n – показатель политропы:

$$n = \frac{C - c_{v,p}}{C - c_{v,v}}$$

Показатели политропы для изо процессов указаны в таблице 1.6.6.1.

Изо процессы – процессы в идеальных газах, которые протекают при одном постоянном параметре. Параметры для таких процессов приведены в таблице 1.6.6.2.

Таблица 1.6.6.1 – Показатели политропы для изо процессов

Процесс	Показатель политропы
Изотермический	1
Изохорный	∞
Изобарный	0
Адиабатный	γ

Таблица 1.6.6.2 – Работа, количество теплоты в изо процессах, первое начало термодинамики

Процесс	Работа	Количество теплоты	Первое начало ТД
Изотермический ($T=const$)	$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = A$
Изохорный ($V=const$)	0	$\Delta U = Q = \frac{m}{M} C_v \Delta T$	$\Delta U = Q$
Изобарный ($p=const$)	$A = \frac{m}{M} R \Delta T$	$Q = C_p \nu \Delta T$	$Q = \Delta U + A$
Адиабатный ($Q=const$)	$A = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2)$	0	$A = -\Delta U$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно получить 4 закона:

$$pV = \nu RT .$$

Работу в изо процессах можно определить, как площадь фигуры под графиком. Определяется путем интегрирования. Вид графиков изо процессов приведен в таблице 1.6.6.3.

Таблица 1.6.6.3 – Графики изопроцессов в pV координатах

Процесс	Закон	График
1	2	3
Изотермический ($T=\text{const}$)	Бойля-Мариотта $pV = \text{const}$	
Изохорный ($V=\text{const}$)	Шарля $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2}$	
1	2	3
Изобарный ($p=\text{const}$)	Гей-Люссака: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	
Адиабатный ($Q=\text{const}$)	Пуассона: $pV^\gamma = \text{const}$	

1.6.7. Скорость звука

При распространении звука в твердом теле могут возникать поперечные и продольные колебания.

Скорости поперечных и продольных волн рассчитываются:

$$v_{\text{прод}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

$$v_{\text{попереч}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

где E – модуль упругости, G – модуль сдвига и ρ – плотность среды.

В жидкостях могут распространяться только продольные звуковые волны:

$$v_{\text{попереч}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}},$$

где K – модуль упругости жидкости.

В газе нет поперечных колебаний, но есть продольные – звуковые колебания.

Скорость распространения продольных волн в газе:

$$v_z = \sqrt{-\frac{\Delta p}{\Delta v} v^2},$$

где $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$ – удельный объем газа, занимаемый единицей массы вещества.

Скалярная физическая величина, обычно обозначаемая v , обратная плотности вещества, в данном случае – плотности газа ρ . Знак « \rightarrow » указывает на противоположные изменения давления и удельного объема.

Если колебания плотности газа в продольных волнах происходят очень медленно (с малой частотой), то температура соседних участков, попеременно растянутых и сжатых, быстро выравнивается и деформации растяжения и сжатия происходят изотермически. Используя уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pV = \frac{m}{M} RT, \text{ получим } p \frac{V}{m} = pv = \frac{RT}{M} \text{ или } p = \frac{RT}{vM} \text{ и}$$

$$\left(\frac{dp}{dv} \right)_{T=\text{const}} = -\frac{RT}{Mv^2} = -\frac{p}{v}.$$

Скорость распространения волн с малой частотой:

$$v_{T=\text{const}} = \sqrt{pv} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Для высоких частот колебания происходят быстро и описаны адиабатически: $\left(\frac{dp}{dv} \right)_{Q=\text{const}} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{p}{v} = -\gamma \frac{p}{v}$, где показатель адиабаты $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Скорость распространения волн с большой частотой:

$$v_{Q=\text{const}} = \sqrt{\gamma pv} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}.$$

Уравнение неразрывности для газовых процессов:

$$\rho v S = \text{const}, \quad \rho_1 v_1 S_1 = \rho_2 v_2 S_2$$

при условии того, что плотность газа переменна.

Уравнение Бернулли при стационарном течении несжимаемой идеальной жидкости является следствием закона сохранения механической энергии. Это уравнение также можно записать для движущегося со скоростью v единичного

объема потока газа: $\frac{\rho v^2}{2} + \rho gh + p = \text{const}$, где ρ – плотность газа.

Для газа давление, плотность и температура являются взаимозависимыми величинами, поэтому уравнение Бернулли для газовых потоков:

$$\frac{v^2}{2} + P^* + gz = const,$$

где $P^* = \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho(p)} dp$, а z – вертикальная координата сечения трубки тока. Действие

силы тяжести несущественно, поэтому gz можно считать равным 0.

Существуют частные случаи уравнения Бернулли:

1) Уравнение Бернулли для изотермического течения идеального газа.

Из уравнения состояния идеального газа находят $P^* = \frac{p_0}{\rho_0} \int_{p_0}^p \frac{1}{P} dp = \frac{p_0}{\rho_0} \ln\left(\frac{P}{p_0}\right)$.

Уравнение Бернулли для изотермического потока газа:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p_0}{\rho_0} \ln\left(\frac{P}{p_0}\right) = const.$$

2) Уравнение Бернулли для адиабатного течения идеального газа.

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma \Rightarrow \rho = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Значение давления:

$$P^* = \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho} dp = \frac{p_0^{\frac{1}{\gamma}}}{\rho_0} \int_{p_0}^p p^{-\frac{1}{\gamma}} dp = \frac{p_0^{\frac{1}{\gamma}}}{\rho_0} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - p_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) = \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{p}{\rho_0} - \frac{p_0}{\rho_0} \right).$$

Уравнение Бернулли для адиабатного течения идеального газа:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{p}{\rho} \right) = const$$

Используя термодинамические соотношения:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}; c_p - c_v = R; c_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1}; c_p = \frac{R}{\gamma-1}; p = \rho RT; i = c_p T, \quad h = c_p T$$

где $c_{v,p}$, $c_{v,v}$ – молярные теплоемкости при постоянном давлении и объеме.

Тогда уравнение Бернулли для адиабатного процесса также может быть представлено в виде:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma-1} RT = const, \quad \frac{v^2}{2} + \frac{v_{Q=const}^2}{\gamma-1} = const, \quad \frac{v^2}{2} + c_p T = \frac{v^2}{2} + i = const.$$

1.7. Второе начало термодинамики

1.7.1. Второе начало термодинамики. Тепловая машина. Циклические процессы. КПД цикла. Холодильная машина и нагреватель. Цикл Карно. КПД цикла Карно для идеального газа

Для идеального газа на pV диаграмме можно отразить процесс, совершаемый системой, как было указано ранее.

Циклический процесс или *цикл* – цикл, совершаемый газом, который представляет собой на диаграмме замкнутую фигуру.

Первое начало термодинамики для замкнутого процесса примет вид:

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint p dV .$$

Тепловые машины – устройства, которые преобразуют теплоту в работу и работают по замкнутым циклам.

Наибольшая работа газа возможна при изотермическом процессе:

$$\delta A = \delta Q .$$

Для замкнутого цикла:

$$\oint \delta Q = \oint p dV = A$$

При обходе цикла по часовой стрелке в систему поступает большее количество теплоты, чем выходит из нее – система совершает положительную работу. Для получения как можно большего значения работы и преобразованием их в теплоту используют тепловые машины.

При движении в цикле против часовой стрелки система не совершает работу, а работа совершается над ней. Эта работа превращается в теплоту, так, что какое-то количество теплоты берется от тела с более низкой температурой, к этой теплоте добавляется за счет работы эквивалентное количество теплоты и суммарное количество теплоты передается нагревателю. Такая машина, которая работает по обратному циклу, называется *холодильной машиной* или *нагревателем*, в зависимости от назначения. Схема ее работы показана на рисунке 1.7.1.1.

Рассмотрим циклический процесс, который состоит из двух изотерм и двух адиабат. Схема такого процесса показана на рисунке 1.7.2.2. Этот цикл позволяет получить максимально возможную работу и называется *циклом Карно*.

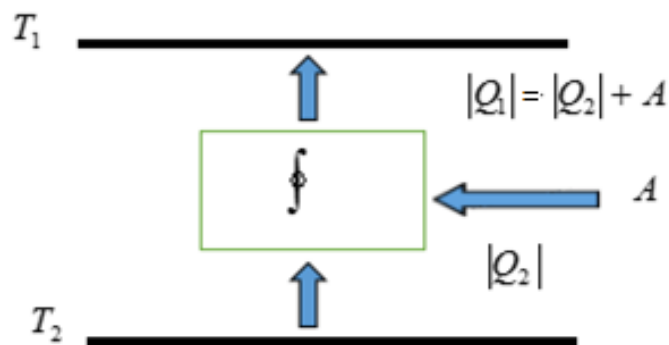


Рисунок 1.7.1.1 – Схема работы холодильной машины

Все остальные циклы имеют меньшую эффективность и работа их меньше той, что совершается в цикле Карно. Представим произвольный цикл, ограниченный циклом Карно, который показан овалом на рисунке 1.7.1.3.

Тогда на участке *DAB*: $\delta Q > 0$; *BCD*: $\delta Q < 0$.

Количество теплоты от нагревателя:

$$Q_1 = \int_{DAB} \delta Q .$$

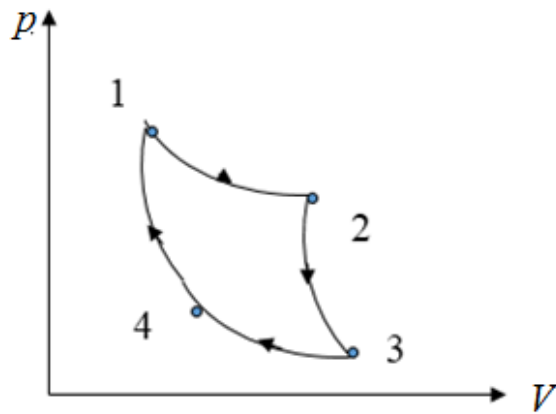


Рисунок 1.7.1.2 – Цикл Карно

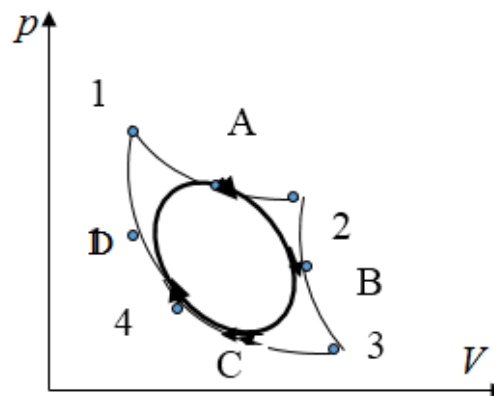


Рисунок 1.7.1.3 – Произвольный цикл и цикл Карно

Количество теплоты, отданное холодильнику:

$$|Q_2| = \left| \int_{BCD} \delta Q \right| = \int_{DCB} \delta Q.$$

Работа, совершаемая системой за цикл – полезная работа:

$$A = Q_1 - |Q_2| = \Delta Q.$$

КПД (коэффициент полезного действия) цикла – отношение полезной работы к полученной системой количеством теплоты:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\Delta W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$

Значение $\eta < 1$.

Тогда КПД цикла Карно:

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

Если машина действует как нагреватель, то эффективность характеризуется коэффициентом:

$$\epsilon_1 = \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}.$$

Если эффективность машины оценивается по способности понижения температуры тела с более низкой температурой, то эффективность характеризуется коэффициентом:

$$\zeta_2 = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1.$$

1.7.2. Формулировка Клаузиуса и Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики

Принципом (формулировкой) Кельвина называется утверждение о том, что невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы и обмен теплоты с одним тепловым резервуаром. Превращение некоторого количества теплоты в работу должно сопровождаться передачей теплоты от нагревателя к холодильнику.

Формулировка Клаузиуса: невозможен самопроизвольный циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Доказательство эквивалентности формулировок Кельвина и Клаузиуса. Если бы был возможен процесс, единственным результатом которого являлась передача количества теплоты от тела с более низкой температурой T_2 к телу с более высокой температурой T_1 . Возьмем машину, у которой нагреватель с температурой T_1 и холодильник с температурой T_2 , из которого в результате предыдущего процесса переносится теплота в нагреватель, т.е. предыдущий процесс как бы охлаждает холодильник и нагревает нагреватель:

Эта машина могла бы забирать от нагревателя количество теплоты $|Q_1|$, которое ему сообщалось в первом процессе, и превращать часть его в работу. Окончательный результат состоял бы в том, что состояние тела с температурой T_2 не изменялось бы, а все количество теплоты, взятое от тела с температурой T_1 превратилось бы в работу:

Таким образом, первый из описанных процессов, если бы был возможен, создает ситуацию, в которой вторая машина может производить работу, не используя, в конечном счете теплоту, содержащуюся в нагревателе.

1.7.3. Первая теорема Карно

Первая теорема Карно может быть сформулирована разными способами:

- Все обратимые машины, работающие по циклу Карно, с заданными одинаковыми температурами нагревателя и холодильника, имеют одинаковый коэффициент полезного действия;

или

- КПД цикла Карно не зависит от рабочего вещества и конструктивных деталей осуществления цикла.

Рассмотрим термометрическое свойство, удобное для установления температурной шкалы. Любое вещество, используемое в качестве рабочего тела в обратимой тепловой машине, дает один и тот же коэффициент полезного

действия (при условии одних и тех же температурах нагревателя и холодильника).

Если рабочее тело, каково бы оно ни было, поглощает при температуре T_1 теплоту Q_1 от нагревателя и отдает холодильнику при температуре T_2 теплоту Q_2 , то:

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

Указанное соотношение позволяет использовать машину Карно в качестве термометра. Однако такой способ позволит определить только отношение двух температур T_1 и T_2 , а не сами температуры. Если одну из температур принять за реперную точку, то используя машину Карно можно определить вторую температуру. Следовательно, можно создать такую шкалу, которая не будет зависеть от вещества.

Тогда для измерения температуры при помощи машины Карно, как показано на рисунке 1.7.3.1, необходимо взять в качестве нагревателя резервуар с температурой кипения воды, холодильника – с температурой таящего льда. Выбор таких температур позволяет разбить этот интервал на 100 частей (градусов). Рабочее тело – идеальное газ. Тогда из соотношения $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$, используя указанные нагреватель и холодильник, можно определить количество теплоты нагревателя и холодильника. Чтобы найти температуру тела T используется тот же цикл Карно, но выбирают это тело в качестве холодильника (нагревателя), тогда температура кипения воды (температура таяния льда) нагревателя остается прежней. Количество теплоты останется тем же:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T}{T_1}.$$

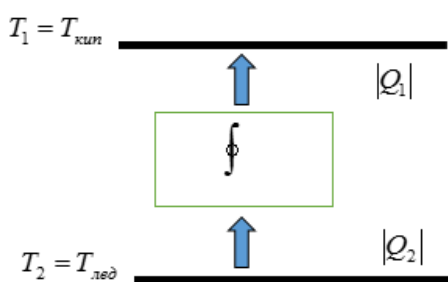


Рисунок 1.7.3.1 а – Цикл Карно холодильника

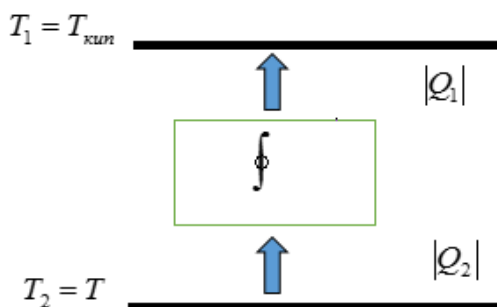


Рисунок 1.7.3.1 б – Цикл Карно для нахождения произвольной температуры

Температурная шкала, основанная на свойствах обратимой машины Карно, называется *термодинамической шкалой температур*. Температура T – термодинамическая температура, выражается в Кельвинах (K). Поскольку термодинамическая шкала температур совпадает со шкалой идеального газа, то и нуль шкалы Кельвина совпадает с абсолютным нулем температуры.

Нуль термодинамической шкалы можно получить из формулы $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$,

при условии, что $Q_1=0$. Тогда КПД $\eta=1$.

Согласно второму началу термодинамики коэффициент полезного действия тепловой машины никогда не может быть равен единице: количество теплоты, полученной от нагревателя, не может быть целиком преобразовано в механическую работу. Поэтому и абсолютный нуль температуры не может быть достигнут. Соответственно отрицательные температуры в термодинамической шкале существовать не могут.

В опытах Перрена по проверке распределения Больцмана упоминается отрицательная температура, однако противоречия нет: во-первых, рассматриваемые в опыте системы не могут существовать в равновесном состоянии как угодно долго, а во-вторых, их нельзя перевести в состояние с отрицательной температурой с помощью обратимых квазистатических процессов. Этот переход осуществляется в результате сильного нестационарного воздействия на систему. Описание подобных явлений (опыт Перрена) не осуществляется в термодинамике, а объясняется квантовой теорией.

1.7.4. Равенство Клаузиуса. Энтропия

Преобразуем уравнение первого начала термодинамики и разделим на T :

$$\frac{\delta Q}{T} = c_{v,v} \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T},$$

$$\frac{\delta Q}{T} = d(c_{v,v} \ln T + R \ln V).$$

Энтропией называется функция состояния, дифференциалом которой является $\frac{\delta Q}{T}$, и обозначается S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Соотношение справедливо для обратимых процессов.

Используя первое начало термодинамики, можно получить выражение для изменения энтропии идеального газа:

$$dS = c_{v,p} \frac{dT}{T} - \frac{RTdp}{pT} = c_{v,p} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя это выражение, а также используя уравнения Майера и Менделеева – Клапейрона, можно получить разность энтропий идеального газа в двух различных состояниях:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 c_{v,p} \frac{dT}{T} - \int_1^2 R \frac{dp}{p} = c_{v,p} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = c_{v,v} \ln \frac{p_2}{p_1} + c_{v,p} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Неравенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Неравенство Клаузиуса справедливо для любых циклов. В неравенстве Клаузиуса знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым.

Неравенство $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ для необратимых процессов впервые было обосновано Клаузиусом и введен термин «энтропия» как мера способности теплоты превращаться в другие формы энергии.

Для обратимых циклов неравенство:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Таким образом, обобщается формула для энтропии.

Кроме того, отсюда следует *вторая теорема Карно*: КПД необратимого цикла всегда меньше обратимого цикла, осуществляемого между одними и теми же источниками теплоты, имеющими постоянные, но разные температуры.

Формула Больцмана показывает, что энтропия S определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние:

$$S = k \ln \Gamma,$$

где $k = \frac{R}{N_A}$ – постоянная Больцмана.

$$\Gamma_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!} \quad \Gamma_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!} \quad \Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2.$$

Физический смысл формулы Больцмана: чем более сильно упорядочена система, тем меньше число микросостояний, которыми осуществляется макросостояние. Система, предоставленная самой себе, движется в направлении равновесного состояния, т.е. энтропия должна возрасти в предоставленной самой себе системе.

$$\int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(2)}^{(1)} dS = S_1 - S_2 \leq 0,$$

$$S_2 \geq S_1.$$

Второе начало термодинамики: в процессах изолированной системы энтропия не убывает. В неизолированных системах энтропия может и возрасти, и убывать, и оставаться неизменной в зависимости от характера процесса газа.

Статистический характер второго начала термодинамики: рост энтропии в изолированной системе означает движение системы в направлении наиболее вероятного, т. е. равновесного, состояния.

Возможны флуктуации в этом движении, когда на определенном отрезке времени система движется в направлении менее вероятных макросостояний. На этом отрезке времени энтропия изолированной системы убывает, а не возрастает или остается неизменной. Закон необувания энтропии в изолированной системе не содержит в себе абсолютного запрета убывания энтропии. В системах со сравнительно небольшим числом частиц вероятность нарушения запрета на убывание энтропии значительно больше, чем в больших.

1.7.5. Понятие о термодинамических потенциалах

Функции состояния называются термодинамическими функциями или термодинамическими потенциалами. К функциям состояния относятся p , V , T , а также внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S .

Энтальпией (тепловой функцией) называется функция состояния, которая показывает сообщенное или отнятое количество теплоты в процессе нагревания или охлаждения газа (или любого тела) при постоянном давлении, равное изменению величины $H = U + pV$.

Энтропия является аддитивной функцией состояния: энтропия системы равна сумме энтропии составляющих ее частей:

$$S = S_1 + S_2.$$

Термодинамическое тождество

$$TdS = dU + pdV.$$

Свободная энергия, или функция Гельмгольца

$$\delta A = pdV = -dU + TdS.$$

Получим бесконечно малую работу, совершаемую системой при изотермическом процессе

$$E = U - TS,$$

где E – свободная энергия Гельмгольца.

Термодинамическая функция Гиббса:

$$G = F + pV = H - TS.$$

Соотношения Максвелла. Каждая из термодинамических функций U , H , F , G может быть представлена как функция любых двух независимых переменных из p , V , T , S , причем S в качестве независимой переменной вводится с помощью термодинамического тождества

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dH = dU + pdV - Vdp = TdS + Vdp,$$

$$dG = -SdT + Vdp,$$

$$dF = -SdT + pdV.$$

Основной критерий термодинамической устойчивости. Состояние адиабатической изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.

Критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и энтропией. При постоянстве энтропии ($dS = 0$) и объема ($dV = 0$) изменение внутренней энергии $dU < 0$. Следовательно, устойчивым является состояние при минимуме внутренней энергии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными давлением и энтропией.

$$d(U + pV) < 0,$$

следовательно, устойчивым является состояние при минимуме энтальпии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и температурой. При $dV = 0$ и $T = \text{const}$

$$d(U - TS) < 0,$$

следовательно, устойчивым является лишь состояние при минимуме свободной энергии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными температурой и давлением.

$$dG < 0,$$

следовательно, устойчивым является состояние при минимуме термодинамического потенциала.

Принцип Ле Шателье – Брауна. Если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями.

1.8. Реальные газы

1.8.1. Реальные газы

Уравнение Клапейрона считается приближенным, оно справедливо только при достаточно малых давлениях и выполняется тем точнее, чем меньше давление. При повышении же давления наблюдаются отклонения от газовых законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака.

Опыт показывает, что реальные газы значительно отличаются по своим свойствам от идеальных газов.

Идеальный газ – газ, состоящий из молекул, не взаимодействующих между собой, а сами молекулы при этом считали материальными точками, т.е. мы пренебрегали их размерами и объемом. Отсутствие объема у молекул означает, что объем сосуда V , входящий в уравнение состояния, т.е. тот объем, в котором движутся частицы, весь целиком доступен для движения каждой из них, так как все прочие частицы, будучи точками, не занимают объема. При нормальных условиях и до $1,013 \cdot 10^7$ Па (100 атм.) газ можно считать идеальным. При давлении в 100 атм. молекулы газа в среднем удалены друг от друга на расстояние вдвое большее их собственных размеров, собственный объем молекул лишь в 20 раз меньше объема газа. В этих условиях объемом молекул нельзя пренебречь, а силы взаимодействия должны уже сказываться не только в моменты столкновений, поэтому следует рассматривать реальный газ.

Силы межмолекулярного взаимодействия. Электроны около ядра в атоме удерживаются кулоновскими силами притяжения разноименных зарядов. Атом в целом электрически нейтрален. Молекулы состоят из атомов. Силы, удерживающие вместе атомы в молекуле, по своей природе также являются электрическими, однако возникновение их несколько сложнее.

Ионная связь. Электрон или несколько электронов, которые очень слабо связаны с соответствующим атомом в целом, теряются атомом, образуется положительно заряженный ион. При некоторых условиях атом способен захватить электрон или два электрона и превратиться в отрицательно заряженный ион. Такие атомы при образовании молекулы превращаются в ионы

с отрицательным знаком заряда. Кулоновские силы притяжения действуют между ионами и обеспечивают образование молекул.

Пример: молекула хлористого натрия Na^+Cl^- . С физической точки зрения ионная связь характеризуется полным обменом зарядом (электроном) между ионами. При частичном обмене возникает ковалентная связь.

Ковалентная связь. Два одинаковых положительных заряда, показанные на рисунке 1.8.1.1, отталкиваются кулоновскими силами:



Рисунок 1.8.1.1 – Положительные точечные заряды

Поместим на середине расстояния между ними отрицательный заряд, как показано на рисунке 1.8.1.2, по абсолютному значению равный положительным зарядам:



Рисунок 1.8.1.2 – Система из двух точечных положительных зарядов и отрицательного, размещенного между ними

В результате на положительные заряды действует сила, стремящаяся их сблизить, как показано на рисунке 1.8.1.3, т.е. сила притяжения:



Рисунок 1.8.1.3 – Возникновение силы притяжения между зарядами

При *ковалентной связи* силы, действующие на отрицательный заряд со стороны положительных, взаимно уравновешиваются. Однако статистическое равновесие такого вида невозможно. Квантовая механика объясняет, как возникает движение электронов, при котором в среднем некоторые электроны при своем движении большую часть времени проводят между положительно заряженными ядрами, т.е. эти электроны эффективно образуют отрицательный заряд между ядрами.

Межмолекулярные силы в твердых телах. Твердое состояние возникает тогда, когда энергия связи молекул значительно больше кинетической энергии их теплового движения. В результате этого возникает упорядоченная кристаллическая структура, соответствующая минимуму свободной энергии. Если кристаллическая структура возникает за счет ковалентной связи, то кристаллы называются ковалентными, а если за счет ионной связи – ионными. Моделию ионного кристалла является совокупность непроницаемых заряженных сфер, между которыми действуют кулоновские силы, причем определяющую роль играют силы притяжения между разноименно заряженными сферами.

В реальном газе не весь объем сосуда находится в распоряжении молекул, так как каждая молекула занимает определенную часть объема сосуда и эта часть недоступна для всех других. Из объема сосуда необходимо вычесть ту часть b , которая недоступна для движения молекул: $V^* = V - b$. Тогда в уравнении состояния для одного моля газа:

$$pV^* = RT,$$

$$p(V - b) = RT,$$

где b – предельный объем, который занял бы газ при бесконечно большом давлении. Выразив p из уравнения, если $p = \infty$, то $V = b$. Величина b имеет размерность объема.

Значение b было выведено для двух молекул, которые представляют собой твердые шарики, расстояние между которыми не может быть 0:

$$b = \frac{16}{3} \pi r^3 N_0,$$

где r – радиус молекулы шарообразной формы

Учет сил притяжения между молекулами. Кроме сил отталкивания, которые уже учтены введением поправки b , существуют и силы притяжения между молекулами.

Любая молекула, находящаяся вблизи стенки сосуда, где она с одной стороны имеет больше «соседей», чем с другой, испытывает результирующую силу со стороны остальных молекул, и сила эта направлена внутрь газа. Давление на стенку сосуда станет меньше на некоторую величину Δp :

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

Так как p обратно пропорционально объему, занимаемому молем газа, то $\Delta p = \frac{a}{V_v^2}$, где V_v – молярный объем газа, a – коэффициент пропорциональности, численное значение которого зависит от характера сил притяжения между молекулами. В СИ единицы измерения коэффициента a Н м⁴.

Выражение для давления газа с учетом сил притяжения между молекулами для одного моля газа можно теперь написать в виде:

$$(p + \Delta p) = \frac{RT}{(V_v - b)},$$

получим:

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

Это уравнение состояния реального газа для одного моля газа. В нем учтены как силы притяжения (поправочный член $\frac{a}{V_v^2}$), так и силы отталкивания (поправка b) между молекулами. Оно называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*.

Для произвольного количества газа оно принимает вид:

$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - vb) = \nu RT$$

или

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

Здесь m – масса газа, M – его молярная масса, V – объем, занимаемый газом, ν – количество вещества.

При сравнительно больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения, называемые силами Ван-дер-Ваальса. Эти силы возникают вследствие того, что при небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестает быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь, т.е. совокупность разноименных, одинаковых по абсолютному значению, расположенных на близком друг от друга расстоянии зарядов. Диполь характеризуется электрическим моментом, равным произведению заряда на расстояние между зарядами. Диполь создает в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов диполя. Имеются молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом. Такие молекулы называются полярными. При приближении друг к другу они стремятся развернуться так, чтобы их обращенные друг к другу стороны были заряжены разноименно. Как легко видеть, является неустойчивой. Когда полярные молекулы обращены друг к другу разноименными зарядами, то, как легко проверить, суммарная сила притяжения между зарядами диполя будет больше, чем суммарная сила отталкивания. Поэтому полярные молекулы притягиваются. Такие силы называются дипольно-ориентационными. Если молекулы не имеют постоянного дипольного момента, то при помещении во внешнее электрическое поле они его приобретают.

Поляризация – явление образования дипольного момента у молекулы под действием поля.

При сближении неполярных молекул электрические поля составляющих их зарядов быстро меняются во времени и лишь в среднем компенсируют друг друга в различных точках пространства. Поэтому при сближении молекулы поляризуют друг друга, причем обращенные друг к другу стороны поляризованных молекул обладают зарядами противоположного знака. Такие взаимно поляризованные молекулы притягивают друг друга. Эти силы называются дисперсионными.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия показан на рисунке 1.8.1.4. На малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания. Это является просто выражением того факта, из-за того, что молекулы находятся в некоторой области пространства и другие молекулы не могут проникать в эту область. При $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ — силы отталкивания.

Полученная функция может быть аппроксимирована (приближена):

$$U(r) = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m}.$$

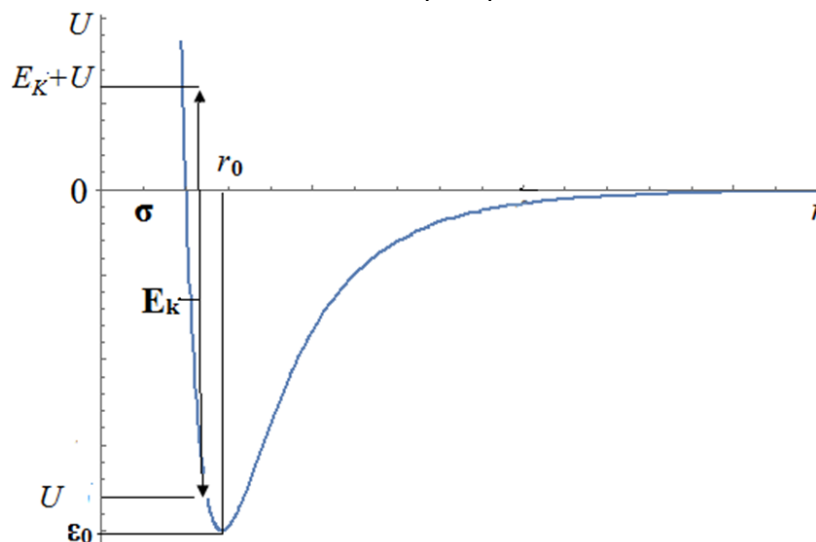


Рисунок 1.8.1.4 – Потенциал межмолекулярного взаимодействия

Хорошим приближением является $n = 12$, $m = 6$ при a_1 и a_2 , уточняемых для конкретных атомов. Получаемый при этом потенциал:

$$U(r) = 4\varepsilon_0 \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

где r – расстояние между центрами частиц, ε_0 – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равна нулю. Параметры r и σ являются характеристиками данного вещества

Указанное выражение называется *потенциалом Леннарда – Джонса*.

Потенциальная энергия притяжения между молекулами отрицательна. Если сумма кинетической и потенциальной энергий рассматриваемой системы молекул положительна, то молекулы, предоставленные самим себе, стремятся разойтись на бесконечно большое расстояние. Это соответствует стремлению газа к расширению. Если средняя кинетическая энергия молекул не слишком велика, то наступает такой момент, когда сумма кинетической и потенциальной энергий системы станет отрицательной. Такая система молекул уже не может самопроизвольно рассеяться в большом объеме, поскольку после рассеяния ее энергия состояла бы лишь из кинетической, т.е. была бы положительной, что невозможно, поскольку полная энергия системы отрицательна. Иначе говоря, в этом случае осуществляется ситуация связанного состояния. Молекулы не могут разойтись на бесконечно большие расстояния, а, наоборот, удерживаются друг около друга в конечном объеме. Такое состояние системы молекул является либо жидким, либо твердым. Чаще всего, хотя и не всегда, при сжатии газа образуется жидкое состояние. Этот процесс образования жидкости при сжатии газа может иметь место лишь в случае, если кинетическая энергия молекул не очень велика, т.е. если температура не очень велика. Фазовая диаграмма перехода показана на рисунке 1.8.1.5.

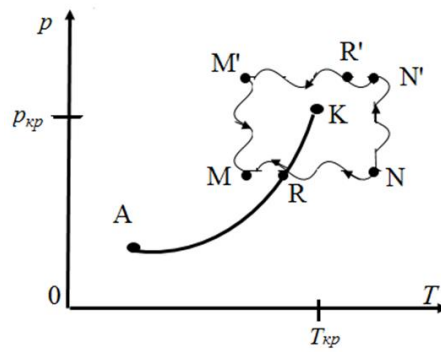


Рисунок 1.8.1.5 – Фазовая диаграмма перехода жидкость – пар

Следовательно, при достаточно высокой температуре газ не может быть переведен в жидкое состояние простым увеличением плотности. Температура, выше которой газ не может быть приведен в жидкое состояние просто увеличением давления, называется *критической температурой*. При уменьшении давления процесс развивается в обратном направлении – система молекул из жидкого состояния переходит в газообразное.

1.8.2. Экспериментальные изотермы

Рассмотрим на диаграмме, показанной на рисунке 1.8.2.1, процесс сжатия газа, например при температуре T_1 . При сжатии газа до объема V_1 его давление повышается до p_1 . При дальнейшем уменьшении объема газа часть его превращается в жидкость, но давление остается равным p_1 . Следовательно, на участке изотермы от B до C в сосуде одновременно имеются и жидкость, и газ, разделенные границей, являющейся поверхностью жидкости. *Фазовым состоянием (фазой)* данного вещества называется его термодинамически равновесное состояние, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний (других фаз) того же вещества. Таким образом, на участке CB система состоит из жидкой и газообразной фаз.

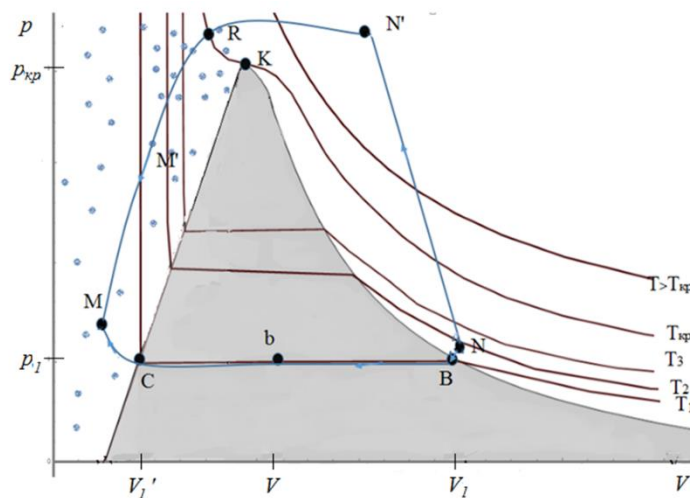


Рисунок 1.8.2.1 – Фазовая диаграмма перехода жидкость – пар

При повышении температуры участок изотермы, соответствующий двухфазной системе, уменьшается. Наконец, при критической температуре $T_{кр}$ этот участок изотермы превращается в точку. В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом или, иначе говоря, жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства. Такое состояние называется *критическим*, а величины $T_{кр}$ и $V_{кр}$ называются *критической температурой и объемом*. Выше критической температуры газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Выше критического давления $p_{кр}$ изотерма T_p разделяет газообразное и жидкое состояния вещества так, что в точках этой изотермы свойства фаз одинаковы. Поэтому при пересечении изотермы происходит непрерывный переход из газообразной фазы в жидкую.

Если вещество способно при критической плотности заполнить весь объем, т.е. $m = \rho_{кр}V_{кр}$, то на диаграмме двухфазной системы состояние T_1 характеризуется точкой D . При повышении температуры точка движется по вертикальной прямой к точке T . В сосуде все время имеются две фазы, граница между фазами практически неподвижна. При достижении T_p вещество переходит в критическое состояние и наблюдается критическая опалесценция, такое явление, когда граница фаз исчезает и весь объем сосуда становится непрозрачным для света. Если масса вещества меньше, чем необходимо для заполнения объема с критической плотностью ($m < \rho_{кр}V_{кр}$), то начальное состояние вещества характеризуется точкой E . По правилу рычага часть объема, занятая жидкой фазой, пропорциональна отрезку EB , а часть объема, занятая газообразной фазой, пропорциональна отрезку EC .

Если масса вещества больше необходимой для заполнения объема с критической плотностью ($m > \rho_{кр}V_{кр}$), то начальное состояние газа характеризуется точкой F . При повышении температуры доля объема, занятого газом, уменьшается, как показано на рисунке 1.8.2.2.

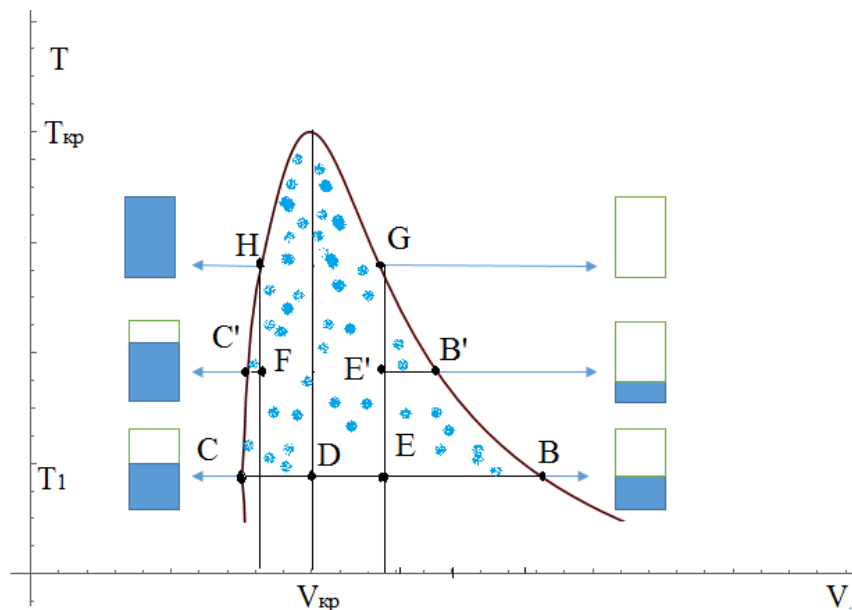


Рисунок 1.8.2.2 – Поведение двухфазной системы при повышении температуры при неизменном объеме

1.9. Фазовые переходы

1.9.1. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассмотрим бесконечно малый цикл Карно. Изотермы состояния двухфазной системы пусть будут при T и $T-dT$.

$$\delta A = (V_1 - V_2) dp;$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{L}.$$

С другой стороны:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{(T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Тогда Уравнение Клапейрона – Менделеева

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}.$$

Т.е. оно устанавливает связь между давлением, при котором наблюдается в равновесии двухфазная система с температурой, как показано на рисунке 1.9.1.1.

Фазовой диаграммой называется совокупность точек, определяющих соотношение между параметрами вещества, при которых возможно равновесное состояние системы.

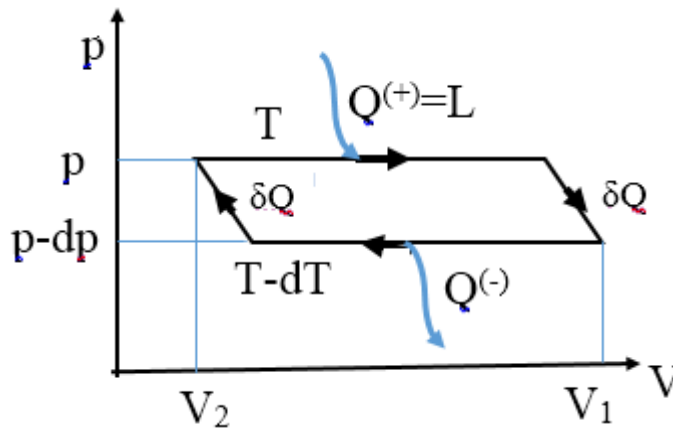


Рисунок 1.9.1.1 – К уравнению Клапейрона-Клаузиуса

В двухфазной системе жидкость и пар находятся в динамическом равновесии и при данной температуре имеют вполне определенные плотности и давления. Давление p_1 называется *давлением насыщенного пара* при температуре T_1 . Плотность насыщенного пара с увеличением температуры возрастает. При приближении к критической температуре разность в плотности жидкой и газообразной фаз уменьшается и в критической точке плотность жидкой фазы равна плотности газообразной фазы: $\rho_{кр} = M/F_{кр}$.

Правило рычага: отношение масс жидкой и газообразной фаз обратно пропорционально расстояниям точки D от точек C и B , т.е. удаление D от B соответствует увеличению массы жидкости:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_1 - V}{V - V_1}.$$

Критическая опалесценция—явление, когда граница фаз исчезает и весь объем сосуда становится непрозрачным для света и на экране появляется темнота. Объясняется тем, что в критическом состоянии флуктуации плотности очень велики. Благодаря этому очень сильно от точки к точке меняется показатель преломления и поглощения среды. В результате свет сильно рассеивается и поглощается в среде, что и составляет критическую опалесценцию.

Экспериментальные исследования газов, проведенные в широком диапазоне давлений, показали, что pV является постоянным при $T = const$, как это должно быть по уравнению идеальных газов.

При малых плотностях газа в нем действуют вспомогательные силы притяжения, а при больших плотностях – силы отталкивания. Эти результаты экспериментальных исследований подтверждают общий характер потенциальной кривой межмолекулярного взаимодействия.

Сжимаемостью χ называется коэффициент пропорциональности между относительным изменением объема $\Delta V/V$ и изменением давления Δp :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{p}$ и, следовательно, $\chi = \frac{1}{p}$. Эксперимент

показывает, что при малом давлении сжимаемость реального газа больше, чем идеального, а при большом – меньше. У жидкостей сжимаемость очень мала, поскольку в ней молекулы упакованы достаточно плотно.

Вириальное уравнение состояния для газов с межмолекулярным взаимодействием и для жидкостей:

$$pV_v = RT + \frac{A_1(T)}{V_v} + \frac{A_2(T)}{V_v^2} + \dots$$

где $A_i(T)$ – вириальные коэффициенты, является бесконечным рядом по обратным степеням молярного объема и требует знания бесконечного числа вириальных коэффициентов. Имеет теоретическое значение, для практических расчетов ограничиваются небольшим числом первых членов. Среди приближенных уравнений состояния наиболее используется уравнение Ван-дер-Ваальса.

1.9.2. Фазовые переходы

Теплотой фазового превращения или *скрытой теплотой перехода* называют теплоту, которая идет на изменение фазового состояния вещества. Для осуществления перехода из жидкой фазы в газообразную системе необходимо сообщать теплоту без изменения температуры системы.

Фазовыми переходами первого рода называют фазовые переходы с поглощением или выделением скрытой теплоты перехода.

Переход между жидким и газообразным состояниями – фазовый переход первого рода. Переход жидкость – твердое тело также является фазовым

переходом первого рода. Отличительной особенностью фазовых переходов первого рода является скачкообразное изменение удельной внутренней энергии и связанных с ней величин в точке перехода и, следовательно, наличие скрытой теплоты перехода. Переход совершается при определенных температуре и давлении, и в процессе перехода обе фазы одновременно существуют в объеме и пространственно разграничены.

Фазовые переходы второго рода происходят сразу во всем объеме и обязательно связаны с изменением симметрии системы. Температура, при которой происходит фазовый переход, называется *точкой Кюри*. Поскольку переход происходит сразу во всем объеме, не существует пространственного разделения фаз и их нахождения в равновесии друг с другом. Поэтому нет скачка внутренней энергии, поскольку в противном случае фазовый переход одновременно во всем объеме был бы просто невозможен из-за закона сохранения энергии.

Фазовый переход второго рода не сопровождается выделением или поглощением теплоты фазового превращения.

Кристаллизацией называют переход из жидкого состояния в твердое происходит при определенных температуре и давлении. Обратный процесс называется *плавлением*.

Скрытой теплотой плавления называют теплоту, которую необходимо затратить при плавлении для перевода вещества из твердого состояния в жидкое без изменения температуры. При кристаллизации выделяется теплота кристаллизации. Кристаллизация и плавление являются фазовыми переходами первого рода.

Удельной скрытой теплотой плавления является скрытая теплота плавления, отнесенная к массе вещества.

Удельной скрытой теплотой плавления называется количество теплоты, необходимое для перевода 1 кг вещества из твердого состояния в жидкое при температуре плавления без изменения температуры.

Сублимация (возгонка) – процесс, при котором при достаточно малых давлениях переход в твердое состояние осуществляется сразу из газообразного состояния, минуя жидкую фазу, и, наоборот, при нагревании твердого тела при соответствующем давлении оно не плавится, переходя в жидкое состояние, а сразу переходит в газообразное состояние.

Кристаллизация из газообразного состояния и возгонка также происходят при определенных температуре и давлении и сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты. Поэтому они также являются фазовыми переходами первого рода.

Для большинства веществ удельный объем при переходе в твердое состояние уменьшается, т.е. плотность увеличивается. Поэтому для большинства веществ $V_1 > V_2$ и $\left(\frac{dp}{dT}\right) > 0$, т.е. давление p растет с увеличением температуры.

На диаграмме состояний газ - жидкость - твердое тело, показанном на рисунке 1.9.2.1, точка *A* является тройной: в ней находятся в равновесии

одновременно газ, жидкость и твердое тело. AK является кривой перехода жидкость - газ. AB является кривой перехода жидкость - твердое тело.

В критическом состоянии теряется различие между жидким и газообразным состояниями, поскольку вещество не оказывает сопротивления изменению объема и не стремится увеличить свой объем, становится безразличным к своей плотности. Возникают условия для больших флуктуаций плотности. Равновесие между жидкостью и насыщенным паром является динамическим и осуществляется путем постоянного обмена веществом между фазами. Жидкое состояние отличается от кристаллического по структуре, и ни при каких обстоятельствах кристаллическая структура не может стать бесструктурной по самому определению, поэтому кривая перехода жидкость - твердое тело не имеет конца.

У аномальных веществ, фазовая диаграмма для которых показана на рисунке 1.9.2.2, $V_2 > V_1$ и, следовательно, $dp/dT < 0$. температура плавления при повышении давления у таких веществ понижается и, следовательно, они могут при достаточно высоком давлении оставаться жидкими до очень низкой температуры.

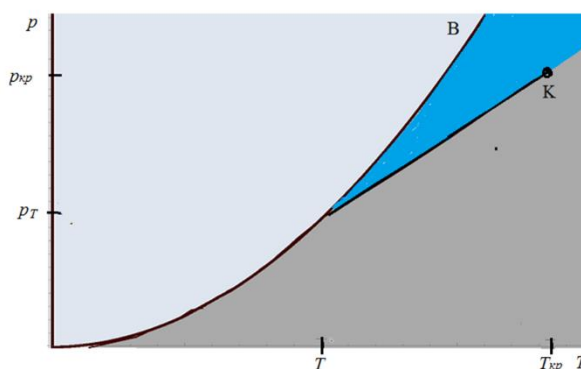


Рисунок 1.9.2.1 – Диаграмма состояний газ – жидкость – твердое тело нормального вещества

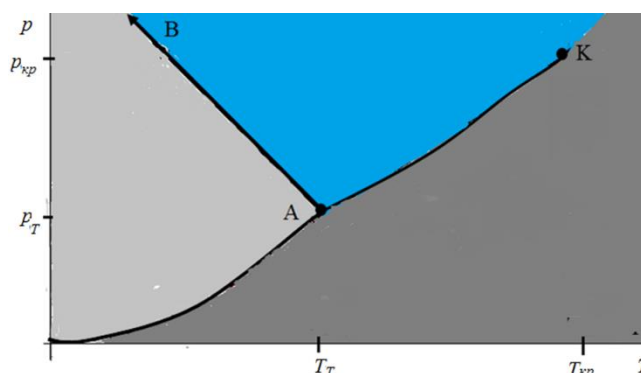


Рисунок 1.9.2.2 – Диаграмма состояний газ – жидкость – твердое тело аномального вещества

Полиморфизм – способность твердого вещества находиться в различных кристаллических модификациях, отличающихся между собой структурой

кристаллической решетки. При этом происходит перестройка кристаллической решетки. Например, углерод существует в виде графита, алмаза, модификации льда, серы и т.д. Три модификации могут находиться в равновесии только при одном значении p и T , т.е. в тройной точке. Это означает, что в одной точке на диаграмме p, T могут сходиться лишь три линии, разделяющие между собой различные модификации.

Жидкие кристаллы – вещества в состоянии, промежуточном между твёрдым кристаллическим и изотропным жидким. Они, сохраняя основные черты жидкости (например, текучесть), обладают характерной особенностью твёрдых кристаллов – анизотропией свойств.

Жидкокристаллическая фаза могла быть образована не только при изменении температуры, но и при растворении некоторых веществ, например олеата калия в смеси воды и спирта.

Лиотропными жидкими кристаллами называют жидкие кристаллы, образованные в результате растворения одного вещества в другом.

Термотропные жидкие кристаллы образуются при нагревании(охлаждении).

Для обозначения жидких кристаллов появился другой термин – мезоморфное состояние.

Жидкий кристалл, употребляется для обозначения химического вещества, которое в определенном интервале температур может образовывать мезофазу. Иногда говорят, что такое вещество мезогенно. Температурой плавления $T_{пл}$ называют температуру, при которой твердая фаза превращается в мезофазу.

Температурой или *точкой просветления* $T_{пр}$ называют температуру перехода из сильно рассеивающей свет мезофазы в прозрачную изотропную жидкость.

Принято разделять жидкие кристаллы на два типа: нематические и смектические. В свою очередь нематические жидкие кристаллы подразделяются на, собственно, нематические (НЖК) и холестерические жидкие кристаллы (ХЖК). В нематических ЖК (нематиках) центры масс молекул расположены в пространстве хаотично. Дальний порядок наблюдается только по отношению к ориентации молекул.

Холестерики – термотропные жидкие кристаллы, образованные оптически активными молекулами, расположенными слоями. При переходе от слоя к слою молекулы поворачиваются на определенный угол, т.е. образуется спиральная структура, шаг которой P_0 зависит от природы молекул и внешних воздействий.

Смектические жидкие кристаллы (смектики)– двумерные кристаллы, центры масс молекул которых располагаются в слоях.

1.10. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1.10.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа

Для реального газа вводят уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{m^2 a'}{V^2}\right)(V - mb') = \frac{m}{M} RT,$$

где a' и b' – постоянные Ван-дер-Ваальса. После деления на m уравнения примет вид:

$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = R_0 T,$$

где $v = V/m$ – удельный объем; $R_0 = R/M$ – удельная газовая постоянная, равная отношению молярной газовой постоянной к молярной массе. Вместо постоянных a' и b' используют $a' = \frac{a}{M^2}$; $b' = \frac{b}{M^2}$.

Так как $v = \frac{m}{M}$, то

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

где a и b также называются *постоянными Ван-дер-Ваальса*. Их физический смысл указан ранее.

В вириальной форме уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$pV_m = RT + \frac{RTb - a}{V_m} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V_m^n}.$$

Для анализа изотерм уравнение удобнее представить в виде:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Изотерма этого уравнения в плоскости p, V , показана на рисунке 1.10.1.1, пересекается прямой линией $p = const$ либо в одной точке, либо в трех точках.

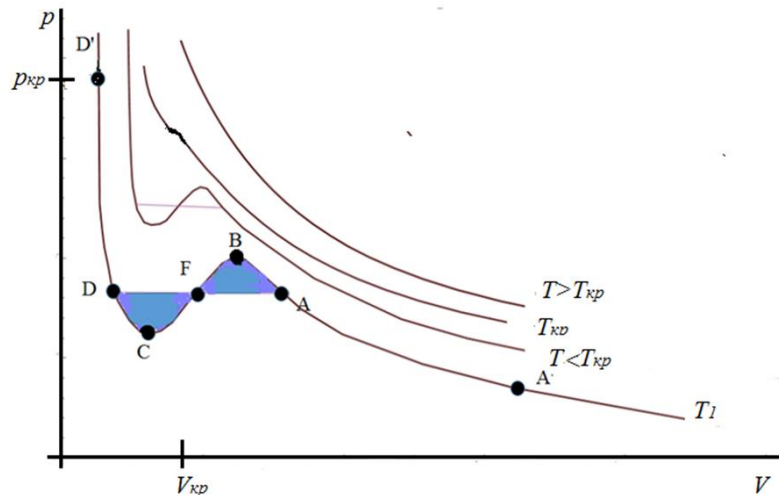


Рисунок 1.10.1.1 – Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотерма $T_{кр}$ разделяет немонотонные изотермы $T < T_{кр}$, имеющие три точки пересечения с прямыми $p = const$ в области p , и монотонные изотермы, которые прямыми $p = const$ пересекаются при всех значениях p лишь в одной точке.

Участок CB характеризуется тем, что на нем давление растет с увеличением объема ($dp/dV > 0$). Ясно, что ни в одной из точек этого участка система не может находиться в устойчивом равновесии – малейшие флуктуации плотности должны самопроизвольно усиливаться. Система осуществляет этот переход через двухфазное состояние, причем изотерма в этом переходе горизонтальна (отрезок DA).

Участки $A'A$ и DD' изотерм Ван-дер-Ваальса описывают газообразное и жидкое состояния. Участки AB и DC характеризуют состояния переохлажденного пара и перегретой жидкости соответственно. *Переохлажденный пар* – это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим свойствам оно продолжает находиться в газообразном состоянии, т.е. не сохраняет свой объем, стремится, как газ, расширяться.

Перегретая жидкость – это такое состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим свойствам продолжает оставаться жидкостью. Эти состояния не являются абсолютно устойчивыми.

Метастабильным состояниями называют состояния, при которых небольшое внешнее воздействие на систему приводит к быстрому переходу в ближайшее устойчивое состояние.

Критические значения термодинамических параметров имеют значения:

$$V_{кр} = 3b; p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; T_{кр} = \frac{8a}{27Rb^2}.$$

Тогда значения коэффициентов:

$$a = 3p_{кр}V_{кр}^2; b = \frac{V_{кр}}{3}; R = \frac{8p_{кр}V_{кр}^2}{3T_{кр}}.$$

Уравнения показывают, что для каждого реального газа необходимо вычислять его индивидуальную газовую постоянную R , которая отличается от молярной газовой постоянной kN_A , причем оказывается, что индивидуальная газовая постоянная меньше, чем молярная. При удалении от критического состояния эти комплексы распадаются, и индивидуальная газовая постоянная становится равной молярной. Поэтому достаточно далеко от критического состояния в качестве постоянной R можно брать молярную газовую постоянную.

Уравнение Ван-дер-Ваальса удобно представить в безразмерном виде:

$$V_r = \frac{V}{V_{кр}}; p_r = \frac{p}{p_{кр}}; T_r = \frac{T}{T_{кр}}.,$$

где V_r, p_r, T_r – безразмерные параметры, которыми измеряются объем, давление и температура рассматриваемого вещества.

После подстановки получим:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r.$$

При выборе в качестве единиц критических параметров вещества уравнение его состояния принимает вид $\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$, одинаковый для всех веществ.

Законом соответственных состояний является утверждение об одинаковости поведения всех систем жидкость - газ.

Количественная формулировка этого утверждения гласит: если два приведенных параметра вещества одинаковы, то и третий параметр одинаков. Закон соответственных состояний имеет общее значение, независимое от уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку приведенные параметры определяются независимо от уравнения состояния вещества. Однако здесь же надо отметить, что закон соответственных состояний не соблюдается для реальных газов и жидкостей.

В качественном смысле уравнение Ван-дер-Ваальса очень хорошо описывает систему жидкость - газ, однако в количественном отношении предсказания на его основе отклоняются от данных эксперимента.

Потенциальная энергия притяжения равна работе, которую надо затратить против сил притяжения для того, чтобы молекулы развести на бесконечно большое расстояние друг от друга, когда взаимодействие между ними можно считать отсутствующим, а потенциальную энергию взаимодействия – равной нулю. Давление за счет притяжения между молекулами в уравнении Ван-дер-Ваальса равно a/V^2 .

Потенциальная энергия:

$$U = \int_{\infty}^V \frac{a}{V_v^2} dV = -\frac{a}{V_v}.$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = c_{v,v}T - \frac{a}{V}.$$

Также внутреннюю энергию можно представить в виде:

$$dU = c_{v,v}dT + \frac{a}{V^2}dV.$$

При $U = 0$, $T = 0$ и $V = \infty$ получаем:

$$U = \int_0^T c_{v,v}dT + \int_{\infty}^V \frac{a}{V_v^2}dV = c_{v,v}T - \frac{a}{V_1}.$$

1.10.2. Эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса

При расширении газ производит работу. Если газ изолирован, то источником работы является внутренняя энергия. Если бы вся внутренняя энергия сводилась к кинетической энергии частиц, то температура газа должна была бы уменьшиться. Если бы это расширение газа проводилось без совершения работы, то температура газа не изменилась бы. Процесс расширения без теплообмена можно представить: имеется цилиндр, разделенный пористой

перегородкой А, как показано на рисунке 1.10.2.1. По разные стороны перегородки один и тот же газ занимает объемы V_1 и V_2 и находится под разными давлениями. Если $p_1 > p_2$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2 . Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными необходимо поршень Π_1 вдвигать в цилиндр, уменьшая объем V_1 и совершая работу над газом, а поршень Π_2 – выдвигать из цилиндра, благодаря чему сам газ совершит работу.

Для идеального газа: работа над газом равна работе газа в результате движения поршня Π_2 по закону Бойля – Мариотта ($T=\text{const}$):

$$p_1|\Delta V_1| = p_2|\Delta V_2|.$$

В реальном газе внутренняя энергия включает в себя также потенциальную энергию взаимодействия молекул.

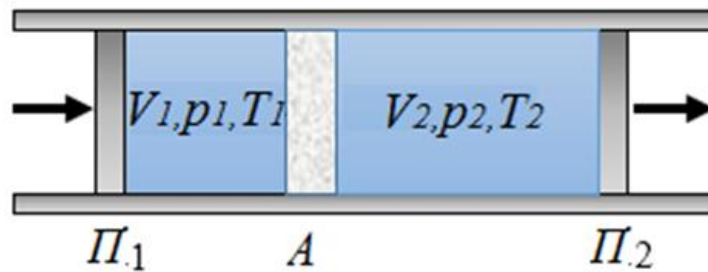


Рисунок 1.10.2.1 – Эффект Джоуля-Томсона

При небольшом увеличении объема и, следовательно, при небольшом уменьшении давления температура газа должна возрасти.

Дифференциальным эффектом Джоуля - Томсона является эффект, при котором температура газа уменьшается при небольшом уменьшении давления и при очень малом адиабатическом изменении его объема и давления.

При значительном изменении давления (объема) необходимо просуммировать малые изменения температуры. Этот суммарный эффект называется *интегральным эффектом Джоуля - Томсона*.

Между газами в объемах V_1 и V_2 отсутствует прямой теплообмен через пористую перегородку, которая делается из материала с достаточно низкой теплопроводностью. Вся система теплоизолирована. Тогда наблюдается дифференциальный эффект Джоуля-Томсона. Его выражение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_{v,p}} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right].$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ и, следовательно, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$, т.е. эффект

Джоуля - Томсона отсутствует.

Если давления p_1 и p_2 по разные стороны перегородки отличаются на конечное значение, то процесс Джоуля - Томсона может быть представлен в виде последовательности квазистатических процессов Джоуля - Томсона. Тогда формула для интегрального процесса:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp.$$

Температурой инверсии называется температура $T_{инв} = \frac{2a}{Rb}$, при которой $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$, т.е. происходит изменение знака эффекта Джоуля – Томсона, как показано на рисунке 1.10.2.2.

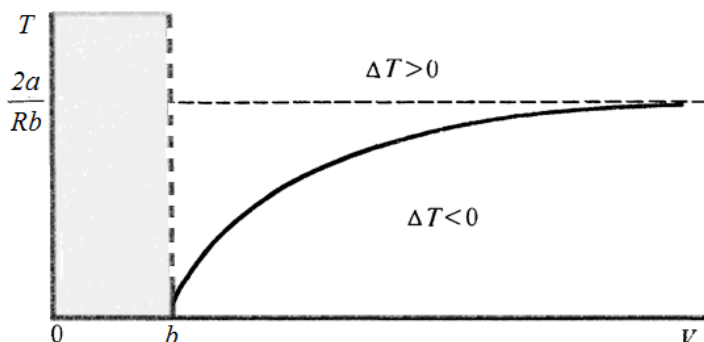


Рисунок 1.10.2.2 – Кривая инверсии эффекта Джоуля – Томсона у газа Ван-дер-Ваальса

Если газ находится ниже критической температуры, то его можно перевести в жидкое состояние простым сжатием, говорят о процессе *сжижения газов*. Однако критическая температура многих газов очень низкая. Для понижения температуры пользуются охлаждением газа в процессе Джоуля - Томсона и адиабатическим расширением.

Схема охлаждения газа с помощью этих методов такова. Газ изотермически сжимается до опытного давления в несколько сотен атмосфер при доступной температуре (например, комнатной). После этого он расширяется либо в процессе Джоуля - Томсона, либо адиабатически. В обоих случаях газ охлаждается. Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большего давления. Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения. Поэтому после расширения этой порции газа либо в процессе Джоуля - Томсона, либо адиабатически температура полученного газа более низка, чем в предыдущем цикле. Этот процесс повторяется неоднократно, пока не будет достигнуто охлаждение до определенной температуры.

Поскольку теплоемкость C_V является положительной, внутренняя энергия U является монотонной функцией температуры. С уменьшением температуры внутренняя энергия уменьшается и, следовательно, при абсолютном нуле достигает своего минимально возможного значения. Это рассуждение можно отнести как к системе в целом, так и к ее частям. Поэтому при 0 K достигает своих минимальных значений внутренняя энергия всех частей системы, т.е. любая часть системы находится в своем основном состоянии с минимальной энергией.

Числовое значение энтропии при 0 K не фиксировано. Его удобно принять равным нулю. Определенная таким образом энтропия называется абсолютной. Ее значение в любом состоянии системы равно:

$$S = \int_{T=0}^T \frac{\delta Q}{T}.$$

Из принципа Нернста следует, что теплоемкости C_p и C_v тела при 0 K равны нулю. Так как $C = \frac{\delta Q}{\delta T}$ и формулы $\delta Q = TdS$ в виде:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T},$$

где под C можно понимать либо C_v , либо C_p .

Поскольку при $T \rightarrow 0\text{ K}$ величина $\ln T \rightarrow \infty$, а S стремится к определенному пределу:

$$C_v = 0; C_p = 0 \text{ при } T \rightarrow 0\text{ K}.$$

Соотношения Максвелла получены на основании полных дифференциалов термодинамических функций:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}.$$

Из уравнений Максвелла следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V.$$

Из принципа Нернста 0 K температуры не может быть достигнут посредством конечного числа операций:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0; \text{ при } T \rightarrow 0\text{ K}.$$

При приближении к 0 K термический коэффициент давления и коэффициент теплового расширения стремятся к нулю.

1.11. Жидкости

1.11.1. Свойства и структура жидкостей

Жидким называется агрегатное состояние, при котором вещество: 1) сохраняет объем, принимая форму сосуда, в который помещено; 2) образует поверхность на границе с другими агрегатными состояниями, 3) обладает текучестью, т.е. под действием неуравновешенных внешних сил жидкость начинает двигаться в направлении их действия.

В жидком состоянии расстояние между молекулами равно примерно одному - двум диаметрам молекулы (порядка 0,5 нм), поэтому, в отличие от газообразного состояния: 1) силы взаимодействия между молекулами имеют существенную величину и жидкость сохраняет свой объем; 2) плотность вещества в жидком состоянии в среднем в 1000 раз больше, чем в газообразном.

Свойства разнообразных жидкостей при одних и тех же условиях (температуре и внешнем давлении) зависят как от сил взаимодействия между молекулами, так и от особенностей расположения и движения самих молекул.

Исследования строения кристаллических твердых тел установили периодичность пространственного расположения атомов, молекул или ионов в этих веществах, т.е. наличие кристаллической решетки или, так называемого «дальнего порядка».

Аналогичные исследования жидкого агрегатного состояния позволили установить наличие в жидкостях так называемого «ближнего порядка», т.е. определенную упорядоченность расположения среди ближайших молекул на расстояниях порядка нескольких диаметров молекул.

Молекула жидкости совершает возле какого-то временного положения равновесия непрерывные беспорядочные колебания со средней кинетической энергией, зависящей от температуры жидкости.

Если молекула, в результате столкновения с другими молекулами, получает дополнительную энергию, то она может «перепрыгнуть» в другое временное положение равновесия, находящееся примерно на расстоянии порядка размеров самих молекул.

Таким образом, ближний порядок молекул в жидкости постоянно нарушается из-за теплового движения молекул, но сохраняется из-за значительных сил взаимодействия между ними. Следовательно, свойства жидкостей зависят от расстояния между молекулами, соизмеримого с их диаметрами, и силами взаимодействия между ними.

Жидкости, как и твёрдые тела, практически несжимаемы, но они текучи, поэтому их форма определяется формой предоставленного им сосуда. На форму жидкости оказывают влияние внешние силы, например, сила тяжести совместно с силами реакции дна и стенок сосуда, в котором находится жидкость. Кроме того, действие молекулярных сил притяжения приводит к сокращению свободной поверхности жидкости.

1.11.2. Парная функция распределения

Для количественной характеристики порядка расположения молекул используют парную (или радиальную) функцию распределения $g(r)$. Если какая-то молекула находится в некоторой точке вещества, то в малой области пространства, на расстояниях характеризуемых радиусом вектором \vec{r} наблюдается средняя плотность других молекул, характеризуемая функцией $g(r)$.

Например, для кристаллической решетки твердого тела функция распределения $g(r)$ вдоль какого-то направления в кристалле имеет вид,

показанный на рисунке 1.11.2.1, где максимумы соответствуют узлам кристаллической решетки, а форма кривых в окрестностях максимумов является гауссовской, так как атом не покоится точно в узле кристаллической решетки, а колеблется возле этого положения. Для кристаллов функция $g(r)$ зависит не только от величины вектора \vec{r} , но и от его направления, т.е. эта функция анизотропна.

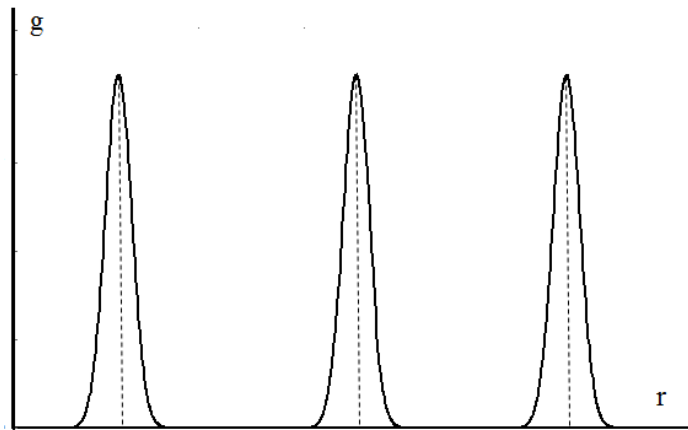


Рисунок 1.11.2.1 – Функция распределения в кристаллической решетке

Для жидкостей эта функция изотропна, как видно из рисунка 1.11.2.2, но зависит от величины расстояния.

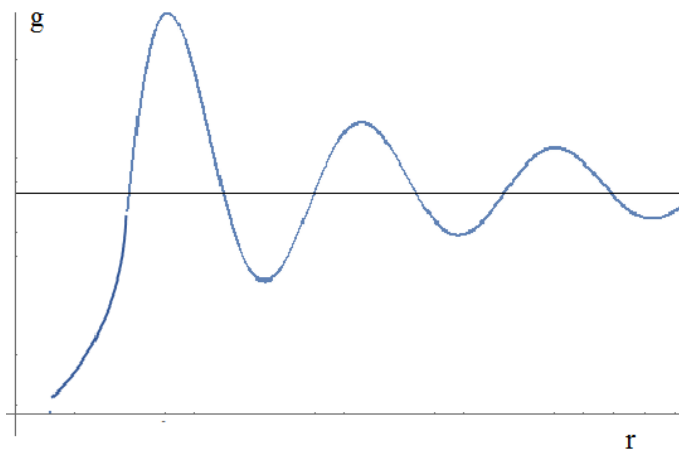


Рисунок 1.11.2.2 – Функция распределения для жидкостей

Функция $g(r)$ колеблется вокруг значения средней плотности, а на достаточно больших расстояниях равна средней плотности.

Эксперименты показывают, что для большинства жидкостей теплоемкость увеличивается с увеличением температуры, а для некоторых, например для ртути, с увеличением температуры теплоемкость уменьшается. Более сложная зависимость наблюдается для воды, для которой сначала с увеличением температуры теплоемкость уменьшается, но достигнув некоторого минимума, начинает возрастать.

Также, как и для газов, теплоемкость жидкости различается от условий: при постоянном объеме или при постоянном давлении. Разность молярных теплоемкостей равна работе расширения моля жидкости при его нагревании на один градус: $c_{v,p} - c_{v,V} = pdV$.

В отличии от идеальных газов эта разница для жидкостей не равна универсальной газовой постоянной, а зависит от коэффициента объемного теплового расширения и от сил взаимодействия между молекулами жидкости, поэтому для расчета теплоемкости различных жидкостей нет таких простых формул, как для газов.

1.11.3. Поверхностное натяжение. Условия равновесия на границе двух жидкостей

Силы взаимодействия между молекулами при увеличении расстояния быстро убывают, поэтому можно считать, что каждая молекула взаимодействует только с теми ближайшими молекулами, которые расположены внутри сферы с радиусом r . Тогда на молекулу, находящуюся внутри жидкости, вектор результирующей силы со стороны молекул, расположенных в такой сфере, равен нулю.

На молекулы на поверхности жидкости действует результирующая сила со стороны молекул внутри жидкости, поэтому слой поверхностных молекул оказывает давление на жидкость подобно действию упругой пленки.

Рассмотрим две молекулы на поверхности жидкости M_1 и M_2 , которые взаимодействуют с молекулами не только внутри жидкости, но и с молекулами на ее поверхности, как показано на рисунке 1.11.3.1.

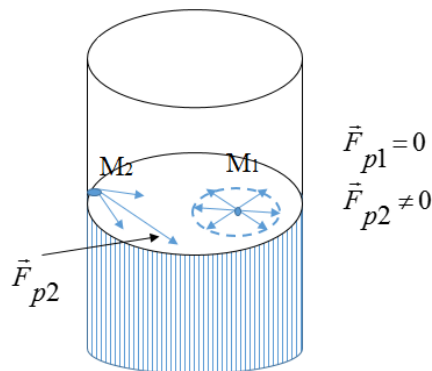


Рисунок 1.11.3.1 – Поверхностные молекулярные силы

Результирующая сила поверхностных молекулярных сил притяжения, действующих на молекулу M_1 равна нулю $\vec{F}_{p1} = 0$. Результирующая поверхностных молекулярных сил притяжения, действующих на молекулу M_2 на краю поверхности жидкости не равна нулю $\vec{F}_{p2} \neq 0$. Эта сила направлена по касательной к свободной поверхности жидкости перпендикулярно линии, ограничивающей эту поверхность.

Если на жидкость не действуют другие силы или их действием можно пренебречь, то под действием этих сил жидкость будет стремиться принимать форму сферы, как капля воды или мыльный пузырь. Жидкость принимает такую форму, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, стягивающие эту поверхность.

Силами поверхностного натяжения называются молекулярные силы, направленные по касательной к свободной поверхности жидкости и стремящиеся сократить поверхность жидкости.

Опыт показывает, что поверхность жидкости стремится принять такую форму, при которой площадь ее свободной поверхности минимальна, тогда и потенциальная энергия молекул в поверхностном слое также минимальна.

При постоянных внешних условиях в жидкости устанавливается такое состояние, что число молекул в поверхностном слое постоянно. Если, в результате какого-то воздействия, поверхность жидкости увеличивается, то для увеличения числа молекул в поверхностном слое необходимо совершить работу, которая пропорциональна увеличению площади поверхности ds

$$\delta A = -\sigma ds,$$

где знак « \rightarrow » показывает, что работа внешней силы δA идет на увеличение потенциальной энергии, σ – поверхностное натяжение (коэффициент поверхностного натяжения) численно равный работе для увеличения поверхности жидкости при постоянной температуре на 1 м^2 или равен отношению модуля силы поверхностного натяжения, действующей на прямолинейный участок границы поверхностного слоя жидкости к длине этого участка $\sigma = \frac{F_n}{l}$. Соответственно $[\sigma]_{СИ} = \frac{1 \text{ Дж}}{\text{м}^2} = \frac{1 \text{ Н}}{\text{м}}$.

Соответственно $[\sigma]_{СИ} = \frac{1 \text{ Дж}}{\text{м}^2} = \frac{1 \text{ Н}}{\text{м}}$.

На границе соприкосновения двух жидкостей на молекулы поверхностного слоя каждой из них действует добавочная сила со стороны поверхностных молекул другой жидкости, в результате чего изменяется средняя сила, действующая на молекулы каждой жидкости в приповерхностном слое.

При этом изменяется потенциальная энергия поверхностного слоя молекул каждой жидкости, а также сила поверхностного натяжения, а следовательно, и коэффициенты поверхностного натяжения.

Например, на границе вода – бензол коэффициент поверхностного натяжения воды $\sigma_{\epsilon_1} = 0,033 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, на границе вода – эфир $\sigma_{\epsilon_2} = 0,012 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, на границе

с собственным паром $\sigma_{\epsilon_3} = 0,073 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$.

Рассмотрим каплю жидкости 1 с поверхностным натяжением σ_1 на границе жидкостей 2 и 3, как показано на рисунке 1.11.3.2. В каждой точке поверхности капли встречаются три поверхности: верхняя поверхность капли (граница сред 1 и 3), нижняя поверхность капли (граница сред 1 и 2) и поверхность раздела сред 2 и 3. Поэтому на единицу длины в каждой точке поверхности капли действуют три силы поверхностного натяжения, направленные по касательным к этим

поверхностям. Углы θ_{12} и θ_{13} внутри капли между касательными к поверхностям капли и поверхностью жидкости 2 называются *краевыми углами*.

Силы поверхностного натяжения F_{13} и F_{13} дают равнодействующую F_1 , направленную внутрь капли и стремящуюся уменьшить каплю.

Сила поверхностного натяжения F_{23} стремится растянуть каплю. Условие равновесия капли $F_1 = F_{23}$, а максимальное значение силы $F_1 = F_{12} + F_{13}$.

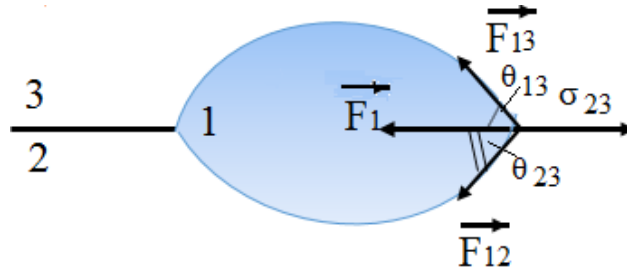


Рисунок 1.11.3.2 – Равновесие капли жидкости

Так как это силы на единицу длины, то можно записать такое соотношение и для коэффициентов поверхностного натяжения. Тогда при условии $\sigma_{12} + \sigma_{13} > \sigma_{23}$ равновесие капли на поверхности другой жидкости возможно.

Если $\sigma_{12} + \sigma_{13} < \sigma_{23}$, то равновесие капли невозможно, и она растекается по поверхности жидкости 2 в виде тонкой пленки до тех пор, пока толщина пленки будет равна одному слою молекул. Такие слои называются мономолекулярными и их площадь можно определить экспериментально. Если объем капли, из которой образовался мономолекулярный слой известен, то можно вычислить размер одной молекулы.

1.11.4. Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело

Эксперименты показывают, что капли на поверхности твердого тела также могут принимать определенную форму, что указывает на наличие сил поверхностного натяжения и у твердого тела.

На рисунке 1.11.4.1 показаны два варианта формы капель, а вместо сил поверхностного натяжения на единицу длины указаны поверхностные натяжения.

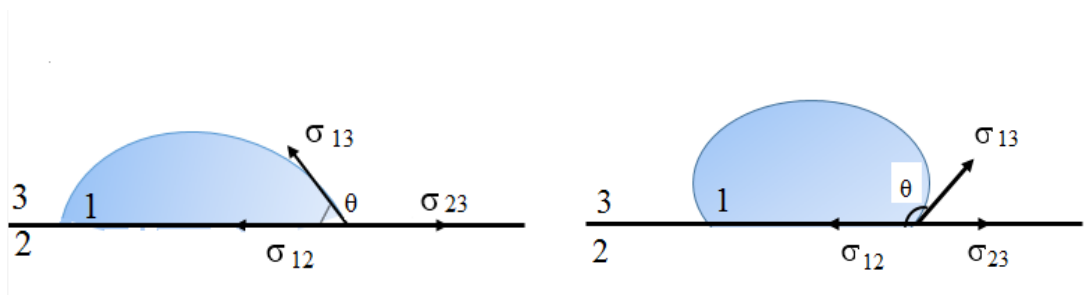


Рисунок 1.11.4.1 – Форма капель на поверхности твердого тела

При равновесии капли должно выполняться условие $\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \theta = \sigma_{23}$.

Если $\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \theta$, то краевой угол будет уменьшаться до наступления условия равновесия, а в случае $\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13}$ капля будет растекаться в жидкую пленку (как спирт по чистому стеклу).

Если $\sigma_{23} < \sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \theta$, то краевой угол будет увеличиваться до наступления равновесия и может стать больше 90° , а $\cos \theta$ будет иметь отрицательное значение. При больших значениях σ_{12} , получится $\theta = 180^\circ$, $\sigma_{23} < \sigma_{12} - \sigma_{13}$ и, в отсутствии силы тяжести, капля приняла бы сферическую форму.

Поверхностное натяжение является следствием сил молекулярного взаимодействия и проявляется на практике растеканием или не растеканием жидкости по поверхности твердого тела. Тогда при растекании жидкости по поверхности твердого тела наблюдается *смачивание потому, что силы взаимодействия между молекулами твердого тела и молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости.*

Если силы взаимодействия между молекулами твердого тела и молекулами жидкости меньше, чем между молекулами жидкости, то наблюдается *не смачивание*. Количественной характеристикой этих явлений является краевой угол θ : 1) полное смачивание $\theta = 0^\circ$ жидкость растекается по поверхности твердого тела до мономолекулярной пленки (этот термин применяется и для двух жидкостей, например, нефть растекается по поверхности воды); 2) сильное смачивание $0^\circ < \theta < 90^\circ$; 3) слабое смачивание $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (краевой угол ртути на стекле около 150° , воды на парафине – около 105°); 4) полное несмачивание $\theta = 180^\circ$ (капля ртути на отполированном металле).

1.11.5. Давление под искривленной поверхностью жидкости

Как уже обсуждалось, поверхностный слой молекул жидкости оказывает добавочное давление на жидкость. Так как любую поверхность можно моделировать, представляя участками сферических поверхностей с различными радиусами кривизны, то рассчитаем давление, возникающее под выпуклым участком сферического сегмента поверхности жидкости с радиусом кривизны R .

Сферический сегмент опирается на окружность с радиусом $r = R \sin \alpha$, на каждый бесконечно малый элемент длины Δl этой окружности действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \sigma \Delta l$, направленная по касательной к сферической поверхности.

Вектор силы можно представить в виде горизонтальной и вертикальной составляющих $\Delta \vec{F} = \Delta \vec{F}_1 + \Delta \vec{F}_2$, как показано на рисунке 1.11.5.1. Сумма всех горизонтальных составляющих равна нулю $\sum \Delta \vec{F}_2 = 0$, поэтому результирующая сила поверхностного натяжения, действующая на участок сферической поверхности $\sum \Delta \vec{F}_1 = \vec{F}_n$ направлена перпендикулярно внутрь жидкости и ее величина равна:

$$F_n = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin \alpha = \sum \sigma \Delta l \sin \alpha = \sum \sigma \frac{r}{R} \Delta l = \frac{r}{R} 2r = 2\sigma \pi \frac{r^2}{R}.$$

Тогда к давлению газа над жидкостью добавится добавочное давление, которое можно рассчитать, разделив полученную величину силы на площадь основания сферического сегмента $\Delta p = \frac{F_n}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}$.

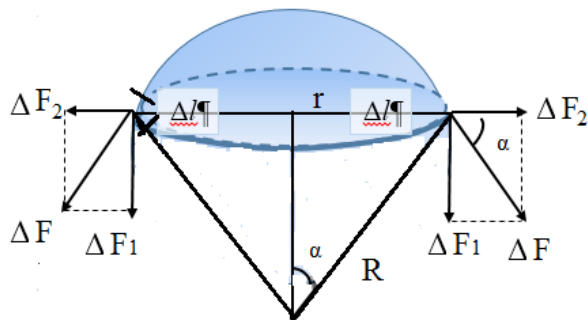


Рисунок 1.11.5.1 – Давление под искривленной поверхностью жидкости

Если поверхность сферического сегмента вогнутая, то результирующая сила поверхностного натяжения будет направлена из жидкости вверх, поэтому давление внутри жидкости под вогнутой поверхностью будет меньше, чем давление газа над жидкостью на величину $\Delta p = -\frac{2\sigma}{R}$.

Если произвольная поверхность жидкости имеет радиусы кривизны R_1 и R_2 , то добавочное давление определяется по формуле Лапласа

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

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости в данной точке. Радиус кривизны поверхности считается положительным, если центр кривизны соответствующего сечения находится внутри жидкости, и радиус кривизны считается отрицательным, если центр кривизны находится вне жидкости.

Величина добавочного давления зависит от формы поверхности, если поверхность: 1) плоская, т.е. $R_1=R_2=\infty$, то $\Delta p = 0$; 2) сферическая $R_1 = R_2 = R$, $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$; 3) цилиндрическая $R_1 = R$, $R_2 = \infty$, $\Delta p = \frac{\sigma}{R}$.

1.11.6. Капиллярные явления

Капилляром (от лат. capillaris – волосяной) называется узкая трубка, диаметр которой много меньше ее длины (средний диаметр капилляров в организме человека 5 - 10 мкм).

Если капилляр помещен в широкий сосуд с жидкостью, то в зависимости от смачивания или не смачивания стенок капилляра жидкостью, поверхность жидкости (мениск) внутри капилляра имеет вогнутую или выпуклую форму.

Как уже обсуждалось, под вогнутой поверхностью давление меньше, чем над жидкостью, поэтому жидкость в капилляре поднимается над уровнем жидкости в широком сосуде.

Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то в капилляре образуется выпуклый мениск, давление под которым больше внешнего, и жидкость в капилляре опускается ниже уровня жидкости в широком сосуде.

Капиллярностью или *капиллярным эффектом* называется изменения уровня жидкости в капилляре по сравнению с уровнем вне капилляра.

Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости ρgh уравнивается избыточным давлением $\rho gh = \Delta p$, где ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения. Пример приведен на рисунке 1.11.6.1.

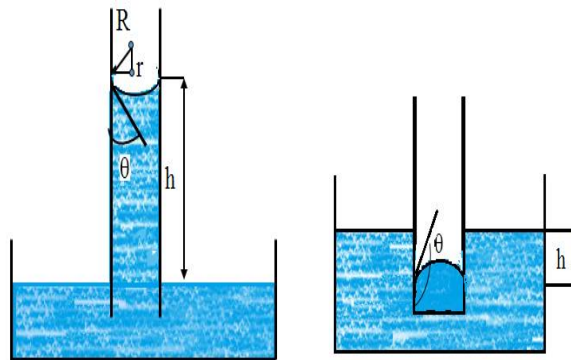


Рисунок 1.11.6.1 – Уровень жидкости в капиллярах

Если θ – краевой угол, R и r – радиусы сферической поверхности и капилляра, то

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}, \quad \frac{r}{R} = \cos \theta, \quad \Delta p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho gh$$

и высота подъема или опускания жидкости в капилляре равна

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}.$$

Из этой формулы следует, что высота подъема или опускания жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. В тонких капиллярах жидкость поднимается достаточно высоко, например, при полном смачивании вода с плотностью $\rho=1000 \text{ кг/м}^3$ и поверхностным натяжением $\sigma=0,073 \text{ Н/м}$ в капилляре диаметром 10 мкм поднимается на высоту $h \approx 3 \text{ м}$.

Капиллярные явления объясняют возникновение значительных сил сцепления между смачиваемыми пластинками, находящимися в воздухе. При смачивании пластинок мениски имеют вогнутую форму, поэтому давление

внутри жидкости меньше атмосферного. При малом зазоре между пластинками давление, сжимающее их, может превышать атмосферное примерно в 1,4 раза.

Капиллярные явления наблюдаются в природе, например, вода в почве и в растениях поднимается по тончайшим капиллярам.

В технике, например, используются капиллярные явления в неразрушающем контроле (капиллярный контроль или контроль проникающими веществами) для выявления дефектов, имеющих выход на поверхность контролируемого изделия. Этот метод позволяет обнаружить дефекты или трещины с размерами порядка 1 мкм.

1.11.7. Поверхностно- активные вещества

Поверхностно-активными (ПАВ) называются химические соединения, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз (тел) и образующие на ней слой повышенной концентрации (адсорбционный слой).

Адсорбцией называется самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на границе раздела фаз твердого тела или жидкости.

Поверхностно-активным может быть любое вещество, являющееся компонентом жидкой или газовой фазы и под действием сил межмолекулярного взаимодействия скапливающееся у границы двух фаз.

Но обычно, ПАВ называют органические соединения, адсорбция которых из растворов даже очень малой концентрации сопровождается существенным снижением поверхностного натяжения.

Характерным свойством таких соединений является то, что их молекулы содержат обособленные атомные группы, которые различно взаимодействуют с используемым растворителем.

Например, полярные (гидрофильные) (от др.-греч. ὕδωρ «вода» + φιλία «любовь»), обычно кислородсодержащие группы определяют интенсивность молекулярного взаимодействия вещества с водой и, соответственно, определяют растворимость ПАВ в водной фазе.

Неполярные углеводородные радикалы (гидрофобные) (от др. -греч. ὕδωρ «вода» + φόβος «боязнь, страх») имеют повышенное химическое сродство к неполярным средам и определяют растворимость ПАВ в «масляной» фазе.

Таким образом, соотношение полярных и неполярных атомных групп в молекулах ПАВ определяет их основные физико-химические и технологические свойства. Это соотношение называют гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) и выражают числами условной шкалы, характеризующими области предпочтительного применения поверхностно-активных веществ.

1.11.8. Динамическое равновесие на границе жидкость – пар. Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости

Как уже обсуждалось, под действием межмолекулярных сил формируется поверхность жидкости с определенным количеством молекул в поверхностном слое.

Но в результате теплового движения некоторые молекулы могут иметь достаточно большие скорости, чтобы вылететь из жидкости.

Испарением называется процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в парообразное или газообразное, происходящий на поверхности жидкости (при температуре ниже температуры кипения). Если испарение происходит в закрытом сосуде, то в процессе хаотического теплового движения молекулы пара могут подлететь к поверхности жидкости и под действием сил притяжения вернуться в жидкость. Поэтому в закрытом сосуде при постоянной температуре устанавливается состояние динамического равновесия, при котором число молекул, вылетевших из жидкости равно числу молекул, вернувшихся в нее.

Насыщенным называется пар, находящийся в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью.

При повышении температуры увеличивается число «быстрых» молекул и, соответственно, плотность и давление насыщенного пара возрастают, но поверхностное натяжение жидкости уменьшается из-за действия на молекулы поверхностного слоя жидкости сил со стороны насыщенного пара. При постоянной температуре давление насыщенного пара постоянно, не зависит от объема, так как, например, при уменьшении объема увеличивается число молекул, возвращающихся в жидкость.

В состоянии динамического равновесия у плоской поверхности жидкости число вылетевших молекул равно числу вернувшихся в жидкость, но вблизи искривленной поверхности жидкости процесс обмена молекулами между жидкостью и насыщенным паром зависит от кривизны поверхности.

На рисунке 1.11.8.1 схематично показано действие молекулярных сил в поверхностном слое жидкости в случаях различной кривизны поверхности.

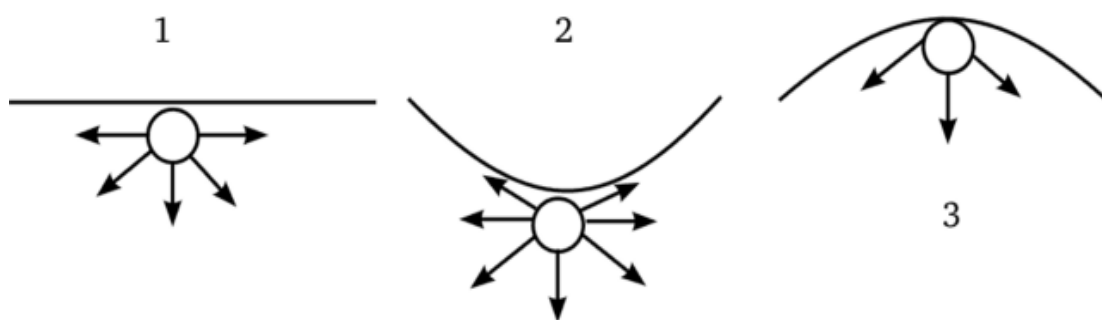


Рисунок 1.11.8.1 – Действие молекулярных сил в случаях различной кривизны поверхности

На вогнутой поверхности результирующая сила молекулярного действия на молекулу больше, так как является следствием ее взаимодействия с большим числом соседних молекул, поэтому для вылета этой молекулы из поверхности жидкости необходима большая энергия, а давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью будет минимальным

Рассмотрим закрытый горизонтально расположенный сосуд с жидкостью, в которую помещен вертикально капилляр. На рисунке 1.11.8.2 показан уровень

жидкости вне и в капилляре в случае смачивания. При постоянной температуре в закрытом сосуде давление p и плотность насыщенного пара ρ_n будем считать одинаковыми над жидкостью в капилляре и в сосуде.

Пусть на рисунке 1.11.8.2 на высоте h давление насыщенного пара p_h . Тогда давление на уровне жидкости в сосуде $p = p_h + \rho_n gh$, а давление над мениском

$p = p_h - \frac{2\sigma}{R} + \rho_{жс} gh$, где σ – поверхностное натяжение жидкости при этих условиях, R – радиус капилляра, $\rho_{жс}$ – плотность жидкости.

Тогда $gh = \frac{2\sigma}{R(\rho_{жс} - \rho_n)}$ и разница давлений

$$\Delta p = p - p_h = \rho_n gh = \frac{2\sigma\rho_n}{R(\rho_{жс} - \rho_n)}$$

носит название *формула Томсона (Кельвина)*.

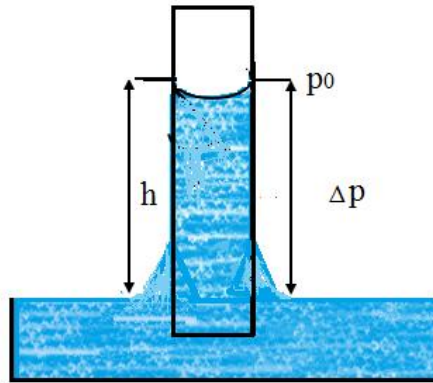


Рисунок 1.11.8.2 – Давление под мениском

1.11.9. Кипение. Перегретая жидкость. Пузырьковая камера

Кипением называется процесс превращения жидкости в пар, происходящий не только с поверхности жидкости, но и в образующиеся пузырьки на стенках сосуда и по всему объему жидкости.

Температурой кипения называется температура жидкости, при которой давление насыщенного пара равно давлению над жидкостью. Поэтому, например, температура кипения воды при давлении $p_1=0,01$ атм. равна $t_1=6,70$ °С, при давлении $p_2=0,5$ атм равна $t_2=80,86$ °С, при давлении $p_3=2,0$ атм. равна $t_3=119,62$ °С.

Точкой кипения называется температура кипения жидкости при нормальном атмосферном давлении. Атмосферное давление на уровне мирового океана $p=1,033$ атм. называется *нормальным*, и чистая вода без примесей кипит при таком давлении при $t=100$ °С.

Перегретой называется жидкость, температура которой выше точки кипения, но кипения не наблюдается. Это возможно, если жидкость не содержит

примесей и пузырьков пара. Для начала кипения в перегретую жидкость необходимо ввести, так называемые, центры кипения, для образования пузырьков пара достаточно большого радиуса, чтобы пар в пузырьке не был слишком пересыщен, и давление со стенок пузырька не было слишком велико. Например, при внесении в перегретую воду порошка мела, наблюдается бурное кипение.

Если через перегретую жидкость пролетает заряженная частица, то она вызывает ионизацию молекул жидкости, а образующиеся ионы становятся центрами парообразования, и вдоль траектории частицы возникают пузырьки насыщенного пара, которые можно наблюдать в микроскоп.

Пузырьковой камерой называется устройство для регистрации следов быстрых заряженных ионизирующих частиц, которые, ионизируя молекулы, вызывают образование пузырьков насыщенного пара в перегретой жидкости.

Как уже обсуждалось, насыщенный пар находится в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью при определенной температуре. При понижении температуры насыщенного пара наблюдается процесс конденсации, т.е. часть молекул пара переходит в капельки жидкости, что, например, наблюдается в явлении образовании тумана при различных природных условиях.

Если воздух с насыщенным паром не имеет примесей, то нет центров для образования капель жидкости. *Переохлажденным* называется насыщенный пар, в котором не происходит конденсация из-за отсутствия центров конденсации.

Камерой Вильсона или конденсационной камерой называется устройство для регистрации траекторий заряженных ионизирующих частиц по образованию капель в переохлажденном паре. Для создания переохлажденного пара в камере Вильсона используется быстрое адиабатическое расширение, сопровождающееся резким понижением температуры. Под действием заряженной частицы возникает ион, который окружают молекулы воды и это образование становится центром конденсации.

1.12. Растворы

1.12.1. Жидкие растворы. Растворимость. Теплота растворения

Жидкими растворами называется молекулярная смесь двух или нескольких веществ, находящихся в жидком состоянии. *Растворителем* называется то из веществ, количество которого в растворе значительно больше, чем других. *Бинарными* растворами называются растворы, состоящие из двух веществ.

Молярной концентрацией называется относительная концентрация вещества в растворе, определяемая как отношение молей одного из веществ в растворе к общему числу молей.

$$\text{Для бинарного раствора } C_{M1} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}, C_{M2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, C_{M1} + C_{M2} = 1.$$

Так как число молей вещества пропорционально числу его молекул $\nu = \frac{N}{N_A}$, то молярные концентрации дают соотношение числа молекул вещества относительно общего числа молекул в растворе $C_{M1} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$, $C_{M2} = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$.

Растворы можно получить: 1) смешивая разные жидкости; 2) растворяя твердое вещество в жидком.

Жидкости в большинстве случаев смешиваются в любых соотношениях (например, спирт и вода).

При растворении твердых веществ существует предел концентрации, выше которой вещество не растворяется. *Растворимостью* называется максимальная равновесная концентрация вещества. Растворимость зависит от температуры и давления.

В процессе растворения твердого вещества происходит разрыв связей между его молекулами и образование новых связей между молекулами в растворе. Например, при растворении в воде молекулы кислот, щелочей распадаются на ионы.

Теплотой растворения называется энергия: 1) поглощаемая или 2) выделяющаяся в процессе растворения. В первом случае энергия затрачивается на разъединение молекул вещества, поэтому раствор охлаждается. Во втором случае, если силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя значительны, то возможно образование комплексов молекул. За счет сил притяжения при образовании комплексов молекул совершается работа и поэтому возможно увеличение температуры, т.е. нагревание раствора. Это наблюдается, например, при растворении кислот в воде.

1.12.2. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри

Идеальными называются растворы, для которых теплота растворения равна нулю, а значит силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя такие же, как между молекулами растворителя. Поэтому для идеальных растворов сила взаимодействия между молекулами не изменяется при изменении соотношения между количествами молекул растворителя и растворенного вещества.

Как обсуждалось, в закрытом сосуде при постоянной температуре устанавливается состояние динамического равновесия, при котором число молекул, вылетевших из жидкости равно числу молекул, вернувшихся в нее, и над поверхностью жидкости возникает насыщенный пар. Следовательно, при тех же условиях, давление насыщенного пара над раствором будет отличаться от давления насыщенного пара над чистым растворителем.

Для идеальных растворов выполняется *закон Ф. М. Рауля*: давление насыщенного пара над раствором меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем: $p_1 = \frac{p_{10} \nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$, где p_1 – давление насыщенного пара над

раствором, p_{10} – давление насыщенного пара над растворителем,

$$\frac{v_1}{v_1 + v_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} - \text{молярная концентрация растворителя.}$$

Аналогично для давления растворенного вещества $p_2 = \frac{p_{20}v_2}{v_1 + v_2}$, где p_2 – давление насыщенного пара над раствором, p_{20} – давление насыщенного пара над растворенным веществом в жидком состоянии, $\frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ – молярная концентрация растворенного вещества.

Закон Рауля также выполняется для насыщенного пара растворителя для всех слабых растворов (при малой концентрации растворенного вещества).

Для неидеальных жидкостей давление насыщенного пара зависит от силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, поэтому закон Рауля не выполняется.

Закон Генри является следствием закон Рауля и характеризует связь молярной концентрации растворенного вещества и давлением насыщенного пара над раствором $C_{M2} = \alpha p_2$, где $\alpha = \frac{1}{p_{20}}$.

Из этого соотношения следует, что концентрация газа, растворенного в жидкости пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости. Поэтому, например, для получения газированной воды используется углекислый газ под большим давлением.

Как уже обсуждалось, в процессе растворения может поглощаться или выделяться количество тепла, в результате чего изменяется устойчивое состояние системы под действием возникающих при этом изменении факторов.

В термодинамике сформулирован принцип Ле Шателье – Брауна: если на систему, находящуюся в устойчивом состоянии термодинамического равновесия, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями.

Если процесс растворения вещества сопровождается нагреванием, то при достижении максимальной равновесной концентрации вещества, его дальнейшее добавление в раствор приводит к выпадению осадка. Тогда по принципу Ле Шателье – Брауна растворимость вещества с положительной теплотой растворения с повышением температуры будет убывать.

При добавлении в раствор вещества с отрицательной теплотой растворения происходит охлаждение, а его добавление равновесной концентрации вызывает появление осадка. Следовательно, растворимость вещества с отрицательной теплотой с уменьшением температуры также убывает, а с повышением температуры – возрастает. Например, для большинства газов теплота растворения отрицательна, поэтому растворимость большинства газов в жидкости возрастает с увеличением температуры.

Для жидких растворов также возможны процессы испарения и кипения, т.е. фазовые переходы в газообразное состояние. На практике для характеристики состояния раствора и фазовых переходов используют диаграммы состояния, системы при постоянном давлении, откладывая по оси ординат температуру, а по оси абсцисс концентрацию компонентов, причем для одной компоненты концентрация увеличивается слева направо, а для другой компоненты – справа налево. Такой пример показан на рисунке 1.12.2.1.

На диаграмме раствор в области I находится в газообразном состоянии (газовый раствор), в области II - в жидком состоянии, в области III присутствуют газообразное и жидкое состояния.

Кипением называется процесс фазового перехода из жидкого состояния в газообразное не только с поверхности жидкости, но и по всему объему. превращения жидкости в пар, а *температурой кипения* – температура, при которой давление насыщенного пара равно давлению над жидкостью.

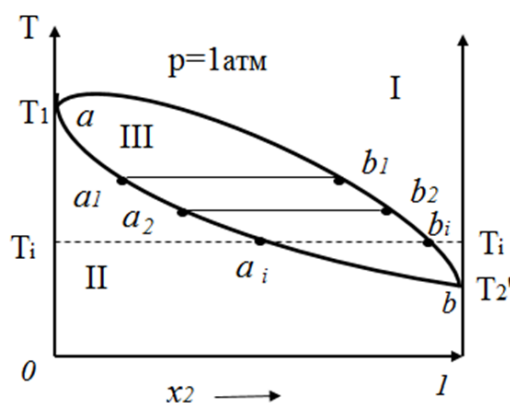


Рисунок 1.12.2.1 – Диаграмма состояния

Пусть известны и указаны на оси ординат температуры кипения чистых жидкостей (компонентов раствора). Тогда точки на кривой $aa_1a_2\dots b$ соответствуют температурам кипения при различном соотношении концентраций компонент раствора, поэтому эту кривую называют *кривой кипения*.

Конденсацией называется переход вещества из газообразного состояния в жидкое (или твердое), а максимальная температура, ниже которой происходит конденсация называется *критической*.

Тогда точки фазовой диаграммы на кривой $ab_1b_2\dots b$ соответствуют температурам конденсации при различном соотношении концентраций компонент раствора, поэтому эту кривую называют *кривой конденсации*.

Для того, чтобы в любой точке диаграммы определить количественное соотношение (доли) фаз в системе, через эту точку проводят горизонтальную линию (коноду). Величины отрезков этой линии между выбранной точкой и точками кривых кипения и конденсации, обратно пропорциональны количественным соотношениям (долям) этих фаз.

Соответственно, в области III состав жидкой и паровой фаз при какой-либо температуре определяется пересечением соответствующей изотермы $T = const$ с кривыми кипения и конденсации, например, точками a_i и b_i .

1.12.3. Диаграмма состояния бинарных смесей. Осмотическое давление

Рассмотрим диаграмму состояния бинарного раствора. Раствор называется *бинарным*, если в нем содержатся два различных химических элемента. При постоянном давлении состояние этого раствора зависит от относительной концентрации его компонент и температуры, которые указаны соответственно, по оси абсцисс и ординат.

На рисунке 1.12.3.1 представлена диаграмма состояния бинарного раствора жидкостей A_1 , и A_2 , которые образуют устойчивое состояние в точке K при достаточно высокой критической температуре T_k . Выше критической температуры жидкости A_1 , и A_2 смешиваются в любых пропорциях.

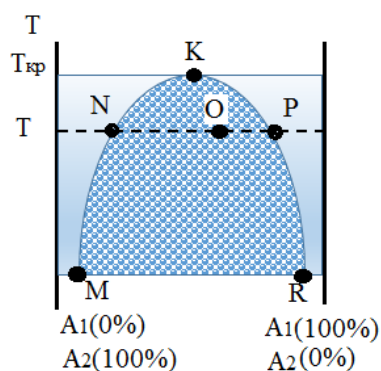


Рисунок 1.12.3.1 – Диаграмма состояния бинарного раствора

Вдоль линии MNK на фазовой диаграмме при различных температурах в бинарном растворе жидкость A_1 образует насыщенный раствор в жидкости A_2 , а точки левее этой линии соответствуют ненасыщенному раствору жидкости A_1 в жидкости A_2 .

Вдоль линии RPK на фазовой диаграмме при различных температурах в бинарном растворе жидкость A_2 образует насыщенный раствор в жидкости A_1 , а точки правее этой линии соответствуют ненасыщенному раствору жидкости A_2 в жидкости A_1 .

Область на фазовой диаграмме ниже кривой $MNKPR$ описывает состояние двухфазной системы, состоящей из насыщенного раствора жидкости A_1 , в жидкости A_2 , и насыщенного раствора A_2 в жидкости A_1 .

Так как эти насыщенные растворы имеют различную плотность, то жидкость с большей плотностью при этих условиях будет занимать нижнюю часть сосуда. Между компонентами раствора будет разделяющая их граница, которая и указывает на наличие двухфазной системы, как показано на рисунке 1.12.3.2.

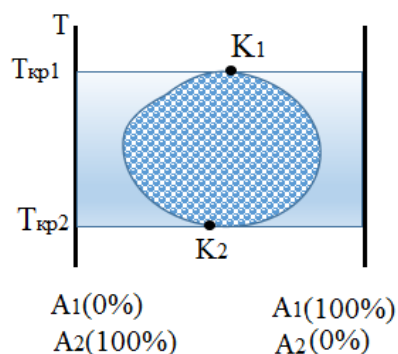


Рисунок 1.12.3.2 – Диаграмма состояния несмешивающихся жидкостей

Для характеристики состояний двухфазной системы используется так называемое «правило рычага»: например, в состоянии, обозначенном на диаграмме точкой O массы насыщенных растворов жидкостей A_1 , и A_2 обратно пропорциональны длинам отрезков OP и ON : $\frac{m_{12}}{m_{21}} = \frac{|OP|}{|ON|}$.

На рисунке 1.12.3.2 представлена диаграмма состояния бинарного раствора жидкостей A_1 , и A_2 , которые смешиваются в произвольном количестве лишь при достаточно низкой температуре T_k , а при более высокой температуре жидкости не могут смешиваться в произвольных соотношениях. Следовательно, в этом случае, область неограниченного смешения лежит ниже температуры T_k которая называется *нижней критической температурой смешения*.

Для некоторых бинарных систем возможны две критические температуры смешения – верхняя и нижняя. Такой случай показан на рисунке 1.12.3.3. На диаграмме для такой системы область внутри замкнутой кривой соответствует состоянию двухфазной системы.

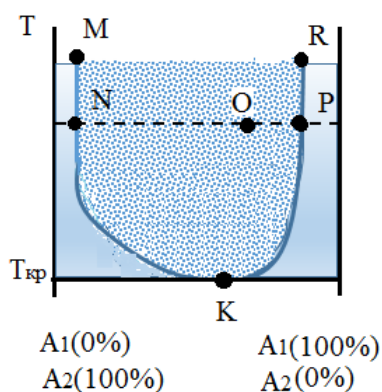


Рисунок 1.12.3.3 – Диаграмма состояния с двумя критическими температурами

В реальных условиях для бинарных жидкостей при атмосферном давлении верхняя и нижняя критическая температуры достигаются редко: верхняя – из-за кипения раствора при более низкой температуре, нижняя – из-за замерзания раствора при более высокой температуре.

Осмозом (от греч. ὄσμος – толчок, давление) называется явление самопроизвольного переноса (диффузии) растворителя через полупроницаемую мембрану, не пропускающую растворённое вещество, и разделяющую два раствора одного и того же вещества с различными концентрациями, либо чистый растворитель и раствор.

Осмотическим давлением называется разность давлений, которая возникает между областями, занятыми чистым растворителем и раствором, разделенными полупроницаемой перегородкой. Через такие перегородки или мембраны, в большинстве случаев представляющие собой пленки растительного или животного происхождения, проходят только молекулы растворителя.

Молекулы растворителя, свободно проходящие через мембрану, оказывают на нее одинаковое давление с двух сторон, поэтому осмотическое давление обусловлено давлением молекул растворенного вещества. В результате уровень чистого растворителя с одной стороны мембраны расположен ниже уровня раствора на высоту h , и осмотическое давление равно $p_{осм} = \rho_p gh$, где ρ_p – плотность раствора.

Если концентрация вещества в растворе невелика, то его давление можно определить по формуле Вант Гоффа

$$p_{осм} = \frac{NkT}{V} = \frac{\nu RT}{V} = C_M RT,$$

где N – число молекул растворенного вещества, V – объем раствора, C_M – молярная концентрация. Следовательно, осмотическое давление для растворов с небольшой концентрацией не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а при данной температуре зависит лишь от молярной концентрации растворенного вещества.

Например, если в $V=1,00$ л содержится количество вещества $\nu=1,00$ моль, то при температуре $T=300$ К осмотическое давление составляет $p_{осм} \approx 2,5$ МПа.

Но на стенки сосуда действует только гидростатическое давление, так как осмотическое давление в растворе компенсируется давлением поверхностного слоя жидкости.

На практике явление осмоса используется для характеристики синтезируемых полимерных веществ, в промышленности методом обратного осмоса очищают воду от растворенных минералов.

В растительных и животных организмах большинство клеточных стенок являются полупроницаемыми. В растительных клетках осмотическое давление может достигать нескольких атмосфер, поэтому вода может подниматься, например, в стволах деревьев на высоту несколько десятков метров.

1.12.4. Основные качественные сведения о сплавах, твердых растворах и полимерах

В промышленности и технике чаще всего используют не чистые металлы, а сплавы. *Сплавом* называется материал, образующийся при плавлении двух или

большого числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов.

Сплавы, в большинстве случаев, обладают большим набором механических и технологических свойств, чем чистые металлы, например, прочностью, пластичностью, плотностью, свариваемостью, электропроводностью и т.п.

Твёрдыми растворами называются фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке.

Полимерами называются вещества, состоящие из повторяющихся «мономерных звеньев» (низкомолекулярных веществ), соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Низкомолекулярные вещества – мономеры, а соответственно и полимеры могут быть неорганические и органические, аморфные и кристаллические.

1.13. Твёрдые тела

1.13.1. Симметрия твёрдых тел. Точечные группы симметрии. Зеркальные изомеры

В отличие от газообразного и жидкого агрегатных состояний вещество в твёрдой фазе сохраняет форму и объём, но внутренняя структура твёрдых тел может отличаться в аморфном и кристаллическом состояниях.

В аморфном состоянии расположение частиц вещества не упорядочено, поэтому аморфные вещества *изотропны*, т.е. их свойства одинаковы по всем направлениям. В этом состоянии невозможно обнаружить даже малые области, в которых наблюдалась бы зависимость физических свойств от направления. Переход из аморфного состояния в жидкое происходит постепенно, отсутствует определенная температура плавления. Аморфные тела не обладают упругостью, они пластичны. В аморфном состоянии находятся различные вещества: стекла, смолы, пластмассы.

Аморфное состояние вещества является неустойчивым, и с течением времени без внешних воздействий может наблюдаться процесс упорядочивания их структуры, например, стекло может кристаллизоваться.

В кристаллическом состоянии взаимодействие между молекулами (атомами или ионами) очень велико, поэтому молекулы находятся друг относительно друга на определенных равновесных расстояниях, а тепловое движение представляет собой малые колебания около положений равновесия.

Характерной особенностью твёрдых тел является симметричность их формы, под которой понимают совмещение твёрдого тела с самим собой в результате его движения или воображаемых операций над его точками. Чем большим числом способов такое совмещение возможно, тем более симметричной является форма тела.

Рассматривают 4 элемента симметрии твёрдого тела:

1) *осью симметрии n -го порядка* называется ось, при повороте вокруг которой тело совмещается с самим собой при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$, то эта ось называется осью n -ой.

Например, цилиндр с квадратным сечением совмещается с самим собой при повороте на угол $\pi/2$ вокруг оси, проходящей через точки пересечения диагоналей квадратов, образующих его основания. Следовательно, эта ось является осью 4-го порядка. Нет необходимости доказывать, что любая ось тела является осью симметрии 1-го порядка.

2) *плоскостью симметрии тела* называется плоскость, при зеркальном отражении точек тела от которой тело совмещается с самим собой.

3) *центром симметрии* или *центром инверсии* называется точка, относительно которой точка с радиусом вектором \vec{r} «отражается» в точку с радиус-вектором $(-\vec{r})$, а тело совмещается с самим собой при инверсии относительно некоторой точки.

4) *зеркально-поворотной осью n -го порядка* называется ось, при повороте вокруг которой тело совмещается с самим собой при повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ и отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Группой симметрии тела называется совокупность элементов симметрии. Группы симметрии называются *точечными*, если при их рассмотрении остается неподвижной, по крайней мере, одна точка, и все, соответствующие им и перечисленные симметрии можно описать с помощью одних только отражений в плоскости.

Зеркальные изомеры называются тела, которые похожи друг на друга и могут быть совмещены друг с другом с помощью отражения в плоскости, однако они не могут быть совмещены друг с другом никакими пространственными движениями. Пример зеркальных изомеров показан на рисунке 1.13.1.1.

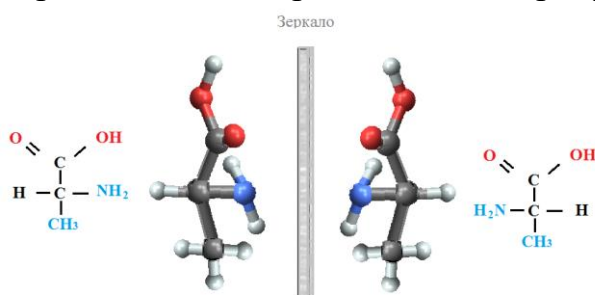


Рисунок 1.13.1.1 – Зеркальные изомеры аланина

Например, такими телами являются правая и левая кисти человеческих рук, а также возникающие при химическом синтезе молекулы различных аминокислот.

Зеркальные изомеры обладают различными физическими и химическими свойствами. Например, зеркальные изомеры в разных направлениях вращают плоскость поляризации света, проходящего через них, если только такое

вращение вообще имеет место. Химические реакции между одноименными зеркальными изомерами проходят по-другому, чем между разноименными. Например, правый изомер одного вещества с правым изомером другого с правым изомером другого реагирует иначе, чем правый с левым.

1.13.2. Кристаллические решетки. Примитивная решетка. Неоднозначность выбора базиса примитивной решетки. Элементы симметрии решетки. Обозначения атомных плоскостей и направлений

Эксперименты показывают, что вещество в твердом состоянии сохраняет свои свойства длительное время, если его молекулы по всему веществу расположены в определенном порядке и лишь колеблются возле положения равновесия.

Кристаллической решеткой твердого тела называется периодическое строго определенное расположение частиц вещества (молекул, атомов, ионов). *Узлами кристаллической решетки* называются положения равновесия частиц вещества, поэтому при неизменных внешних условиях кристаллическое вещество может существовать на протяжении большого времени, не изменяя свои свойства.

Если частицы вещества не образуют кристаллическую решетку, то состояние твердого вещества называется аморфным. К аморфным относятся, например, стекло, пластмасса и другие, для которых с течением времени физические свойства изменяются.

Так как кристаллическая решетка представляет собой периодическую структуру, то она образована повторением какой-то совокупности атомов.

Примитивной решеткой называется более простая подрешетка, образованная некоторой элементарной совокупностью частиц, повторением которой во всех направлениях можно представить всю кристаллическую решетку.

Выбрав начало координат в некотором узле такой решетки, можно радиус-вектор любого другого узла представить в виде

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа (включая и ноль), $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ называются *базисными векторами*, а их совокупность – *базисом решетки*.

Основными периодами решетки называются длины базисных векторов.

Элементарной ячейкой кристаллической решетки называется параллелепипед с ребрами a_1, a_2, a_3 вместе с атомами в его вершинах.

Если значения целых чисел n_1, n_2, n_3 принимают всевозможные независимые целочисленные значения от $-\infty$ до $+\infty$, то величина радиуса-вектора \vec{r} принимает все значения до узлов решетки.

Решетка называется *примитивной* или *решеткой Браве*, а ее элементарная ячейка – *примитивной ячейкой*, если совокупность ее узлов может быть получена из некоторого одного узла композициями перемещений на основные векторы. Решетка, совпадающая со своей решеткой Браве, называется простой.

Конкретная кристаллическая решетка, в большинстве случаев, не может быть представлена в виде одной решетки Браве, а является совокупностью нескольких решеток Браве. Поэтому она называется сложной. Кроме того, выбор базиса даже примитивной решетки не является однозначным, а зависит от выбора базисных векторов, поэтому различные примитивные базисы отличаются длиной базисных векторов или, основными периодами решетки.

Примитивной решеткой называется решетка с минимальными основными периодами.

Трансляцией (лат. *translatio* – перенос, передача) называется симметричное преобразование, в результате которого узел пространственной решетки совпадает с другим симметричным узлом. Следовательно, кристаллическая решетка обладает кроме симметрий, характерных для твердых тел, трансляционной симметрией, т.е. способностью совмещаться с собой в результате поступательного перемещения. Поэтому вектор \vec{r} называется *вектором трансляции*, а, следовательно, вся примитивная решетка может быть получена из любого узла в результате всевозможным трансляциям параллельно базисным векторам.

Пространственными группами симметрий называется совокупность точечных групп симметрии и трансляционной симметрии, но необходимо отметить, что симметрии решетки в целом отличаются от симметрий ее элементарной ячейки, так как выбираемые неоднозначно элементарные ячейки могут иметь различную симметрию. Поэтому под симметрией решетки понимается симметрия именно решетки, а не ее элементарной ячейки.

Симметрией кристаллической решетки называется ее свойство совпадать с самой собой при некоторых пространственных перемещениях.

Кристаллическая решетка может обладать различными видами симметрии:

- 1) трансляционной симметрией, так как совпадает сама с собой при перемещении на величину периода;
- 2) симметрией по отношению к поворотам вокруг некоторых осей;
- 3) симметрией к зеркальному отражению относительно определенных плоскостей.

Если решетка совпадает сама с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол $\frac{2\pi}{n}$, то за один полный поворот вокруг этой оси решетка совпадает сама с собой n раз, то эта ось называется осью симметрии n -го порядка. Кроме оси 1-го порядка возможны только оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка. Схематические примеры решеток, имеющих такие оси симметрии (различные виды атомов показаны белыми, черными кружками и крестиками) показаны на рисунке 1.13.2.1.

Плоскостями симметрии решетки называются плоскости, при зеркальном отражении от которых решетка совпадает сама с собой.

Кристаллографической плоскостью называется плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки.

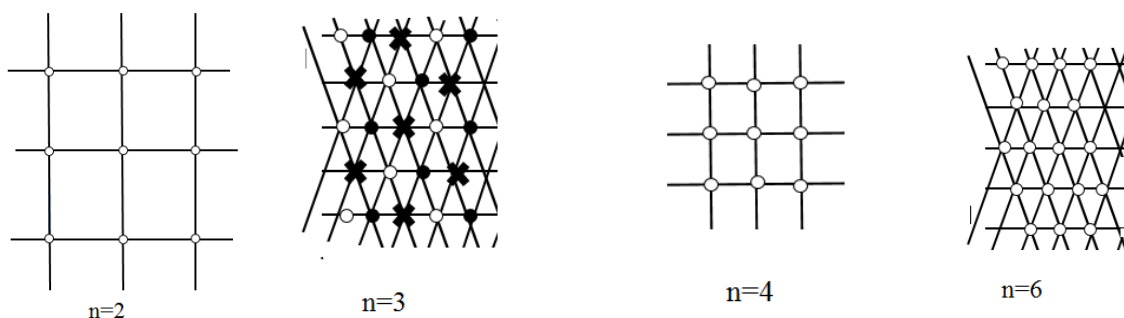


Рисунок 1.13.2.1– Схематические примеры решеток с различными осями симметрии

Кристаллографическим направлением называется прямая, проходящая через узлы кристаллической решетки.

Для обозначения кристаллографических плоскостей и направлений пользуются *индексами Миллера*. Чтобы установить индексы Миллера, в элементарной ячейке вводят пространственную систему координат (оси X, Y, Z – кристаллографические оси). За единицу измерения принимается период решетки.

Как правило, кристаллическая решетка, обладает одновременно несколькими видами симметрии, но не всякое сочетание элементов симметрии оказывается возможным и, как показал выдающийся русский ученый Е. С. Федоров, возможны 230 комбинаций элементов симметрии, получившие название пространственных групп. Эти 230 пространственных групп разбиваются по признакам симметрии на 32 класса. Наконец, по форме элементарной ячейки все кристаллы делятся на семь кристаллографических систем (или сингоний) + каждая из которых включает в себя несколько классов симметрии.

В порядке возрастающей симметрии кристаллографические системы располагаются следующим образом.

1. Триклинная система. Для нее характерно, что $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Элементарная ячейка имеет форму косоугольного параллелепипеда.

2. Моноклинная система. Два угла – прямые, третий (в качестве которого принято выбирать угол β) отличен от прямого. Следовательно, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$. Элементарная ячейка имеет форму прямой призмы, в основании которой лежит параллелограмм (т.е. форму прямого параллелепипеда).

3. Ромбическая система. Все углы - прямые, все ребра - разные; $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда.

Все кристаллические структуры описываются четырнадцатью решетками Браве.

1.13.3. Тепловое расширение твердых тел

В твердой фазе силы межмолекулярного взаимодействия имеют большую величину, поэтому частицы твердого тела совершают лишь колебательное движение возле положения равновесия в узлах кристаллической решетки.

Таким образом, кристалл обладает суммарной энергией колебательного движения, среднее значение которой зависит от температуры. При уменьшении температуры энергия колебательного движения так же уменьшается, но, согласно квантовой теории колебательного движения, при $T \rightarrow 0$ энергия не становится равной нулю, а имеет некоторое минимальное значение E_0 , называемое нулевой энергией.

При повышении температуры кристалла увеличивается энергия теплового колебательного движения частиц в узлах кристаллической решетки, а значит и амплитуда этих колебаний.

Тепловым или *термическим расширением* называется изменение размеров и объёма тела при изменении температуры. При увеличении температуры линейные размеры и объем увеличиваются, т.е. увеличивается среднее расстояние между узлами кристаллической решетки потому, что увеличивается амплитуда колебаний частиц в узлах.

Колебания частиц в кристаллической решетке не являются гармоническими потому, что при больших расстояниях между атомами силы взаимодействия между ними проявляются как силы притяжения, а при уменьшении этого расстояния меняют свой знак и становятся силами отталкивания, быстро возрастающими с уменьшением расстояния.

Поэтому при нагревании кристалла и возрастании «амплитуды» колебаний атомов величина сил отталкивания между атомами больше величины сил притяжения, вследствие чего и возрастает среднее расстояние между узлами кристаллической решетки и, соответственно изменяются линейные размеры тела и его объем.

Количественными характеристиками теплового расширения являются коэффициенты линейного α и объемного расширения β .

Коэффициент линейного расширения равен относительному изменению длины при изменении температуры на один градус $\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T}$, где l_0 – начальная длина тела, Δl – величина удлинения, $\Delta T = T - T_0$ – изменение температуры.

Коэффициент объемного расширения равен относительному изменению объема при изменении температуры на один градус $\beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$, где V_0 – начальный объем тела, ΔV – величина изменения объема, $\Delta T = T - T_0$ – изменение температуры.

Тогда линейный размер тела и его объем $l_T = l_0(1 + \alpha\Delta T)$, $V_T = V_0(1 + \alpha\Delta T)$.

Но, так как кристаллы анизотропны, то коэффициент линейного расширения может быть различным в разных направлениях. Поэтому, если из

кристалла выточить шар, то после его нагревания он потеряет свою сферическую форму и, можно показать, что в самом общем случае такой шар при нагревании превращается в трехосный эллипсоид, оси которого связаны с кристаллографическими осями кристалла.

Коэффициенты линейного расширения по трем осям этого эллипсоида $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ называются главными коэффициентами расширения кристалла, а коэффициент объемного расширения кристалла $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

Для кристаллов с кубической симметрией и изотропных твердых тел

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \text{ и } \beta = 3\alpha.$$

Шар, выточенный из таких тел, остается шаром и после нагревания, но имеет большие размеры.

В некоторых кристаллах с гексагональной симметрией

$$\alpha_1 = \alpha_2 \text{ и } \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

При достаточно высоких температурах и малых диапазонах изменения температуры коэффициенты линейного и объемного расширения практически остаются постоянными.

Но так как тепловое расширение связано с амплитудой колебаний атомов в кристаллической решетке, и, соответственно, с увеличением средней энергии тепловых колебания, то коэффициенты теплового расширения, как и теплоемкость твердых тел, в общем случае, зависят от температуры.

Согласно формулировке немецкого физика Э. Грюнайзера: отношение коэффициента теплового расширения к атомной теплоемкости твердого тела для данного вещества есть величина постоянная, т.е. не зависит от температуры.

Коэффициенты теплового расширения обычно малы и, для металлов, имеют порядок -10^{-6} 1/K , а, например, для кварца -10^{-7} 1/K .

1.13.4. Теплоёмкость твёрдых тел. Реальные кристаллы. Дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях

Французские ученые Дюлонг и Пти в 1918 г. экспериментально установили, что для большинства неорганических твердых тел при нагревании в диапазоне комнатных температурах значение молярной теплоемкости при постоянном объеме C_V есть величина постоянная, и она близка к значению $25 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

Согласно закону классической физики о равномерного распределения энергии по степеням свободы, на каждую степень свободы системы приходится

энергия $\frac{kT}{2}$, где k – постоянная Больцмана, и тогда средняя энергия такой

системы равна произведению числа степеней свободы на $\frac{kT}{2}$.

Каждый атом в кристаллической решетке колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. имеет три независимые колебательные степени свободы. Средняя кинетическая энергия колебаний в одном

направлении (одной степени свободы $\frac{kT}{2}$ равна его средней потенциальной

энергии $\frac{kT}{2}$. Тогда средняя полная энергия колебаний в одном направлении равна kT .

Один моль кристалла содержит число Авогадро атомов, то есть представляет собой систему с $3N_A$ степенями свободы, и тогда его полная средняя тепловая энергия равна $U = 3N_A kT$. Молярная теплоёмкость при постоянном объеме $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3N_A k = 3R$, где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Тогда $C_v = 3 \cdot 8,314 \approx 25 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$.

Но такие классические представления не объясняли:

1) вклад в теплоемкость хаотического движения большого количества свободных электронов в металлах;

2) отклонения от закона Дюлонга и Пти при низких температурах, показанные на рисунке 1.13.4.1.

При низких температурах величина теплоемкости не постоянна, с возрастанием температуры увеличивается до значения, определенного законом Дюлонга и Пти.

Для объяснения этих явлений А. Эйнштейн в 1907 г. предложил модель, учитывающую квантовые представления, поэтому позволяющую качественно объяснить указанное поведение теплоемкости.

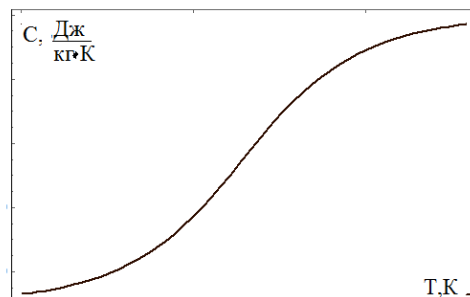


Рисунок 1.13.4.1 – Зависимость теплоёмкости от температуры

Согласно квантовым представлениям, энергия микроскопических тел (атомов, молекул) может принимать только конечные дискретные значения. Величина одного кванта энергии, согласно формуле Планка, $\varepsilon = h\nu$.

Энергия колебаний каждого атома в кристаллической решетке может принимать только определенные значения (квантована). Эйнштейн получил

выражение для средней энергии квантового осциллятора: $\langle E \rangle = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}$

Тогда энергия моля

$$E = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3N_A \varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1},$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = 3N_A k \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

Как следует из этой формулы, при высоких температурах $T \rightarrow \infty$ молярная теплоемкость $C_v \rightarrow 3R$, а при $T \rightarrow 0K$

$$C_v = 3R \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right) \rightarrow 0.$$

Температура θ_3 , при которой начинается быстрое уменьшение теплоёмкости, называется *характеристической температурой Эйнштейна* и определяется из соотношения $h\nu = k\theta_3$. Характеристическая температура для большинства твердых тел имеет величину порядка $100 K$ и является одной из важнейших характеристик кристалла.

При $T \ll \theta_3$ необходимо для описания процессов в кристаллах использовать квантовые представления, а при $T \gg \theta_3$ возможно применение классической теории.

Формула Эйнштейна хорошо согласуется с экспериментом при $T \approx \theta_3$, но при более низких температурах изменение рассчитанной по формуле Эйнштейна теплоёмкости не соответствует экспериментальным данным.

Согласно экспериментальным данным при $T \rightarrow 0K$ теплоемкость диэлектриков изменяется не экспоненциально, а пропорционально T^3 . На рисунке 1.13.4.2 экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры представлена кривой 1, кривая 2 соответствует теплоемкости, рассчитанной по Эйнштейну.

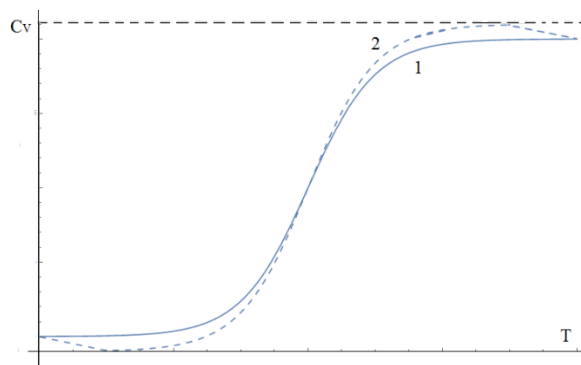


Рисунок 1.13.4.2 – Теоретическая и экспериментальная зависимости теплоемкости от температуры

Несовпадение теоретических расчетов и экспериментальных данных обусловлено тем, что в модели твердого тела Эйнштейна предполагалось, что каждый отдельный атом совершает гармонические колебания с частотой ν независимо от других атомов. Но между атомами в кристаллической решетке действуют значительные молекулярные силы, поэтому атомы не могут колебаться с одной и той же частотой.

1.13.5. Реальные кристаллы. Дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях

В отличие от модели идеального кристалла со строго упорядоченным расположением частиц в узлах кристаллической решетки реальные кристаллы имеют нарушения в кристаллической структуре.

Дефектами кристаллической решетки называются всякие отклонения от строгой периодичности в строении решетки.

К макроскопическим дефектам относятся всякого рода трещины, макроскопические пустоты и инородные макроскопические включения в кристаллическую решетку.

Микроскопические дефекты обусловлены различными отклонениями от периодичности и могут быть точечными и линейными, или дислокациями.

Точечные дефекты бывают трех типов:

1) *вакансия*, когда в узле решетки отсутствует атом; 2) *замещение*, когда в узле решетки находится атом другого сорта; 3) *внедрение*, когда между узлами, где никаких атомов не должно быть, находится атом.

Характерной особенностью точечных дефектов является то, что они нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка.

Появление вакансии можно объяснить тем, что отдельные атомы могут обладать энергией, значительно превышающей среднюю. Например, для атомов поверхностного слоя амплитуда колебаний может быть так велика, что, они могут перескочить с одного места на другое.

Вышедший из узла решетки атом называется *дислоцированным*, а не заполненное место, которое он ранее занимал и называется *вакансией*.

В большинстве случаев через некоторое время на это место переходит один из соседних атомов из более глубокого слоя, а покинутый им узел становится вакансией. Вакансия, чаще всего, перемещается в глубь кристалла за счет перемещения атомов из следующих слоев и т.д. Таким образом, вакансия перемещается.

В реальных кристаллах число дислоцированных атомов и вакансий невелико и составляет 1 – 2 % даже при температурах, близких к температуре плавления. Точечные несовершенства кристаллической решетки играют определяющую роль в диффузионных процессах, протекающих в металлах.

В противоположность точечным дефектам линейные или дислокации нарушают дальний порядок, так как изменяется правильное чередование атомных плоскостей. Линейные дислокации бывают краевыми и винтовыми.

Краевая дислокация представляет собой локализованное искажение кристаллической решетки, вызванное наличием в ней «лишней» полуплоскости *ЛВ*, называемой *экстраплоскостью*, как показано на рисунке 1.13.5.1.

Пусть в идеальном кристалле на рисунке 1.13.5.1 произошел сдвиг на одно межатомное расстояние одной части кристалла относительно другой вдоль какой-либо плоскости на участке *ADEF*.

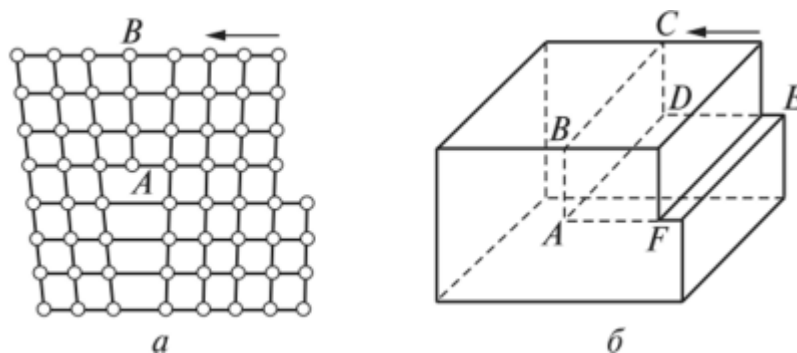


Рисунок 1.13.5.1 – Краевая дислокация

При этом влево сдвигается только часть кристалла, находящаяся правее плоскости $ABCD$. При таком сдвиге число рядов атомов в верхней части кристалла на один больше, чем в нижней, что наглядно видно на рисунке 1.13.5.1 а. Плоскость $ABCD$ из рисунка 1.13.5.1 б в данном случае представляет собой как бы лишнюю атомную плоскость (экстраплоскость), вставленную в верхнюю часть кристалла – AB . Линия AD , перпендикулярная направлению сдвига и являющаяся краем экстраплоскости, называется *краевой* или *линейной дислокацией*, длина которой может достигать многих тысяч межатомных расстояний.

Дислокация называется *положительной*, если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, и *отрицательной* – если экстраплоскость расположена в нижней части кристалла. Эти названия условны, так как при переворачивании кристалла отрицательная дислокация превратится в положительную.

Образование *винтовой дислокации* показано на рисунке 1.13.5.2 а. Такой случай может наблюдаться, если кристалл надрезан по плоскости Q и часть его, расположенная слева от плоскости надреза, сдвинута вверх на один период решетки. В этом случае, горизонтальные атомные плоскости изгибаются, и край каждой из них смыкается к краям ближайшей соседней плоскости, т.е. кристалл оказывается образованным как бы единой атомной плоскостью, закрученной по винту.

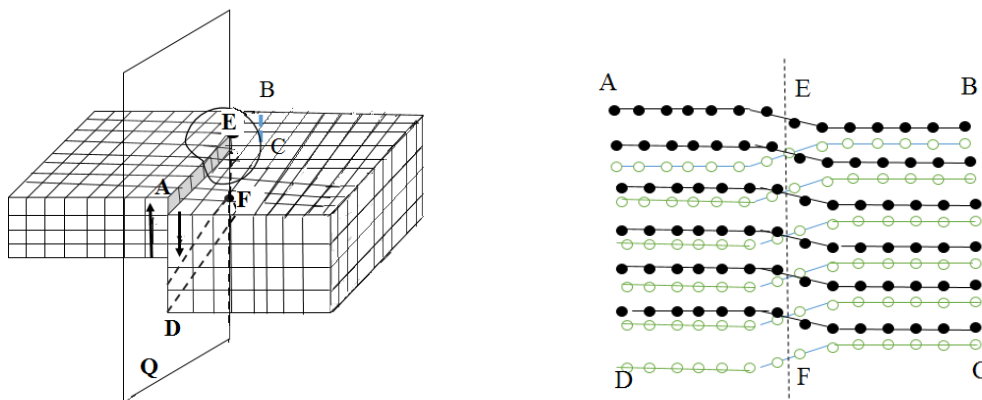


Рисунок 1.13.5.2 – Винтовая дислокация

Винтовая дислокация, образованная движением по часовой стрелке, называется *правой*, а образованная против часовой стрелки – *левой*.

Для дислокаций характерна легкая подвижность, обусловленная тем, что кристаллическая решетка в зоне дислокаций упруго деформирована, и атомы в этой зоне смещены относительно их равновесного положения в идеально правильной кристаллической решетке, поэтому они стремятся переместиться в равновесное положение.

1.13.6. Физические процессы в кристаллах при деформациях

Деформацией называют изменение размеров и формы тела под действием приложенных усилий. Деформация может вызываться приложенными внешними силами или различными физико-механическими процессами, возникающими в материалах вследствие температурного градиента или изменения объёма кристаллов при фазовых превращениях.

Для оценки действия внешних сил, не зависящих от размеров деформируемого тела, вводится понятие *напряжения*, которое численно равно отношению силы F к площади поперечного сечения S тела $\sigma = \frac{F}{S}$.

В каждом элементе сечения различают нормальные напряжения σ , действующие перпендикулярно плоскости, и касательные τ (лежащие в самой плоскости), действующие вдоль направления плоскости, как показано на рисунке 1.13.6.1.

Различают временные напряжения, обусловленные действием внешней силы, которые исчезают после снятия нагрузки и внутренние остаточные напряжения, возникшие в пределах тела.

Образование внутренних остаточных напряжений связано в основном с неоднородным распределением деформаций по объёму тела, они часто возникают при быстром нагреве или охлаждении материала вследствие неодинакового расширения или сжатия наружных или сжатия наружных и внутренних слоев (тепловых напряжения).

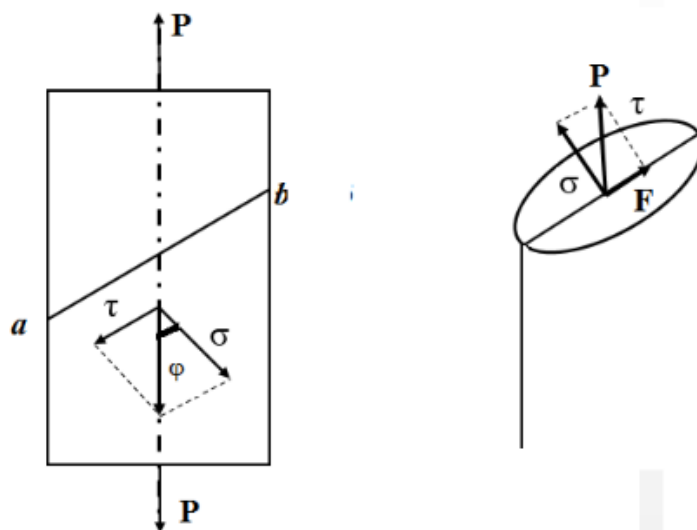


Рисунок 1.13.6.1 – Схема распределения нормальных и касательных напряжений в материале

Кроме того, остаточные напряжения возникают в процессе кристаллизации, при неравномерной деформации, при термической обработке из-за неоднородного протекания фазовых превращений. Эти остаточные напряжения называют фазовыми, или структурными.

Деформации, вызываемые нагрузками, могут быть трёх типов:

- *упругая деформация* - обратимая, исчезающая после снятия нагрузки;
- *пластическая деформация* - необратимая, остающаяся после снятия нагрузки;

- *деформация разрушения* - нарушение материала тела вследствие появления трещин или разделения его на отдельные части.

Если внешняя сила растягивает тело, то расстояние между атомами увеличивается и равновесное расположение их в кристалле нарушается, поэтому изменяется соотношение молекулярных сил притяжения и отталкивания, характерного для равновесного состояния атомов в решетке. *Напряжением в кристалле* называется отношение сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальные положения равновесия, к величине площади поперечного сечения кристалла.

Сила, которая возникает между частицами двух атомных плоскостей 1 и 2 при изменении расстояния между ними на x , равна $f = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -sx$, где s –

площадь атомной плоскости, $\frac{\partial U(x)}{\delta x}$ – изменение энергии на единицу расстояния.

Сила пропорциональна первой степени смещения x и направлена к положению равновесия, на что указывает знак минус. Известно, что под действием такой силы тело совершает гармонические колебания.

Рассмотрим стержень с поперечным сечением S и длиной L , к которому приложена растягивающая сила F , под действием которой изменяется расстояние между соседними атомными плоскостями 1 и 2 на x , вызывая тем самым удлинение стержня на ΔL . Эта сила будет уравновешена внутренней силой $F_{вн}$, численно равной $F_{вн} = fN = Nsx$, где N – число частиц, находящихся в атомном слое площадью S .

Напряжения σ , которые возникнут в растянутом стержне, будут равны

$$\sigma = \frac{F_{вн}}{S} = fN = \frac{Nsx}{S}.$$

Умножая и деля правую часть этого выражения на расстояние между атомными плоскостями r_0 (величину базисного вектор), получим:

$$\sigma = r_0 \frac{Nsx}{r_0 S} = E\varepsilon,$$

где $E = \frac{Ns}{r_0 S}$ – называется модулем упругости или модулем Юнга, $\varepsilon = \frac{x}{r_0}$ –

называется относительным удлинением базисного вектора в направлении действия внешней силы,

Полученное соотношение *выражает закон Гука*: небольшие смещения частиц тела при упругой деформации пропорциональны действующим напряжениям. Модуль упругости E характеризует жёсткость материала - его сопротивление упругим деформациям и чем большее значение имеет модуль упругости, тем меньше упругая деформация при данном напряжении.

Величина модуля упругости определяется силами молекулярного взаимодействия в кристаллической решетке данного тела, является постоянной величиной, не зависящей размеров и формы тела.

Модуль Юнга, например, для стали $E \approx 2,1 \cdot 10^{11}$ Н/м², для меди $E \approx 1,3 \cdot 10^{11}$ Н/м², для алмаза $E \approx 1,2 \cdot 10^{12}$ Н/м².

При непрерывном увеличении величины внешней силы непрерывно будет возрастать напряжение σ и относительная деформация ε . Диаграмма растяжения показана на рисунке 1.13.6.2.

При некотором напряжении σ_s , характерном для каждого материала, будет наблюдаться разрушение образца или нарушение закона Гука и возникать остаточная деформация после прекращения действия силы.

Пластической деформацией называется явление сохранения остаточной деформации после прекращения действия внешней деформирующей силы.

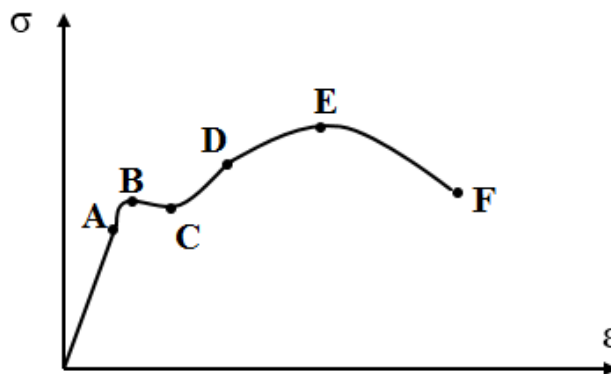


Рисунок 1.13.6.2 – Зависимость напряжения от относительного удлинения (диаграмма растяжения)

На диаграмме участок OA соответствует упругой деформации, т.е. выполняется закон Гука, а участок AB соответствует пластической деформации. На участке BC при постоянном напряжении без увеличения нагрузки удлинение возрастает, это называется областью текучести.

Для некоторых материалов при увеличении относительного удлинения после точки D может наблюдаться разрыв деформируемого образца. Для других материалов при увеличении деформации до точки E на образце может образовываться «шейка» – резкое уменьшение площади поперечного сечения, а

при дальнейшем увеличении нагрузки наблюдается разрыв во всех сечениях кроме «шейки». Для материалов с другими свойствами разрыв образца может наблюдаться при увеличении деформации до точки F . Поэтому так называемое *напряжение разрыва* может иметь значительные отличия по величине для образцов из различных материалов.

Как показывают эксперименты, пластическая деформация может возникнуть в результате действия лишь *сдвиговых* напряжений, которые вызывают смещение одних частей кристалла относительно других без нарушения связи между ними, поэтому такое смещение называется *скольжением*.

На рисунке 1.13.6.3 *а* показано возникновение и развитие остаточной деформации в кристалле при действии сдвигающей силы F . До тех пор, пока не достигнут предел упругости, кристалл деформируется упруго, случай показан на рисунке 1.13.6.3 *б*, и касательные напряжения растут пропорционально относительной деформации сдвига (закон Гука).

При упругой деформации после снятия внешнего воздействия атомы возвращаются в свои первоначальные положения. При превышении предела упругости внутри кристалла вдоль определенных плоскостей S , называемых *плоскостями скольжения*, происходит сдвиг одной части кристалла относительно другой, как в случае рисунка 1.13.6.3 *в*, на одно или несколько атомных расстояний.

Если внешнее воздействие прекращается, то упругие деформации решетки исчезают, но одна часть кристалла остается смещенной относительно другой, как в случае рисунка 1.13.6.3 *г*. Остаточная деформация всего образца складывается из таких малых необратимых смещений, происходящих во многих плоскостях скольжения.

Величина пластической деформации зависит от величин сил взаимодействия между структурными элементами кристалла.

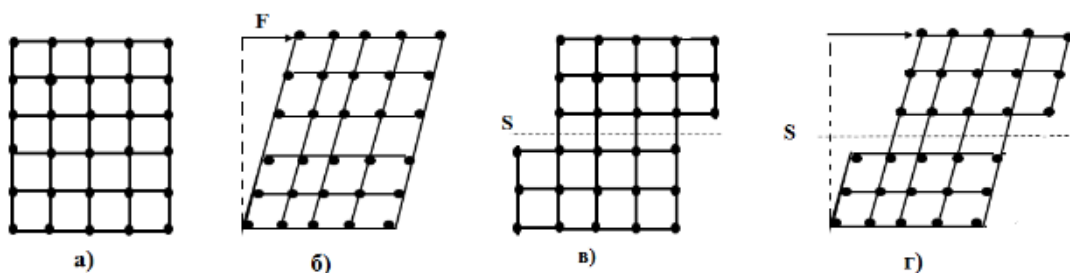


Рисунок 1.13.6.3 – Возникновение пластической деформации в кристалле

Если атомы в кристалле связаны *ковалентной связью*, которая характеризуется строгой направленностью, то взаимодействие между ними резко уменьшается даже при незначительных смещениях относительно друга.

Ковалентной связью (от лат. со – «совместно» и vales – «имеющий силу») называется химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков, как показано на рисунке 1.13.6.4. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

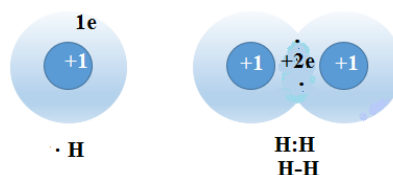


Рисунок 1.13.6.4 – Ковалентная связь

Поэтому для кристаллов с такой связью (алмаз, кремний, германий, сурьма, висмут, мышьяк) не наблюдается пластическая деформация, и они разрушаются при превышении упругой деформации.

В кристаллах металлов, например, система кристаллической решетки обеспечивается связями между положительными ионами металлов и общими электронами, которые свободно движутся по всему объёму. Так как металлическая связь, не имеет направленного характера, то она изменяется очень слабо при тангенциальных смещениях атомов друг относительно друга. Поэтому для металлов возможны весьма большие смещения (на тысячи атомных расстояний) одних частей решетки относительно других, что и определяет достаточно большую пластичную металлических кристаллов.

Плоскости скольжения в кристалле связаны с определенными кристаллографическими плоскостями и направлениями, вдоль которых наблюдается наиболее плотная атомная упаковка, т.е. расстояния между атомами наименьшие, а связи между ними наибольшие.

Кроме того, расстояние между такими плоскостями наибольшее, вследствие чего связь между ними наименьшая, поэтому скольжение вдоль этих плоскостей и направлений протекает при минимальных нарушениях в расположении атомов.

Системой скольжения называется совокупность плоскости скольжения и направления скольжения, лежащего в этой плоскости.

Для наступления сдвига скольжения в этой системе напряжение должно достигнуть значения *критического скалывающего напряжения*, которое для наиболее пластичных монокристаллов не превышает 10^6 Па.

Пластическая деформация может возникать для кристаллов с двойникованием. *Двойникованием* называется процесс образование в монокристалле областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры, которая может возникать в процессе роста кристаллов из-за нарушений в укладке атомов при нарастании атомного слоя на зародыше или на готовом кристалле (дефекты упаковки), а также при срастании соседних зародышей.

Двойникование наблюдается в ряде кристаллов, особенно имеющих плотноупакованную гексагональную или объемно-центрированную кубическую решетку и обусловлено сдвигом определенных областей кристалла в положение, отвечающее зеркальному отображению несдвинутых областей.

Двойникование, как и скольжение, наблюдается только по определенным кристаллографическим плоскостям, но при двойниковании происходят лишь незначительные смещения соседних атомных плоскостей друг относительно друга, поэтому в кристаллах, способных к пластической деформации путем скольжения, на двойникование приходится обычно лишь незначительная доля общей пластической деформации.

Таким образом, пластические деформации в кристаллах представляют собой движение дислокаций по плоскостям скольжения и выход их на поверхность кристалла. Эксперименты показывают, что с ростом степени деформации нарушения в кристаллической решетке не уменьшаются, а возрастают, что приводит к увеличению плотности дислокаций. Следовательно, дислокации, вызывающие пластическую деформацию, возникают в процессе самого сдвигообразования под действием внешней силы, приложенной к кристаллу.

1.14. Процессы переноса

1.14.1. Кинематические характеристики молекулярного движения

В состоянии термодинамического равновесия макропараметры системы температура, давление, концентрация частиц одинаковы во всех частях системы.

При нарушении термодинамического равновесия в системе возникают явления переноса, т.е. процессы, в которых наблюдается пространственный перенос: энергии (теплопроводность), массы (диффузия), импульса (вязкость).

К кинематическим характеристикам молекулярного движения относят: поперечное сечение, среднюю длину свободного пробега молекул, частоту столкновений.

При хаотическом движении в газе молекула испытывает столкновения, в результате чего она изменяет направление своего движения. Движущаяся частица считается точечной, а частицы, с которыми она сталкивается, имеют такие пространственные размеры, что максимальная воображаемая площадь их поперечного сечения равна такой величине σ , чтобы при прямолинейном движении частицы вероятность столкновения была достоверной.

Пусть частица попадает на площадь S объема, в котором расположены частицы-мишени с концентрацией n_0 . Из рисунка 1.14.1.1 видно, что в слое толщиной dx находится число частиц-мишеней равно $n_0 S dx$, а сумма их поперечных сечений $dS = \sigma n_0 dx$ представляет собой часть площади S .

Тогда вероятность что частица попадет в одну из частиц мишеней равна:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx,$$

где σ – величина поперечного сечения.

Средней длиной свободного пробега частицы называется длина пути $\langle l \rangle$ при которой эта вероятность равна единице.

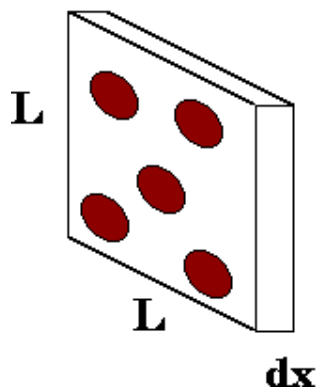


Рисунок 1.14.1.1 – К определению площади поперечного сечения

Пусть пучок частиц движется вдоль оси OX, как показано на рисунке 1.14.1.2.

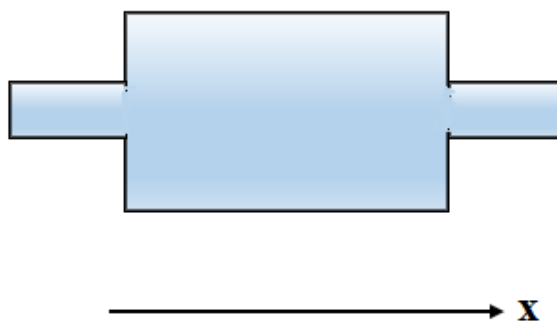


Рисунок 1.14.1.2 – К экспериментальному определению площади поперечного сечения столкновений

Потоком частиц I называется отношение числа частиц, проходящих через данную поверхность за единицу времени. В результате столкновений частицы изменяют направление движения и выбывают из пучка, поэтому, по мере прохождения пути x внутри вещества плотность потока частиц $I(x)$ уменьшается, и уменьшение потока можно записать

$$dI(x) = -I(x)\sigma n_0 dx .$$

Если проинтегрировать это выражение и измерить плотность потока, например, на расстояниях $x=0$ и x , то можно вычислить поперечное сечение

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)} .$$

Необходимо заметить, что экспериментальное определение площади сечений на практике достаточно трудная задача.

Если средняя скорость частицы $\langle v \rangle$, то длину свободного пробега она проходит за время $\tau = \frac{\langle l \rangle}{\langle v \rangle}$ и, поэтому средняя частота ее столкновений

$$v' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle}.$$

При рассмотрении столкновения частиц, как столкновения твердых шаров с некоторым радиусом r_0 , поперечное сечение можно определить, считая, что молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых находятся в круглом цилиндре с радиусом основания $2r_0$ и высотой x .

Тогда $\pi(2r_0)^2 \langle l \rangle n_0 = 1$ и $\langle l \rangle = \frac{1}{4\pi r_0^2 n_0}$, а частота столкновений равна $v' = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle$.

1.14.2. Процессы переноса. Основные законы

Одномерными называются явления переноса в случае, когда перенос соответствующей величины наблюдается вдоль одного направления.

Явление теплопроводности в одномерном случае, когда температура изменяется, например, только вдоль оси Ox , подчиняется закону Фурье:

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx},$$

где j_E – плотность теплового потока численно равная количеству теплоты, переносимому за единицу времени через единичную площадку перпендикулярную оси Ox , λ – коэффициент теплопроводности, $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры. Знак « \leftarrow » указывает, что энергия переносится в направлении убывания температуры.

$\lambda = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$ – коэффициент теплопроводности для газов, где c_v – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме; ρ – плотность газа; $\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового движения молекул; $\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега.

Явление диффузии – это процесс выравнивания концентрации растворенного вещества.

Явление одномерной диффузии (плотность изменяется только вдоль направления Ox) для химически однородного газа подчиняется закону Фика:

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx},$$

где j_m – плотность потока массы равная массе вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси Ox ;

$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$ – коэффициент диффузии равен плотности потока массы при градиенте плотности равном единице; $\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности равен скорости изменения плотности на единицу длины в направлении перпендикулярном единичной площадке.

Явление внутреннего трения или *вязкости* проявляется при различиях в скорости течения соприкасающихся слоев жидкости или газа. В этом процессе происходит передача импульса от быстротекущих слоев жидкости или газа к более медленным слоям.

Сила вязкого трения подчиняется закону Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{\delta v}{\delta x} \right| S,$$

где η – коэффициент вязкости, $\left| \frac{dv}{dx} \right|$ – градиент скорости, определяющий быстроту изменения скорости в направлении перпендикулярном направлению движения слоев, S – площадь соприкосновения слоев жидкости или газа, движущихся с различной скоростью.

Согласно второму закону Ньютона, взаимодействие двух слоев можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда можно записать аналогично другим явлениям переноса:

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx},$$

где j_p – плотность потока импульса равная полному импульсу, переносимому в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x ; знак « $-$ » показывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости.

1.14.3. Процессы переноса в газах. Диффузия в бинарном газе

Явления переноса в газах можно рассматривать с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Как обсуждалось, что молекулы газа совершают хаотическое тепловое движение и вероятность движения молекулы во всех направлениях одинакова.

В декартовой системе координат таких направлений шесть: вдоль и против направления каждой оси. Тогда плотность потока в любом из этих направлений равна $j = \frac{1}{6} \langle v \rangle n$, где $\langle v \rangle$ – средняя скорость, n – концентрация частиц.

Если газ является бинарным, т.е. состоит из почти одинаковых по массе молекул с различной концентрацией n_1 и n_2 , а общая концентрация равна $n = n_1 + n_2$, тогда плотность одного газа $\rho_1 = m_1 n_1$, а второго $\rho_2 = m_2 n_2$.

При одномерном переносе для потока концентрации первого газа

$$j_{n_1} = -D_1 \frac{dn_1}{dx} \text{ и второго } j_{n_2} = -D_2 \frac{dn_2}{dx},$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии для одного и второго газа.

Коэффициент диффузии равны

$$D_1 = \frac{1}{3} \langle v_1 \rangle \langle l_1 \rangle \text{ и } D_2 = \frac{1}{3} \langle v_2 \rangle \langle l_2 \rangle,$$

где средние скорости и длины свободного пробега определяются столкновениями между всеми молекулами.

Если $D_1 \neq D_2$, то диффузионные потоки не будут компенсировать друг друга и будет изменяться давление, под действием которого возникнет движение газа как целого для компенсации этого.

Тогда $j_{n_1} + j_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0$ и скорость движения газа равна

$$v = -\frac{1}{n_1 + n_2} (j_{n_1} + j_{n_2}) = -\frac{1}{n_1 + n_2} \left(-D_1 \frac{dn_1}{dx} - D_2 \frac{dn_2}{dx} \right).$$

Продифференцируем выражение для общей концентрации по x :

$$\frac{dn_1}{dx} = -\frac{dn_2}{dx},$$

т.е. при одномерной диффузии в бинарном газе скорость роста концентрации одной из компонент в направлении оси X должна быть равна скорости убыли концентрации другой в том же направлении.

Тогда скорость движения равна:

$$v = \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 - D_2) \frac{dn_1}{dx}$$

и, соответственно, общий поток первого вида молекул (диффузионный и гидродинамический) равен

$$j_1 = j_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial x},$$

где $D_{12} = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}$.

Аналогично для второго вида молекул:

$$j_2 = j_{n_2} + n_2 v = -D_{21} \frac{\partial n_2}{\partial x}, \text{ где } D_{21} = -\frac{D_2 n_1 + D_1 n_2}{n_1 + n_2}.$$

Отсюда следует, что коэффициент взаимной диффузии в бинарном газе $D_{21} = D_{12}$.

Дж. Максвелл и Ц. Стефан для вычисления длин свободных пробегов молекул, рассматриваемых как жесткие абсолютно упругие шары, предложили следующие формулы

$$\langle l_1 \rangle = \frac{1}{4\pi n_2 R^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}} \quad \text{и} \quad \langle l_2 \rangle = \frac{1}{4\pi n_1 R^2 \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}}},$$

где m_1 и m_2 – массы молекул, $R = \frac{r_1 + r_2}{2}$, где r_1 и r_2 – радиусы молекул.

1.14.4. Физические явления в разреженных газах

При уменьшении давления в газе длина свободного пробега уменьшается. *Вакуумом* называется такое состояние разрежения газа в сосуде, при котором длина свободного пробега молекул равна линейным размерам сосуда.

В условиях вакуума столкновений между молекулами нет, и, обмен энергиями происходит при столкновениях со стенками сосуда. Так как в сосуде нет градиента температуры, то рассматривается не теплопроводность газа, а передача газом теплоты или *теплопередача*.

При высоком давлении теплопроводность не зависит от давления, а теплопередача при увеличении давления возрастает, так как увеличивается число ударов молекул о стенки сосуда. А при уменьшении давления из-за уменьшения числа ударов молекул газа о стенки теплопередача уменьшается.

Процесса диффузии в разреженных газах, практически, не наблюдается из-за отсутствия соударений молекул друг с другом. Время выравнивания концентраций очень мало и зависит от формы и размеров сосуда.

Если при движении двух твердых поверхностей относительно друг друга, между ними находится вакуум, то также возникают силы трения, уменьшающие скорость более быстрой поверхности и увеличивающие скорость более медленной. Но эти силы не являются силами вязкого трения, так как нет соударений между молекулами. В случае вакуума молекула после столкновения с одной поверхностью пролетает к другой и обменивается с ней импульсом упорядоченного движения. В данном случае возникающая сила трения численно равна импульсу, переданному молекулами поверхности за единичный промежуток времени.

1.14.5. Явления в сосудах, сообщающихся через пористую перегородку

Поры или отверстия в такой перегородке могут быть настолько малы по сравнению с размерами молекул, что с одной ее стороны может быть состояние вакуума при нормальном атмосферном давлении с другой стороны.

Пусть с двух сторон перегородки один и тот же газ, и равновесное состояние с двумя различными давлениями с двух сторон перегородки устанавливается при равенстве числа молекул, проходящих через нее в обе стороны, т.е.

$$n_{01} \langle v_1 \rangle \frac{S_{эф}}{4} = n_{02} \langle v_2 \rangle \frac{S_{эф}}{4},$$

где $S_{эф}$ – эффективная суммарная площадь пор в перегородке.

Так как $n_0 = \frac{P}{kT}$ и $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, то $\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}$ и, следовательно, давление

больше там, где больше температура.

Если с двух сторон пористой перегородки различные газы, но при одинаковых давлениях и температурах, то такое состояние не является равновесным. В этом случае плотность молекул с двух сторон одинакова, но средняя скорость хаотического движения различна, поэтому частота ударов легких по массе молекул будет больше, чем тяжелых. Тогда за единицу времени количество проходящих через перегородку легких молекул будет больше, чем тяжелых, и, вследствие этого, давление в части, занятой тяжелыми молекулами, будет повышаться.

В результате с одной стороны перегородки, где находились более тяжелые молекулы, плотность молекул будет больше, чем с другой стороны перегородки. Из-за изменения давления, число молекул через перегородку в обратном направлении будет больше и т.д. Поэтому через определенное время будут одинаковые давления и одинаковые концентрации обоих видов молекул с обеих сторон перегородки.

1.14.6. Основные особенности явлений переноса в твердых телах и жидкостях

Силы взаимодействия между молекулами и характеристики их движения в твердых телах и жидкостях имеют другие величины, поэтому механизм переноса в этих фазах отличаются.

В твердой фазе может наблюдаться как явление самодиффузии, так и взаимная диффузия, которая в наибольшей мере проявляется при длительном контакте достаточно гладких поверхностей твердых тел.

Явление *самодиффузии* осуществляется в результате следующих процессов: 1) при наличии вакансии в каком-то узле кристаллической решетки один из соседних атомов, имеющий достаточно большую энергию колебаний, может занять это место; 2) если энергия колебательного движения какого-то атома в узле решетки достаточно большая, то он может переместиться в пространство между узлами; 3) может происходить обмен атомов между соседними узлами.

При диффузии в твердом теле используется закон Фика $j_m = -D \frac{dn}{dx}$, но, так как атом может равновероятно перескочить по 6 независимым направлениям, то коэффициент диффузии равен $D = \frac{\langle v \rangle \langle d \rangle}{6} = \frac{\langle d \rangle^2}{6 \langle \tau \rangle}$, где $\langle d \rangle$ – смещение атома при перескоке, практически равное периоду кристаллической решетки, $\langle v \rangle$ – средняя скорость движения атомов при перескоке, $\langle \tau \rangle = \frac{\langle d \rangle}{\langle v \rangle}$ – среднее время жизни атома в узле решетки.

Можно показать, что, если W – энергия атома или энергия активации, необходимая для перескока, то

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{W}{kT}\right],$$

где $D_0 = \frac{\langle d \rangle^2 A}{6}$ – постоянная, зависящая от свойств вещества.

Явление теплопроводности в твердом состоянии обусловлено не перемещением молекул, а особенностями коллективного движения атомов в кристаллической решетке, которое описывает квантовой механикой.

Механизм диффузии в жидкостях аналогичен этому процессу в твердых телах. Молекула, имея достаточную энергию, перескакивает в другое положение на какое-то среднее расстояние $\langle \Delta \rangle$, а коэффициент диффузии равен $D = \frac{\langle \Delta \rangle^2}{6\langle \tau \rangle}$ и

также $D = D_0 \exp\left[-\frac{W}{kT}\right]$, где D_0 и энергия активации также определяются свойствами жидкости.

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1. Примеры решения задач

2.1.1. Газовые законы

Вопросы для повторения. Массы атомов и молекул. Количество вещества. Опытные газовые законы Бойля – Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро, Дальтона. Объединённый газовый закон.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 1.1. Плотность неизвестного газа $\rho = 0,09 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. При этом в объёме $V = 0,10 \text{ м}^3$ содержится $N = 2,7 \cdot 10^{23}$ молекул. Какой это газ? Определить его молярную массу.

Дано:

$$\rho = 0,09 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

$$V = 0,10 \text{ м}^3$$

$$N = 2,7 \cdot 10^{23}$$

$$M - ?$$

Решение:

1. Введём молярную массу через химическое количество:

$$\nu = \frac{m}{M}$$

2. Недостающую массу можно найти через заданную плотность:

$$m = \rho \cdot V$$

3. Неизвестное химическое количество вещества находим с учётом заданного количества молекул:

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

4. Выразим молярную массу газа:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\rho \cdot V}{M} \Rightarrow M = \frac{\rho \cdot V}{N} N_A$$

$$5. \quad M = \frac{0,09 \cdot 0,10}{2,7 \cdot 10^{23}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 0,020 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

Скорее всего, газ – неон.

$$\text{Ответ: } M \approx 0,02 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

Задача 1.2. Принимая молекулу газа за шарик диаметром $d = 0,300 \text{ нм}$, вычислить, какую часть объёма газа при нормальных условиях занимают его молекулы. Каково среднее расстояние между ними?

Дано:
 $d = 0,300 \text{ нм}$

Решение:

1. Объём молекул вычислим как совокупность объёмов шаров:

$$\frac{V_M}{V} - ?$$

$$l - ?$$

$$V_M = N \frac{\pi d^3}{6}$$

2. В физике нормальные условия определяются как:

$$p_0 = 10^5 \text{ Па}$$

$$T_0 = 273 \text{ К}$$

3. Т.к. газ – идеальный, то можем использовать уравнение Клапейрона- Менделеева:

$$p_0 V = \nu R T_0$$

4. Определим химическое количество вещества:

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{Тогда: } p_0 V = \frac{N}{N_A} R T_0 \Rightarrow V = \frac{N R T_0}{N_A p_0}$$

$$\text{Тогда: } \frac{V_M}{V} = \frac{N \pi d^3}{6} \cdot \frac{N_A p_0}{N R T_0} = \frac{\pi d^3 N_A p_0}{6 R T_0}$$

5. Представим газ (равнораспределённый) как вещество, молекулы которого находятся на одинаковых расстояниях друг относительно друга. Тогда газ «выглядит» как кубическая решетка, что показано на рисунке 2.1.1.1.

Тогда на одну молекулу приходится объем

$$\frac{V}{N}$$

Тогда:

$$l^3 = \frac{V}{N} \Rightarrow l = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = \sqrt[3]{\frac{N R T_0}{N_A p_0 N}} = \sqrt[3]{\frac{R T_0}{N_A p_0}}$$

$$6. \quad \frac{V_M}{V} = \frac{3,14 \cdot (0,3)^3 \cdot (10^{-9})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{24} \cdot 10^5}{6 \cdot 8,31 \cdot 273} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} = 0,37\%$$

$$l = \sqrt[3]{\frac{8,31 \cdot 273}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^5}} \approx 3,35 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

$$\text{Ответ: } \frac{V_M}{V} \approx 0,37\% \quad l = 3,35 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

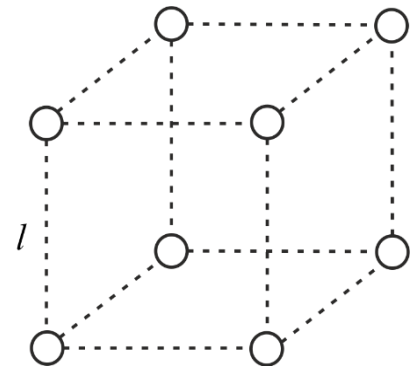


Рисунок 2.1.1.1 –
Распределение
молекул

Задача 1.3. В закрытом сосуде вместимостью $V = 2,0 \text{ м}^3$ находится $m_1 = 0,90 \text{ кг}$ воды и $m_2 = 1,6 \text{ кг}$ кислорода. Найти давление в сосуде при температуре $t = 500^\circ \text{ С}$, зная, что при этой температуре вся вода превращается в пар.

Дано:

$$V = 2,0 \text{ м}^3$$

$$m_1 = 0,90 \text{ кг}$$

$$m_2 = 1,6 \text{ кг}$$

$$M_1 = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$M_2 = 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$t = 500^\circ\text{C}$$

$p - ?$

Решение:

1. Для смеси газов используем закон Дальтона:

$$p = p_g + p_k$$

2. Т.к. газы – идеальные:

$$p_g V = \frac{m_1}{M_1} RT \Rightarrow p_g = \frac{m_1 RT}{M_1 V}$$

$$p_k V = \frac{m_2}{M_2} RT \Rightarrow p_k = \frac{m_2 RT}{M_2 V}$$

3. Тогда:

$$p = \frac{m_1 RT}{M_1 V} + \frac{m_2 RT}{M_2 V} = \frac{RT}{V} \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right)$$

$$4. p = \frac{8,31 \cdot (500 + 273)}{2,0} \left(\frac{0,90}{18 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,6}{32 \cdot 10^{-3}} \right) \approx 3,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Ответ: $p \approx 3,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Задачи

1. Вычислить молярную массу электронов.

2. Моль таких газов, как гелий, водород, азот, кислород занимает объём $V = 22,4 \text{ л}$ при нормальных условиях. Чему равна концентрация молекул и среднее расстояние между молекулами?

3. Узкая цилиндрическая трубка, закрытая с одного конца, содержит воздух, отделённый от наружного воздуха столбиком ртути. Когда трубка обращена закрытым концом кверху, воздух внутри неё занимает длину l ; когда трубка обращена кверху открытым концом, то воздух внутри неё занимает длину l_1 . Длина ртутного столбика h . Найти атмосферное давление.

4. В ртутный барометр попал пузырёк воздуха, вследствие чего барометр показывает давление меньше истинного. При сверке его с точным барометром оказалось, что при давлении $p = 768 \text{ мм. рт. ст.}$ барометр показывает $p' = 748 \text{ мм. рт. ст.}$, причём расстояние от уровня ртути до верхнего основания трубки $l = 80 \text{ см}$. Каково истинное давление, если барометр показывает давление $p'_1 = 734 \text{ мм. рт. ст.}$? Температуру воздуха считать постоянной.

5. Цилиндрическая пипетка длиной l наполовину погружена в ртуть. Её закрывают пальцем и вынимают. Часть ртути вытекает. Какой длины столбик ртути останется в пипетке? Атмосферное давление равно p_0 .

6. (2.8)

7. (2.9)

8. Какова молярная масса воды? Сколько молекул воды содержится в 100 г воды? Какова масса молекулы воды?

9. Как, зная плотность ρ и молярную массу M , найти концентрацию частиц?

10. Найти концентрацию газа при нормальных условиях.

11. По середине откачанной и запаянной с обоих концов горизонтальной трубки длиной $l = 1,00\text{ м}$ находится столбик ртути длиной $h = 20\text{ см}$. Если трубку поставить вертикально, столбик ртути сместится на $\Delta l = 10\text{ см}$. До какого давления откачана трубка? Плотность ртути $\rho = 13,6 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

12. Сосуд вместимостью $V = 10\text{ л}$ наполнили газом при давлении $p = 2 \cdot 10^5\text{ Па}$. Найти массу воды, которая войдёт в сосуд, если под водой на глубине $h = 40\text{ м}$ в самой нижней его части будет сделано отверстие.

13. При давлении $p = 2,0 \cdot 10^6\text{ Па}$ идеальный газ занимает объём $V = 5\text{ л}$. В результате изотермического расширения его объём увеличился на $\Delta V = 1\text{ л}$, а концентрация молекул стала равной $n = 3,62 \cdot 10^{26}\text{ м}^{-3}$. При какой температуре протекал этот процесс?

14. (2.10).

Таблица 2.1.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Газовые законы»

Аудиторно	1	2	3	4	5	6	7
Дома	8	9; 10	11		12; 13		14

2.1.2. Уравнение Клапейрона - Менделеева

Вопросы для повторения. Уравнение Клапейрона – Менделеева и его обобщение на газовую смесь.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 2.1. Определить плотность идеального газа при температуре $t = 100^\circ\text{C}$ и давлении $p = 1,00 \cdot 10^5\text{ Па}$, а также массу одной молекулы этого газа, если его молярная масса $M = 32,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. Универсальная газовая постоянная

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Дано:

$$t = 100^\circ\text{C}$$

$$p = 1,00 \cdot 10^5\text{ Па}$$

$$M = 32,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Решение:

1. Плотность газа найдём по определению:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

2. Неизвестный объём выразим через уравнение состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT$$

3. Неизвестное химическое количество найдём через заданную молярную массу:

$$\begin{array}{l} \rho - ? \\ m_0 - ? \end{array} \quad \left| \quad \nu = \frac{m}{M} \right.$$

4. Тогда: $pV = \frac{\rho V}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$

5. Учтём, что масса газа – это совокупность масс молекул газа:

$$\nu = \frac{m_0 N}{M}$$

6. Для нахождения количества молекул газа используем:

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

7. Тогда: $\frac{m_0 N}{M} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow m_0 = \frac{M}{N_A}$ (что можно было написать

изначально, т.к. молярная масса газа – масса моля вещества, содержащего N_A частиц)

8. $\rho = \frac{1,00 \cdot 10^5 \cdot 32,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot (100 + 273)} = 1,03 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$

$$m_0 = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Ответ: $\rho = 1,03 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ $m_0 \approx 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$

Задача 2.2. Газ находится в цилиндре под невесомым поршнем, площадь которого $S = 100 \text{ см}^2$. При температуре $T_1 = 280 \text{ К}$ на поршень положили гирю массой $m = 10 \text{ кг}$. При этом поршень несколько опустился. На сколько нужно нагреть газ в цилиндре, чтобы поршень оказался на прежней высоте? Атмосферное давление $p_1 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Дано:

$$\begin{array}{l} S = 100 \text{ см}^2 \\ T_1 = 280 \text{ К} \\ m = 10 \text{ кг} \\ p_1 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па} \\ \hline \Delta T - ? \end{array}$$

Решение:



Рисунок 2.1.2.1 – Два состояния газа

1. Рассмотрим первое состояние газа, как показано на рисунке 2.1.2.1:

$$p_1V = \nu RT_1$$

2. Рассмотрим второе состояние газа, где гиря уже оказывает давление на газ, а сам газ нагрет для достижения первоначального объёма:

$$3. \left(p_1 + \frac{mg}{S} \right) V = \nu R(T_1 + \Delta T)$$

Делим:

$$\frac{p_1 + \frac{mg}{S}}{p_1} = \frac{T_1 + \Delta T}{T_1}$$

$$1 + \frac{mg}{Sp_1} = 1 + \frac{\Delta T}{T_1} \Rightarrow \Delta T = \frac{mgT_1}{Sp_1}$$

$$4. \Delta T = \frac{10 \cdot 9,81 \cdot 280}{100 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 \cdot 10^5} \approx 27 K$$

Ответ: $\Delta T \approx 27 K$

Задачи

15. Сосуд, содержащий $m_1 = 2,0 \text{ г}$ гелия, разорвался при температуре $t_1 = 400^\circ \text{C}$. Найти максимальную массу азота, который может храниться в таком сосуде при температуре $t_2 = 30^\circ \text{C}$ и пятикратном запасе прочности.

16. (2.3)

17. (2.6)

18. (2.11)

19. (2.13)

20. (2.2)

21. (2.7)

22. (2.4)

23. (2.5)

24. Цилиндрический сосуд высотой $l = 40 \text{ см}$ разделён на две части невесомым тонким поршнем, скользящим без трения. Поршень находится на высоте $h = 26,7 \text{ см}$ над дном цилиндра. Под поршнем находится водород, над поршнем – газ с неизвестной молярной массой. Масса этого газа равна массе водорода. Найти молярную массу газа. Молярная масса водорода

$M_1 = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. Температура газов одинаковая.

25. (2.12)

26. (2.1)

27. В баллоне вместимостью $V = 10 \text{ л}$ находится газ при температуре $t = 27^\circ \text{C}$. Вследствие утечки газа давление снизилось на $\Delta p = 4,2 \text{ кПа}$. Какое число молекул N вышло из баллона, если температура осталась неизменной.

Таблица 2.1.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Уравнение Клапейрона - Менделеева»

Аудиторно	15	16	17	18	19	20	21
Дома			22; 23	24	25	26; 27	

2.1.3. Вероятность

Вопросы для повторения. Случайные события. Случайные величины. Вероятность. Частотное определение вероятности. Плотность вероятности. Теоремы сложения и умножения вероятностей. Нормировка вероятностей.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 3.1. На книжной полке стоит 20 книг, из них 16 книг разных авторов и 4 книги одного автора. Сколькими способами можно расставить эти книги на полке так, чтобы книги одного автора стояли рядом?

Дано:	Решение:
$n = 20$	Будем считать 4 книги одного автора за одну, тогда число
$m = 4$	возможных перестановок будет $P_1 = 17!$. 4 книги можно переставлять
$k = 16$	между собой $P_2 = 4!$ способами. Искомое число способов:
$P = ?$	$P = P_1 \cdot P_2 = 17! \cdot 4!$
	Ответ: $P = 17! \cdot 4!$

Задача 3.2. Сколько существует трёхзначных чисел, делящихся на 5?

Дано:	Решение:
Трёхзначные числа	В разряд сотен можно записать любую из 9 цифр (ноль не подходит, так как в этом случае число перестаёт быть трёхзначным).
$P = ?$	

В разряд десятков можно выбрать любую из 10 цифр числом способов равным 10. Чтобы число делилось на 5, оно должно заканчиваться на 5 либо на 0, т.е. разряд единиц можно выбрать двумя способами.

Итого: существует $9 \cdot 10 \cdot 2 = 180$ трёхзначных чисел, которые делятся на 5.

Ответ: $P = 180$

Задача 3.3. Игральный кубик бросается 6 раз. Найти вероятность, что выпадет хотя бы одна шестерка.

Дано:	Решение:
Стандартный игральный кубик с пронумерованными гранями от 1 до 6	Способ 1 (долгий и логичный).
$P = ?$	1. Вероятность выпадения <i>хотя бы</i> одной шестёрки – это вероятность выпадения одной, двух, трёх, четырёх, пяти и шести шестёрок. Вычислим каждую из вероятностей (теорема об умножении вероятностей) с учётом возможных перестановок и сложим их (теорема о сложении вероятностей):

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6$$

$$P_1 = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^5 {}_6C_1 = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^5 \cdot \frac{6!}{(6-1)! \cdot 1!} \approx 0,4019$$

$$P_2 = \left(\frac{1}{6}\right)^2 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^4 {}_6C_2 = \left(\frac{1}{6}\right)^2 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^4 \cdot \frac{6!}{(6-2)! \cdot 2!} \approx 0,2009$$

$$P_3 = \left(\frac{1}{6}\right)^3 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^3 {}_6C_3 = \left(\frac{1}{6}\right)^3 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^3 \cdot \frac{6!}{(6-3)! \cdot 3!} \approx 0,0536$$

$$P_4 = \left(\frac{1}{6}\right)^4 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^2 {}_6C_4 = \left(\frac{1}{6}\right)^4 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^2 \cdot \frac{6!}{(6-4)! \cdot 4!} \approx 0,0080$$

$$P_5 = \left(\frac{1}{6}\right)^5 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^1 {}_6C_5 = \left(\frac{1}{6}\right)^5 \cdot \frac{5}{6} \cdot \frac{6!}{(6-5)! \cdot 5!} \approx 0,0006$$

$$P_6 = \left(\frac{1}{6}\right)^6 \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^0 {}_6C_6 = \left(\frac{1}{6}\right)^6 \cdot \frac{6!}{(6-6)! \cdot 6!} \approx 2,1 \cdot 10^{-5}$$

Тогда: $P \approx 0,6651$

Способ 2 (легче и надо подумать).

1. Вероятность выпадения *хотя бы* одной шестёрки – это вероятность НЕ выпадения ни одной шестёрки (т.е. всегда выпадают не шестёрки), а зная, что полная вероятность равна единице, можем заключить:

$$P = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^6 = 0,6651$$

Ответ: $P \approx 0,6651$

Задачи

28. Из колоды, состоящей из n различных карт, необходимо вытянуть $m < n$ наперёд заданных карт. Какова вероятность того, что, взяв из колоды наугад m карт, мы найдём среди них наперёд заданные карты?

29. Бросаются две игральные кости. Найти вероятность каждой суммы выпавших очков. Построить гистограмму распределения суммы выпавших очков. Вычислить среднее значение суммы выпавших очков и дисперсию.

30. В урне имеется n белых и m чёрных шаров. Какова вероятность того, что при трёх последовательных испытаниях будет вынут белый шар, а) если вынутый ранее шар возвращается в урну; б) если он не возвращается?

31. Среди студентов группы «компьютерщиков», состоящей из 17 человек, из которых 7 девушек, разыгрываются 7 билетов, причем каждый может выиграть только один билет. Какова вероятность того, что среди обладателей билетов окажутся 4 девушки?

32. В одном ящике находятся 5 белых и 7 черных шаров, в другом – 4 белых и 5 черных. Из каждого ящика вынимают по одному шару. Найти вероятность того, что при этом будет вынут только один белый шар.

33. Какова вероятность выигрыша в лотерее «6 из 49» («5 из 36»)?

34. Найти вероятность того, что при броске двух игровых костей произведение очков: а) будет равно семи; б) окажется не менее 20; в) будет чётным.

35. Из колоды (36 карт) наугад вынимают три карты. Какова вероятность того, что среди них окажется точно один туз?

36. Подбрасывается игральный кубик. Найти вероятность того, что на верхней грани выпадет чётное или кратное трём число.

37. В урне имеется n белых и m чёрных шаров. Какова вероятность того, что при трёх последовательных испытаниях будут вынуты: а) два белых шара; б) три белых шара, если шары возвращаются в урну?

38. В коробке лежат 6 кубиков, 9 шариков и 12 пирамидок, причем треть предметов каждой группы белого цвета, а $2/3$ – синего. Какова вероятность того, что выбранный наугад предмет будет либо кубиком, либо белого цвета?

39. В урне 4 белых и 6 красных шаров. Наудачу извлекаются 5 шаров. Найти вероятность того, что среди них окажется не более двух красных шаров.

40. Бросаются три игральные кости. Какое суммарное количество очков имеет наибольшую вероятность?

41. Бросаются три игральные кости. Что вероятнее: получить в сумме выпавших очков 11 или 12?

Таблица 2.1.3 – Рекомендуемые задачи по теме «Вероятность»

Аудиторно	28	29	30	31	32	33	34
Дома	35	36	37	38	39		40; 41

2.1.4. Статистические распределения

Вопросы для повторения. Плотность вероятности. Функции распределения. Биномиальное распределение. Распределение Пуассона. Распределение Гаусса. Средние значения случайных величин. Дисперсия. Флуктуация.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 4.1. С помощью деревянной линейки длиной 10 см измеряется расстояние $l = 4,0 м$. При этом линейка последовательно укладывается 40 раз, и каждый раз ставится метка, соответствующая концу линейки. Известно, что расстояния между двумя последовательными метками с равной вероятностью находятся в интервале от 9,9 см до 10,1 см и не выходят за эти пределы. Определить полную ошибку измерения, вычислив стандартное отклонение от среднего для полученного отрезка.

Дано: $l = 4,0 м$ $n = 40$	Решение: 1. Пусть x – отклонение расстояния между метками 0 см и 10 см. Тогда, исходя из условия задачи, с равной вероятностью значение x находится в диапазоне $(-0,1 \leq x \leq 0,1) см$. Тогда плотность вероятности $f(x) = f_0 = const$. 2. Проведём нормировку (условие вероятности всех исходов события равно 1):
----------------------------------	---

$$\int_{-0,1}^{0,1} f_0 dx = 1 \Rightarrow f_0 x \Big|_{-0,1}^{0,1} = f_0 (0,1 - (-0,1)) = 1 \Rightarrow f_0 = 5 см^{-1}$$

$$\text{Тогда: } \langle x \rangle = \int_{-0,1}^{0,1} 5x dx = 5 \frac{x^2}{2} \Big|_{-0,1}^{0,1} = \frac{5}{2} (0,1^2 - (-0,1)^2) = 0$$

$$\text{Тогда: } \langle x^2 \rangle = \int_{-0,1}^{0,1} 5x^2 dx = 5 \frac{x^3}{3} \Big|_{-0,1}^{0,1} = \frac{5}{3} (0,1^3 - (-0,1)^3) \approx 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$$

3. Пусть y – результат измерения расстояния 4 м. Тогда при 40-кратном использовании линейки:

$$\langle y \rangle = 40 \cdot \langle x \rangle = 0$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle$$

$$\sigma_y^2 = 40 \cdot \sigma_x^2 = 40 \cdot \langle x^2 \rangle \approx 0,132 \text{ см}^2$$

$$\sigma_y = \sqrt{0,132} \approx 0,36 \text{ см}$$

Ответ: $\langle y \rangle = 0$; $\sigma_y \approx 0,36 \text{ см}$

Задача 4.2. Устройство состоит из 1000 элементов, работающих независимо один от другого. Вероятность отказа любого элемента в течение времени t равна 0,002. Найти вероятность того, что за время t откажут ровно 3 элемента.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ p = 0,002 \\ n = 1000 \\ m = 3 \\ \hline P(3) = ? \end{array}$$

Решение:

1. Так как вероятность отказа одного элемента мала ($p \rightarrow 0$), можем использовать распределение Пуассона:

$$P(3) = \frac{\langle m \rangle^3}{3!} e^{-\langle m \rangle}$$

где $\langle m \rangle = 1000 \cdot 0,002 = 2$ – среднее значение отказов на партию.

$$\text{Тогда: } P(3) = \frac{2^3}{3!} e^{-2} \approx 0,18$$

Ответ: $P(3) \approx 0,18$

Задачи

42. Найти $\langle m \rangle$, σ^2 и $\frac{\sigma}{\langle m \rangle}$ для случайных величин, подчиняющихся биномиальному распределению.

43. Машинистка напечатала 1000 страниц текста, сделав при этом 240 ошибок. Какова вероятность того, что взятая наугад страница не содержит ошибок? или имеет одну ошибку? две ошибки? Распределение ошибок является пуассоновским.

44. На рисунке 2.1.4.1 приведены графики плотности вероятности некоторой случайной величины x . Записать эти распределения и вычислить $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, σ^2 .

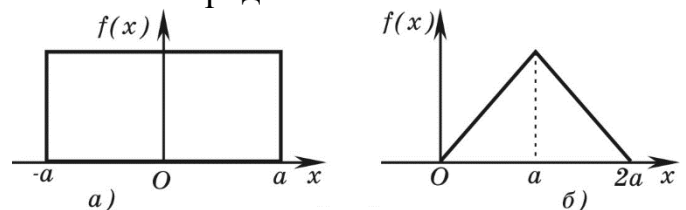


Рисунок 2.1.4.1 – Графики плотности вероятности

45. Для студента, достигшего 21-летнего возраста, вероятность жениться на 22-м году равна в определённых условиях 0,09. Какова вероятность того, что через год из пяти студентов, достигших 21-летнего возраста, а) будут женаты трое; б) четверо будут холосты; в) менее трёх будут женаты?

46. Гармонический осциллятор совершает колебания с амплитудой A . Масса осциллятора равна m , собственная частота – ω . Найти: а) плотность вероятности значений координаты x ; б) $\langle x \rangle$; в) $\langle |x| \rangle$; г) $\langle x^2 \rangle$; д) $\langle U \rangle$ – среднее значение потенциальной энергии.

47. Найти $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ для случайной величины x , подчиняющейся распределению Гаусса с плотностью вероятности $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$.

48. (2.85)

49. Найти $\langle m \rangle$, σ^2 и $\frac{\sigma}{\langle m \rangle}$ для случайной величины, подчиняющейся распределению Пуассона.

50. Завод отправил на базу 500 доброкачественных изделий. Вероятность повреждения одного изделия в пути равна 0,002. Найти вероятность того, что на базу придут 3 повреждённые изделия?

51. На рисунке 2.1.4.2 приведены графики плотности вероятности значений случайной величины x . Записать эти функции и вычислить $\langle x \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$.

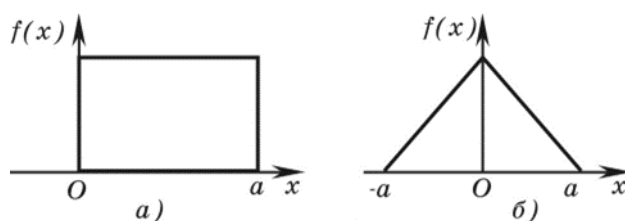


Рисунок 2.1.4.2 – Графики плотности вероятности величины x

52. Вероятность попадания в цель при каждом выстреле из лука равна $\frac{1}{3}$. Производится шесть выстрелов. Какова вероятность ровно двух попаданий? Какова вероятность не менее двух попаданий?

53. Плотность вероятности некоторого процесса зависит от времени как $f(t) \sim e^{-t/\tau}$, где τ – постоянная. Определить среднее значение $\langle t \rangle$ и дисперсию распределения σ^2 .

54. (2.86)

Таблица 2.1.4 – Рекомендуемые задачи по теме «Статистические распределения»

Аудиторно	42	43	44	45	46	47	48
Дома	49	50	51	52		53	54

2.1.5. Распределение Максвелла

Вопросы для повторения. Распределение Максвелла по компонентам скорости. Распределение Максвелла по скорости \vec{v} . Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 5.1. При какой температуре T_2 плотность вероятности для среднеквадратичной скорости идеального газа равна максимальной плотности вероятности при температуре T_1 ?

Дано: T_1 $f(\sqrt{\langle v^2 \rangle}) = f(v_{\text{вер}})$ $T_2 = ?$	Решение: 1. Вспомним соотношение для среднеквадратичной скорости максвелловского газа: $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ 2. Вспомним соотношение для наиболее вероятной скорости максвелловского газа:
--	--

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

3. А также вспомним распределение Максвелла по абсолютному значению скорости:

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

4. Учитывая условие $f(\sqrt{\langle v^2 \rangle}) = f(v_{\text{вер}})$:

$$4\pi \frac{3RT_2}{M} \left(\frac{m}{2\pi kT_2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3mRT_2}{2kT_2M}} = 4\pi \frac{2RT_1}{M} \left(\frac{m}{2\pi kT_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{2mRT_1}{2kT_1M}}$$

5. При условии $M = N_A \cdot m$, а также $N_A \cdot k = R$ получим:

$$3 \cdot T_2 \cdot \frac{1}{T_2^{3/2}} e^{-3/2} = 2 \cdot T_1 \cdot \frac{1}{T_1^{3/2}} e^{-1} \Rightarrow \frac{3}{T_2^{1/2}} e^{-3/2} = \frac{2}{T_1^{1/2}} e^{-1} \Rightarrow T_2 = \frac{9T_1}{4e}$$

6. Тогда: $T_2 = 0,83T_1$

Ответ: $T_2 = 0,83T_1$

Задача 5.2. С какой вероятностью проекции скорости молекулы максвелловского газа на любые две координатные оси положительны.

Дано: $v > 0$ $P(v > 0)$	Решение: 1. Для рассматриваемого газа, направление полёта молекулы вдоль любой оси равновероятно. Также равновероятны положительная и отрицательная проекции скорости, тогда:
--------------------------------	--

$$P(v_x) = P(v_y) = P(v_z)$$

$$P(v_x > 0) = P(v_x < 0) = \frac{1}{2}$$

2. Тогда

$$P = P(v_x > 0) \cdot P(v_y > 0) + P(v_x > 0) \cdot P(v_z > 0) + P(v_y > 0) \cdot P(v_z > 0) = \\ = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$$

Ответ: $P = \frac{3}{4}$

Задачи

55. Получить распределение Максвелла в сферической системе координат в скоростном пространстве.

56. Воспользовавшись результатом предыдущей задачи, получить распределение Максвелла по абсолютному значению скорости.

57. Найти v_g , $\langle v \rangle$ и $v_k = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

58. (2.91)

59. (2.93)

60. (2.100)

61. (2.89)

62. Найти относительное число молекул газа, скорости которых отличаются не более, чем на $\delta\eta = 1,00\%$ от значения а) $v = \frac{1}{2}v_g$, б) $v = \frac{1}{2}\langle v \rangle$, в) $v = \langle v \rangle$.

63. (2.104)

64. (2.90)

65. (2.99)

66. (2.94)

Таблица 2.1.5 – Рекомендуемые задачи по теме «Распределение Максвелла»

Аудиторно	55	56	57	58	59	60	61	
Дома					62	63	64; 65	66

2.1.6. Применение распределения Максвелла

Вопросы для повторения. Основное уравнение кинетической теории газов. Число ударов молекул о стенку.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 6.1. Во сколько раз должна измениться температура газа, чтобы максимум плотности распределения молекул идеального газа по энергии уменьшился в n раз?

$$\text{Дано:} \quad \left| \quad \begin{array}{l} n = \frac{f(\varepsilon_{вер1})}{f(\varepsilon_{вер2})} \\ k - ? \end{array} \right.$$

1. Введём искомое:

Решение:

$$k = \frac{T_2}{T_1}$$

2. Вспомним наиболее вероятное значение энергии: $\varepsilon_{вер} = \frac{i}{2}kT$

3. А также не забудем и про распределение Максвелла по энергии:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

4. Исходя из условия:

$$n \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT_2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{kT_2}{2}} e^{-\frac{ikT_2}{2kT_2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT_1} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{kT_1}{2}} e^{-\frac{ikT_1}{2kT_1}}$$

$$n \cdot \frac{1}{T_2^{3/2}} T_2^{1/2} e^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{T_1^{3/2}} T_1^{1/2} e^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow \frac{n}{T_2} = \frac{1}{T_1} \Rightarrow k = \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{n}$$

Ответ: температура уменьшается в n раз.

Задача 6.2. В газоразрядной трубке находится газ неон при температуре $T = 300\text{K}$ и давлении $p = 1,0\text{Па}$. Определить число атомов газа, ударяющихся за 1 секунду о катод прибора, имеющий форму диска радиусом $r = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$.

<p>Дано:</p> <p>$T = 300\text{K}$</p> <p>$p = 1,0\text{Па}$</p> <p>$t = 1,0\text{с}$</p> <p>$r = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$</p> <p>$M = 20 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$</p> <hr style="width: 100%;"/> <p>$\nu_s - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. По определению, количество ударов о единичную площадку за единицу времени:</p> $\nu = \frac{N}{St}$ <p>2. Нами было найдено:</p> $\nu = \frac{1}{4} n \langle \nu \rangle$
---	--

Тогда: $\nu_s = \frac{N}{t} = \nu S = \frac{1}{4} n \langle \nu \rangle S$

3. Исходя из формы диска: $S = \pi r^2$

4. Для поиска концентрации воспользуемся одной из интерпретаций основного уравнения кинетической теории газов:

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

5. А также вспомним среднюю скорость:

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Тогда: $\nu_s = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \pi r^2 = \frac{pr^2}{k} \sqrt{\frac{\pi R}{2MT}}$

$$\nu_s = \frac{1,0 \cdot (5,0 \cdot 10^{-3})^2}{1,38 \cdot 10^{-23}} \sqrt{\frac{3,14 \cdot 8,31}{2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 300}} \approx 2,7 \cdot 10^{18} \text{с}^{-1}$$

Ответ: $\nu_s \approx 2,7 \cdot 10^{18} \text{с}^{-1}$

Задачи

67. (2.102)

68. (2.103)

69. (2.105)

70. (2.107)

71. В сосуде объемом V , из которого откачан воздух, открывается кран с очень малым сечением площади S . Как зависит давление воздуха внутри сосуда от времени? Считать, что наполнение сосуда протекает настолько медленно, что, несмотря на неравновесность процесса, можно говорить о давлении и температуре воздуха в сосуде. Температуру воздуха внутри сосуда считать равной внешней температуре T . Давление наружного воздуха – p_0 .

72. Тонкостенный сосуд объемом V , наполненный идеальным газом с молярной массой M , поддерживается при постоянной температуре T . Средняя концентрация молекул газа n_0 . В стенке сосуда имеется малое отверстие площадью S , через которое молекулы вылетают в вакуум. Какое количество теплоты $Q = Q(t)$ надо подводить к сосуду в единицу времени для поддержания в нем постоянной температуры?

73. Вычислить плотность тока термоэлектронной эмиссии из металла, считая, что распределение электронов в металле подчиняется распределению Максвелла. Работа выхода электронов из металла равна A , температура – T .

74. (2.108)

75. Найти полную кинетическую энергию молекул газа, ударяющихся о стенку сосуда единичной площади в единицу времени. Масса одной молекулы m , температура газа T , концентрация молекул n .

76. Записать распределение Максвелла по компонентам импульса и по абсолютному значению импульса.

77. Теплоизолированный сосуд разделен перегородкой на две равные части, объемом V каждая. В одной части сосуда находится водород (молярная масса M_1), а в другой - гелий (молярная масса M_2) при одинаковых давлениях и температуре T . Газы в сосудах сильно разрежены. В момент времени $t = 0$ в перегородке открывается небольшое отверстие площадью S . Как будет меняться с течением времени t отношение давлений в обеих частях сосуда?

Таблица 2.1.6 – Рекомендуемые задачи по теме «Применение распределения Максвелла»

Аудиторно	67	68	69	70	71	72
Дома	73	74; 75	76			77

2.1.7.1. Распределение Больцмана

Вопросы для повторения. Распределение Больцмана. Закон Больцмана. Барометрическая формула.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 7.1. На какой высоте над уровнем моря плотность воздуха меньше на 1,00%, чем на поверхности при температуре атмосферы $t = 20^\circ\text{C}$.

Дано:

$$t = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\rho = 0,99\rho_0$$

$$M = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$h = ?$

Решение:

1. Распределение плотности, концентрации и т.д. в поле силы тяжести Земли описывается через формулу Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}}$$

2. Для приведение данного соотношения к плотности, введём концентрацию по определению:

$$n = \frac{N}{V}$$

3. Выразим количество молекул через химическое количество вещества:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = \frac{m}{M} N_A$$

4. Тогда:

$$n = \frac{mN_A}{MV} = \rho \frac{N_A}{M}$$

Тогда:

$$\rho \frac{N_A}{M} = \rho_0 \frac{N_A}{M} e^{-\frac{m_0gh}{kT}} \Rightarrow \rho = \rho_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} \Rightarrow \frac{\rho}{\rho_0} = e^{-\frac{m_0gh}{kT}} \Rightarrow \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = -\frac{m_0gh}{kT}$$

5. Так как газ состоит из разного рода молекул, то m_0 – некая усредненная масса молекул воздуха. Легче свести уравнение к молярной массе газа:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = -\frac{m_0ghN_A}{kTN_A} \Rightarrow \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = -\frac{Mgh}{RT} \Rightarrow h = -\frac{RT \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)}{Mg}$$
$$h = -\frac{8,31 \cdot (20 + 273) \cdot \ln(0,99)}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \approx 86 \text{ м}$$

Ответ: $h \approx 86 \text{ м}$

Задачи

78. (2.110)

79. (2.111)

80. (2.116)

81. (2.112)

82. (2.114)

Таблица 2.1.7.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Распределение Больцмана»

Аудиторно	78	79	80
Дома		81	82

2.1.7.2. Распределение Больцмана

Вопросы для повторения. Распределение Больцмана. Закон Больцмана. Барометрическая формула.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 7.2. Закрытую с одного торца горизонтальную цилиндрическую трубку длиной l перемещают в воздухе вдоль её оси с ускорением a , направленным вдоль оси трубки от её закрытого торца к открытому. Молярная масса воздуха M . На каком расстоянии x_0 от открытого торца трубки давление внутри нее в n раз больше атмосферного?

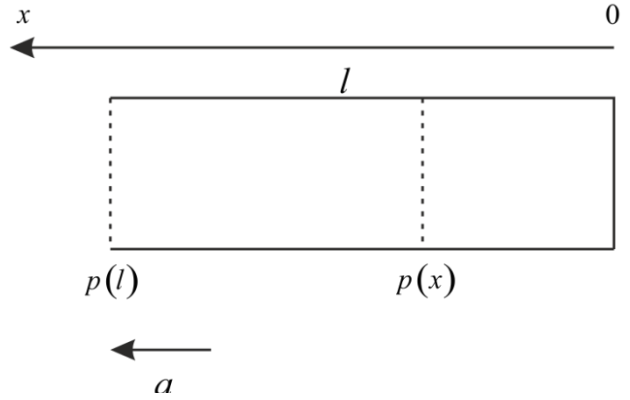


Рисунок 2.1.7.1 –
Схематический рисунок к задаче

Дано:
 l
 a
 M
 $n = \frac{p}{p_0}$

 $x_0 - ?$

Решение:

1. Направим ось Ox вдоль оси цилиндра в направлении его движения. Начало отсчета – левый торец (закрытый), тогда согласно формуле Больцмана:

$$p(x) = p(0)e^{-\frac{U(x)}{kT}}$$

2. Для поиска потенциальной энергии поля, воспользуемся связью потенциальной энергии и потенциальной силы с учётом второго закона Ньютона:

$$F(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} \Rightarrow U(x) = -\int_x^0 F(x)dx = -\int_x^0 m_0 a dx = -m_0 a(0 - x) = m_0 a x$$

где m_0 – масса молекулы газа

Тогда $p(x) = p(0)e^{-\frac{m_0 a x}{kT}} = p(0)e^{-\frac{M a x}{RT}}$

3. По рисунку: $p(l) = p_0$

Тогда: $p(l) = p(0)e^{-\frac{M a l}{RT}} \Rightarrow p(0) = p_0 e^{\frac{M a l}{RT}}$

Тогда:

$$p = p(l - x_0) = p(0)e^{-\frac{M a (l - x_0)}{RT}} = p(0)e^{-\frac{M a l}{RT}} e^{\frac{M a x_0}{RT}} = p_0 e^{\frac{M a l}{RT}} e^{-\frac{M a l}{RT}} e^{\frac{M a x_0}{RT}} = p_0 e^{\frac{M a x_0}{RT}}$$

Тогда $n = \frac{p}{p_0} = e^{\frac{M a x_0}{RT}} \Rightarrow \ln n = \frac{M a x_0}{RT} \Rightarrow x_0 = \frac{RT \ln n}{M a}$

Ответ: $x_0 = \frac{RT \ln n}{M a}$

Задачи

83. (2.118)	84. (2.120)	83. (2.14)	84. (2.18)
87. (2.119)	88. (2.20)	89. (2.19)	

Таблица 2.1.7.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Распределение Больцмана»

Аудиторно	83	84	83	84
Дома	87		88	89

2.1.8. Температура

Вопросы для повторения. Термометрическое тело. Термометрические величины. Эмпирическая температура. Абсолютная температура по газовому термометру. Реперные температуры. Степени свободы молекул. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 8.1. Определите, какое начальное давление должно быть создано в системе манометрического газового термометра при 0°C , чтобы при изменении температуры от $0,000^{\circ}\text{C}$ до 500°C давление в системе изменялось на $10,0\text{МПа}$. Термический коэффициент расширения газа $\beta = 0,00366\text{K}^{-1}$. Определить какое относительное изменение показаний вызовет изменение барометрического давления на $0,005\text{МПа}$ на отметках шкалы 0°C и 500°C .

<p>Дано:</p> $\beta = 0,00366\text{K}^{-1}$ $\Delta p = 10,0\text{МПа}$ <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> $p_0 - ?$ $\delta_0 - ?$ $\delta_{500} - ?$	<p style="text-align: right;">Решение:</p> <p>1. Изменение давления в системе происходит по закону $p_t = p_0(1 + \beta(t - t_0))$, где β – термический коэффициент расширения газа, t_0 и t – соответственно начальная и текущая температуры; p_0 – давление рабочего вещества при температуре t_0.</p> <p style="text-align: center;">Тогда, изменение давления можем найти как:</p> $\Delta p = p_0\beta(t - t_0)$
--	---

Тогда первоначальное давление:
$$p_0 = \frac{\Delta p}{\beta(t - t_0)}$$

$$p_0 = \frac{10,0 \cdot 10^6}{0,00366(500 - 0)} = 5,46\text{МПа}$$

2. Найдём относительное изменение:

$$\delta_0 = \frac{0,005 \cdot 10^6}{5,46 \cdot 10^6} \cdot 100\% = 0,092\%$$

$$\delta_{500} = \frac{0,005 \cdot 10^6}{(10,0 + 5,46) \cdot 10^6} \cdot 100\% = 0,032\%$$

Ответ: $p_0 = 5,46 \text{ МПа}$; $\delta_0 = 0,092\%$; $\delta_{500} = 0,032\%$

Задача 8.2. Определите изменение показаний манометрического ртутного термометра, если при градуировке термобаллон и показывающий прибор находились на одном уровне, а в реальных условиях показывающий прибор расположен на $l = 7,37 \text{ м}$ выше, чем термобаллон. Шкала термометра $0^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$. При изменении температуры от 0°C до 500°C давление в системе изменяется от $4,47 \text{ МПа}$ до $14,23 \text{ МПа}$. Плотность ртути $\rho = 13595 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

<p>Дано:</p> <p>$l = 7,37 \text{ м}$</p> <p>$0^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$</p> <p>$p_1 = 4,47 \text{ МПа}$</p> <p>$p_2 = 14,23 \text{ МПа}$</p> <p>$\Delta t - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Давление, подводимое к показывающему прибору, будет определяться как давление в термобаллоне минус давление столба жидкости, определяемое разностью уровней расположения термобаллона и показывающего прибора:</p> $\Delta p = \rho g l = 7,37 \cdot 13595 \cdot 9,81 = 0,98 \text{ МПа}.$
---	--

Таким образом, показания прибора будут занижены на $0,98 \text{ МПа}$ относительно действительного давления в термобаллоне.

2. Определим чувствительность манометрического термометра:

$$S = \frac{14,23 - 4,47}{500 - 0} = 0,0195 \frac{\text{МПа}}{^\circ\text{C}}$$

3. Определим изменение показаний термометра, вызванное различием взаимном расположении термобаллона и измерительного прибора:

$$\Delta t = \frac{\Delta p}{S} = \frac{0,98}{0,0195} = 50,3^\circ\text{C}$$

Таким образом, показания манометрического термометра будут занижены на $\Delta t = 50,3^\circ\text{C}$.

Ответ: $\Delta t = 50,3^\circ\text{C}$

Задачи

90. Найти формулы для пересчёта от шкалы Цельсия к шкалам Реомюра и Фаренгейта. В шкале Цельсия $t_1 = 0$, $t_2 = 100$; в шкале Реомюра $t_1 = 0$, $t_2 = 80$; в шкале Фаренгейта $t_1 = 32$, $t_2 = 212$. Все шкалы установлены по одним и тем же реперным точкам, именно, температуре таяния льда и температуре кипения воды при нормальном атмосферном давлении.

91. Для измерения температуры термостата применили железную проволоку, имеющую при температуре $18,00^\circ\text{C}$ сопротивление $15,00 \text{ Ом}$. Определить температуру термостата при сопротивлении $18,25 \text{ Ом}$, если температурный коэффициент сопротивления железа $\alpha = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$.

92. Записать распределение Максвелла для вращательного движения сферических молекул с моментом инерции I . Температура газа T . Найти $\langle \omega \rangle$, $\langle \omega^2 \rangle$ и $\langle \varepsilon_{вр} \rangle$.

93. Записать распределение Максвелла для вращательного движения двухатомных молекул с моментом инерции I . Температура газа T . Найти $\langle \omega^2 \rangle$ и $\langle \varepsilon_{вр} \rangle$.

94. Газ, состоящий из N -атомных молекул, имеет температуру T , при которой в молекулах возбуждены все степени свободы (поступательные, вращательные и колебательные). Найти среднюю энергию молекул такого газа. Какую часть этой энергии составляет энергия поступательного движения?

95. Два совершенно одинаковых термометра наполнены при 0°C равными по объёму количествами ртути и толуола. Найти отношение длины l деления, соответствующего 1°C на шкале ртутного термометра, к длине l_1 деления на шкале толуолового термометра. Коэффициент объёмного расширения ртути α , толуола α_1 , коэффициент линейного расширения стекла β .

96. Сопротивление линейного болометра из зачернённой платиновой полоски $R = 108 \text{ Ом}$. С какой погрешностью можно производить измерения температур при помощи такого болометра, если все сопротивления определяются с погрешностью $\Delta R = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$, а температурный коэффициент сопротивления платины $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$?

97. Вычислить среднюю квадратичную угловую скорость молекулы метана CH_4 при температуре $T = 300 \text{ K}$. Молекула метана имеет форму тетраэдра. Длина связи CH $r = 1,09 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

98. (2.80)

Таблица 2.1.8 – Рекомендуемые задачи по теме «Температура»

Аудиторно	90	91	92	93	94
Дома	95	96		97; 98	

2.1.9. Первое начало (первый закон) термодинамики

Вопросы для повторения. Работа. Теплота. Внутренняя энергия. Теплоёмкость. Внутренняя энергия идеального газа. Теплоёмкость идеального газа.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 9.1. Найти удельные теплоемкости c_v и c_p парообразного йода I_2 , если часть его молекул диссоциирована на атомы. Степень диссоциации $\alpha = 0,400$. Молярная масса I_2 – $M = 0,254 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. *Примечание.* Степенью диссоциации называется отношение числа диссоциированных молекул к их общему числу.

Дано:
 $\alpha = 0,400$
 $M = 0,254 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$
 $C_{mv} - ?$
 $C_{mp} - ?$

Решение:
 1. По определению, удельная теплоёмкость тела:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \frac{1}{m_0}$$

где m_0 – полная масса смеси.

2. Массу смеси можем найти через первоначальное состояние системы:

$$m_0 = \nu_0 M$$

где ν_0 – химическое количество недиссоциированных молекул.

3. В задаче рассматривается два вида молекул, тогда:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$$

где δQ_1 – количество теплоты, необходимое $\nu_1 = (1 - \alpha)\nu_0$ молям молекулярного йода, δQ_2 – количество теплоты, необходимое $\nu_2 = 2\alpha\nu_0$ молям атомарного йода.

Тогда:

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{\nu_0 M} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu_0 M} \left[\frac{\delta Q_1}{dT} + \frac{\delta Q_2}{dT} \right] = \frac{1}{\nu_0 M} [\nu_1 c_{v_1} + \nu_2 c_{v_2}] = \\ &= \frac{1}{\nu_0 M} [(1 - \alpha)\nu_0 c_{v_1} + 2\alpha\nu_0 c_{v_2}] = \frac{1 - \alpha}{M} c_{v_1} + \frac{2\alpha}{M} c_{v_2} \end{aligned}$$

где c_{v_1} , c_{v_2} – молярные теплоемкости молекулярного и атомарного йода соответственно.

4. Тогда для удельной теплоёмкости при постоянном объёме:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{1 - \alpha}{M} c_{v_1, v} + \frac{2\alpha}{M} c_{v_2, v} = \frac{1 - \alpha}{M} \frac{i_1}{2} R + \frac{2\alpha}{M} \frac{i_2}{2} R = \\ &= \frac{1 - \alpha}{M} \frac{5}{2} R + \frac{2\alpha}{M} \frac{3}{2} R = \frac{R}{2M} [5(1 - \alpha) + 6\alpha] = \frac{R(5 + \alpha)}{2M} \end{aligned}$$

Для удельной теплоёмкости при постоянном давлении:

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1 - \alpha}{M} c_{v_1, p} + \frac{2\alpha}{M} c_{v_2, p} = \frac{1 - \alpha}{M} \left(\frac{i_1}{2} + 1 \right) R + \frac{2\alpha}{M} \left(\frac{i_2}{2} + 1 \right) R = \\ &= \frac{1 - \alpha}{M} \frac{i_1}{2} R + \frac{2\alpha}{M} \frac{i_2}{2} R + \frac{1 - \alpha}{M} R + \frac{2\alpha}{M} R = \\ &= c_v + \frac{R}{M} (1 - \alpha + 2\alpha) = \frac{R(5 + \alpha)}{2M} + \frac{R}{M} (1 + \alpha) = \\ &= \frac{R}{M} \left[\frac{5}{2} + \frac{\alpha}{2} + 1 + \alpha \right] = \frac{R}{2M} [7 + 3\alpha] \end{aligned}$$

$$5. \quad c_v = \frac{8,31 \cdot (5 + 0,4)}{2 \cdot 0,254} = 88,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$c_p = \frac{8,31 \cdot (7 + 3 \cdot 0,4)}{2 \cdot 0,254} = 134 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$\text{Ответ: } c_v = 88,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, c_p = 134 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Задача 9.2. Внутренняя энергия одного моля идеального двухатомного газа изменяется в зависимости от давления по закону $U \sim p^{3/2}$. Найти молярную теплоемкость газа в этом процессе.

<p>Дано:</p> <p>$i = 5$</p> <p>$\nu = 1,00 \text{ моль}$</p> <p>$U \sim p^{3/2}$</p> <hr style="width: 100%;"/> <p>$C_\mu - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Воспользуемся определением молярной теплоёмкости, первым началом термодинамики, соотношениями для работы расширения газа и изменения внутренней энергии идеального газа:</p> $c_v = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta A + dU}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{pdV}{dT} + \frac{1}{\nu} \frac{i \nu R dT}{2 dT} = \frac{pdV}{\nu dT} + \frac{i}{2} R$
--	---

2. Так как газ идеальный, можем записать:

$$pV = \nu RT$$

Тогда дифференцируя:

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

3. Так как $U \sim p^{3/2}$, то:

$$U = \nu c_{v,\nu} T \Rightarrow p^{3/2} \sim \nu c_{v,\nu} T \Rightarrow p^{3/2} \sim \nu c_{v,\nu} \frac{pV}{\nu R} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p^{1/2} V^{-1} = \text{const}$$

Тогда дифференцируя:

$$\frac{1}{2} p^{-1/2} V^{-1} dp - \frac{p^{1/2}}{V^2} dV = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} V dp - p dV = 0 \Rightarrow V dp = 2 p dV$$

$$\text{Тогда: } pdV + 2pdV = \nu R dT \Rightarrow pdV = \frac{\nu R dT}{3}$$

$$\text{Тогда: } c_v = \frac{\nu R dT}{3 \nu dT} + \frac{i}{2} R = \frac{R}{3} + \frac{i}{2} R$$

$$c_v = \frac{8,31}{3} + \frac{5}{2} \cdot 8,31 = 23,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\text{Ответ: } c_v = 23,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задачи

99. Получить выражение для внутренней энергии идеального газа, молекулы которого обладают i степенями свободы. Температура газа T . Газ содержит N молекул.

100. Получить выражение для молярных теплоёмкостей $c_{v,p}$ и $c_{v,v}$ физически однородного и изотропного вещества.

101. Пользуясь результатами предыдущей задачи, получить $c_{v,p}$ и $c_{v,v}$ для идеального газа, молекулы которого имеют i степеней свободы.

102. (2.69) **103.** (2.73) **104.** (2.26) **105.** (2.74)

106. (2.70) **107.** (2.72) **108.** (2.33)

109. Определить удельную теплоемкость c_p смеси газов, состоящей по весу из 20 % гелия, 30 % азота и 50 % аммиака NH_3 . Смесь находится при температуре $T = 300 K$.

110. При высокой температуре у четырехатомных молекул некоторого идеального газа оказываются возбужденными все степени свободы, включая колебательные. Определить показатель адиабаты γ газа при данной температуре.

Таблица 2.1.9 – Рекомендуемые задачи по теме «Первое начало (первый закон) термодинамики»

Аудиторно	99	100	101	102	103	104	105
Дома			106		107		108; 109; 110

2.1.10. Процессы в идеальном газе

Вопросы для повторения. Изохорический, изобарический, изотермический, адиабатический и политропический процессы. Работа при изопроцессах.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 10.1. Показать, что процесс, при котором работа идеального газа пропорциональна изменению его температуры, может быть описан уравнением $pV^n = const$, где n – постоянная.

Дано: $\delta A \sim dT$ $pV^n = ?$	Решение: 1. Так как $\delta A \sim dT \Rightarrow \delta A = \alpha dT$. А так как $\delta A = pdV$, то $\alpha dT = pdV$. 2. Так как газ идеальный, то $pV = \nu RT$ Тогда:
---	---

$$pdV + Vdp = \nu R dT \Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}$$

$$\text{Тогда } \frac{\alpha}{\nu R} (pdV + Vdp) = pdV$$

$$pdV + Vdp = \frac{\nu R}{\alpha} pdV$$

$$Vdp = \left(\frac{\nu R}{\alpha} - 1 \right) pdV$$

3. Пусть $-n = \frac{\nu R}{\alpha} - 1$ (заменяем все константы газа на одну)

$$\text{Тогда: } \frac{dp}{p} = -n \frac{dV}{V} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = -n \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln p = -n \ln V + \ln A,$$

где A – некая константа интегрирования

$$\ln p - \ln V^{-n} = \ln A$$

$$\ln \frac{p}{V^{-n}} = \ln A$$

$$pV^n = \text{const}$$

Ответ: $pV^n = \text{const}$

Задача 10.2. В цилиндре под поршнем находится кислород массой m при начальной температуре T_1 . Кислород сначала расширили адиабатически, увеличив его объем в n , а затем сжали изотермически до начального объема. Найти работу, совершенную газом.

Дано:
 M
 m
 γ
 T_1
 i

 $A - ?$

1. Т.к. работа – аддитивная величина, то:

$$A = A_{12} + A_{23}$$

2. Т.к. при адиабатическом процессе $\delta Q = 0 \Rightarrow$

$$\delta A_{12} = -dU_{12} = -\frac{i}{2} \nu R dT$$

Тогда:

$$A_{12} = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$$

3. Т.к. процесс адиабатический, то

Решение:

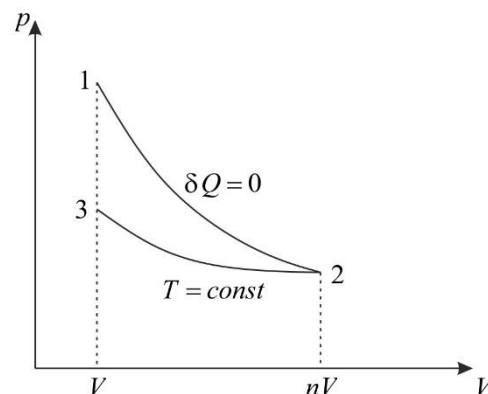


Рисунок 2.1.10.1 – Процессы

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V}{nV} \right)^{\gamma-1} = T_1 n^{1-\gamma}$$

Тогда:

$$A_{12} = -\frac{i}{2} \frac{m}{M} R [T_1 n^{1-\gamma} - T_1] = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT_1 [1 - n^{1-\gamma}]$$

4. Для второго процесса: $\delta A_{23} = p dV$, учитывая, что $pV = \nu RT$ получим:

$$\begin{aligned} \delta A_{23} &= \frac{\nu RT_2}{V} dV \Rightarrow A_{23} = \nu RT_2 \int_{nV}^V \frac{dV}{V} = \nu RT_2 \ln \frac{V}{nV} = \\ &= T_1 n^{1-\gamma} \nu R \ln \frac{1}{n} = -\frac{m}{M} RT_1 n^{1-\gamma} \ln n \end{aligned}$$

Тогда:

$$A = \frac{mRT_1}{M} \left[\frac{i}{2} (1 - n^{1-\gamma}) - n^{1-\gamma} \ln n \right]$$

Ответ: $A = \frac{mRT_1}{M} \left[\frac{i}{2} (1 - n^{1-\gamma}) - n^{1-\gamma} \ln n \right]$

Задачи

111. Из первого начала термодинамики получить уравнение политропического процесса. Из уравнения политропы получить уравнение изохоры, изобары, изотермы и адиабаты.

112. Получить выражение для работы при политропическом процессе. Рассмотреть случаи изохорического, изобарического, изотермического и адиабатического процессов.

113. (2.34)

114. (2.36)

115. (2.40)

116. (2.42)

117. (2.47)

118. (2.45)

119. (2.27)

120. (2.28)

121. (2.31)

122. (2.35)

123. Идеальный газ, состоящий из ν молей вещества, с показателем адиабаты γ , находившегося при температуре T_0 , изотермически сжали так, что его объем уменьшился в α раз. После изобарического расширения объем газа стал равен первоначальному. Определить количество теплоты Q , полученное газом.

124. Объем моля идеального газа с показателем адиабаты γ изменяют по закону $V = \alpha T^2$, где α – постоянная. Найти работу, совершенную газом в этом процессе, если его температура увеличилась на ΔT .

Таблица 2.1.10 – Рекомендуемые задачи по теме «Процессы в идеальном газе»

Аудиторно	111	112	113	114	115	116	117
Дома	118	119; 120		121	122	123; 124	

2.1.11.1. Применение первого начала (первого закона) термодинамики

Вопросы для повторения. Первое начало термодинамики (первый закон) в дифференциальной форме. Уравнение процессов изменения состояния идеального газа. Работа и молярная теплоёмкость идеального газа.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 11.1. Молярная теплоемкость идеального газа с показателем адиабаты γ в некотором процессе изменяется с температурой по закону $c_v = \alpha T^2$, где $\alpha = const$. Найти уравнение, связывающее параметры p и V в данном процессе.

Дано: γ $c_v = \alpha T^2$ $\alpha = const$ <hr style="width: 100%;"/> $p(V) - ?$	Решение: 1. Воспользуемся определением молярной теплоёмкости, первым началом термодинамики, соотношениями для работы расширения газа и изменения внутренней энергии идеального газа: $c_v = \alpha T^2 = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta A + dU}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{pdV}{dT} + \frac{\nu R}{\nu \gamma - 1} \frac{dT}{dT}$
--	--

Тогда:
$$\alpha T^2 = \frac{1}{\nu} \frac{pdV}{dT} + \frac{R}{\gamma - 1}$$

2. Так как газ идеальный, то $pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{\nu RT}{V}$

Тогда:

$$\begin{aligned} \nu \alpha T^2 - \frac{\nu R}{\gamma - 1} &= \frac{\nu RT}{V} \frac{dV}{dT} \\ \left(\frac{\alpha T}{R} - \frac{R}{(\gamma - 1)R} \frac{1}{T} \right) dT &= \frac{dV}{V} \\ \frac{\alpha T}{R} dT - \frac{1}{(\gamma - 1)T} dT &= \frac{dV}{V} \\ \frac{\alpha}{R} \int T dT - \frac{1}{(\gamma - 1)} \int \frac{dT}{T} &= \int \frac{dV}{V} \\ \frac{\alpha T^2}{2R} - \frac{1}{\gamma - 1} \ln T &= \ln V + \ln B \end{aligned}$$

где B – константа интегрирования

Тогда:

$$\frac{\alpha T^2}{2R} = \ln \left(T^{\frac{1}{\gamma - 1}} V B \right)$$

$$T^{\frac{1}{\gamma-1}}VB = e^{\frac{\alpha T^2}{2R}}$$

3. Из уравнения Клапейрона-Менделеева $T = \frac{pV}{\nu R}$

Тогда:

$$\left(\frac{pV}{\nu R}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V \cdot B = e^{\frac{\alpha p^2 V^2}{2R(\nu R)^2}} \Rightarrow pV^\gamma \cdot e^{\frac{\alpha p^2 V^2}{2R^3 \nu^2 (\gamma-1)}} = const$$

Ответ: $pV^\gamma \cdot e^{\frac{\alpha p^2 V^2}{2R^3 \nu^2 (\gamma-1)}} = const$

Задачи

125. (2.48)

126. (2.50)

127. (2.55a)

128. Идеальный одноатомный газ участвует в процессе, в ходе которого зависимость его объема от давления имеет вид: $V = \beta p^\alpha$, где α и β – постоянные. Найти молярную теплоемкость c_v газа в данном процессе.

129. Идеальный двухатомный газ участвует в политропическом процессе при температурах, когда колебательные степени свободы в молекулах не возбуждены. Как зависит давление газа p от температуры T в этом процессе, если молярная теплоемкость газа равна: а) $c_v = R$; б) $c_v = \frac{3}{2}R$; в) $c_v = -R$?

130. (2.556)

Таблица 2.1.11.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Применение первого начала (первого закона) термодинамики»

Аудиторно	125	126	127
Дома	128	129	130

2.1.11.2. Применение первого начала (первого закона) термодинамики

Вопросы для повторения. Первое начало (первый закон) термодинамики в дифференциальной форме. Уравнение процессов изменения состояния идеального газа. Работа и молярная теплоёмкость идеального газа.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 11.2. В процессе нагревания ν молей идеального газа его теплоемкость изменяется по закону: $c_v = c_{v,v} + \frac{\alpha}{T}$. Какое количество теплоты надо сообщить газу, чтобы увеличить его начальную температуру T_0 в n раз?

Дано:

$$c_v = c_{v,v} + \frac{\alpha}{T}$$

$$T_0$$

Решение:

1. Исходя из определения молярной теплоёмкости:

$$c_v = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = \nu c_v dT$$

$$\begin{array}{l} n \\ \nu \\ \hline Q - ? \end{array}$$

Тогда:

$$\delta Q = \nu \left[c_{\nu, \nu} + \frac{\alpha}{T} \right] dT$$

$$\begin{aligned} Q &= \nu c_{\nu, \nu} \int_{T_0}^{nT_0} dT + \alpha \nu \int_{T_0}^{nT_0} \frac{dT}{T} = \nu c_{\nu, \nu} T \Big|_{T_0}^{nT_0} + \alpha \nu \ln T \Big|_{T_0}^{nT_0} = \\ &= \nu c_{\nu, \nu} (nT_0 - T_0) + \alpha \nu \ln \frac{nT_0}{T_0} = \nu c_{\nu, \nu} T_0 (n - 1) + \alpha \nu \ln n \end{aligned}$$

Ответ: $Q = \nu c_{\nu, \nu} T_0 (n - 1) + \alpha \nu \ln n$

Задачи

131. (2.82)

132. (2.52)

133. (2.55В)

134. (2.56)

135. (2.84)

Таблица 2.1.11.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Применение первого начала (первого закона) термодинамики»

Аудиторно	131	132
Дома	133; 134; 135	

2.1.12. Циклические процессы

Вопросы для повторения. Равновесные и неравновесные процессы. Циклические процессы. Коэффициент полезного действия цикла. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 12.1. Тепловая машина с кислородом в качестве рабочего вещества совершает цикл Карно. При изотермическом расширении газа его объём увеличивается в $n = 2,00$ раза, а при последующем адиабатическом расширении совершается работа $A_{23} = 3,00$ кДж. Определить работу A , совершенную газом за цикл.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ n = 2,00 \\ A_{23} = 3,00 \text{ кДж} \\ \hline A - ? \end{array}$$

Решение:

1. Введём КПД цикла по определению:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \Rightarrow A = \eta Q_1$$

где Q_1 – теплота, полученная газом за цикл.

2. Т.к. нам дан цикл Карно, показанный на рисунке 2.1.12.1:

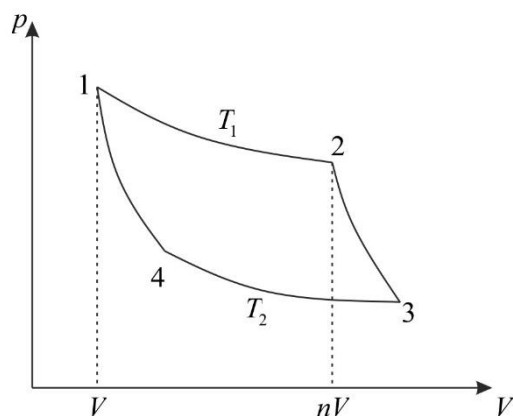


Рисунок 2.1.12.1 – Цикл Карно

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

где T_1 – температура газа при изотермическом расширении, T_2 – температура газа при изотермическом сжатии.

3. Газ получает теплоту на участке 1-2, данный участок – изотерма, тогда, исходя из первого начала термодинамики:

$$Q_1 = Q_{12} = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{nV}{V} = \nu RT_1 \ln n$$

4. Неизвестны ни химическое количество вещества, ни исходная температура. Используем дано. Т.к. процесс адиабатический, то:

$$A_{23} = -\nu c_{v,V} (T_2 - T_1)$$

Тогда:

$$A = \eta Q_1 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \nu RT_1 \ln n = \nu R (T_1 - T_2) \ln n$$

$$\text{Тогда, т.к. } A_{23} = -\nu c_{v,V} (T_2 - T_1) \Rightarrow \nu (T_1 - T_2) = \frac{A_{23}}{c_{v,V}}$$

$$\text{И т.к. газ – кислород } \Rightarrow c_{v,V} = \frac{5}{2} R$$

Получим:

$$A = R \cdot \frac{A_{23}}{c_{v,V}} \ln n = R \cdot \frac{2A_{23}}{5R} \ln n = \frac{2}{5} A_{23} \ln n$$

$$5. \quad A = \frac{2}{5} \cdot 3,00 \cdot 10^3 \cdot \ln 2,00 \approx 832 \text{ Дж}$$

Ответ: $A \approx 832 \text{ Дж}$

Задача 12.2. Обратимый цикл теплового двигателя состоит из изотермы, изобары и изохоры. Изотермический процесс происходит при максимальной

температуре цикла T_2 . Отношение максимального и минимального объемов в цикле n . Найти работу, совершаемую газом за цикл, и КПД двигателя. Рабочим веществом служат ν молей идеального одноатомного газа.

Дано:

T_2

n

ν

$A - ?$

$\eta - ?$

Решение:

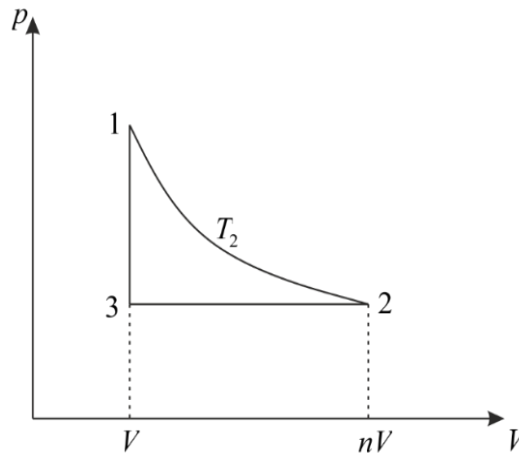


Рисунок 2.1.12.2 – Цикл

1. Т.к. работа – аддитивная величина, а при изохорическом процессе работа газа равна нулю ($A_{31} = 0$), то

$$A = A_{12} + A_{23}$$

где, A_{12} – работа газа при изотермическом расширении, тогда:

$$A_{12} = \nu RT_2 \ln \frac{nV}{V} = \nu RT_2 \ln n$$

2. A_{23} – работа газа при изобарическом сжатии, тогда:

$$A_{23} = p(V - nV) = -pV(n-1) = -\frac{pVn}{n}(n-1) = -\frac{\nu RT_2}{n}(n-1)$$

Тогда $A = \nu RT_2 \ln n - \nu RT_2 \frac{n-1}{n} = \nu RT_2 \left(\ln n - \frac{n-1}{n} \right)$

3. По определению введём КПД цикла:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

Тогда:

$$\begin{aligned}
Q_1 &= A + |Q_2| = A + |Q_{23}| = A + \left| p(V - nV) + \frac{3}{2} \nu R(T_3 - T_2) \right| = \\
&= A + pV(n-1) + \frac{3}{2} \nu RT_2 - \frac{3}{2} \nu RT_3 = \\
&= A + \frac{3}{2} \nu RT_2 + pV(n-1) - \frac{3}{2} pV = \\
&= A + \frac{3}{2} \nu RT_2 + pVn - \frac{5}{2} p \frac{Vn}{n} = \\
&= A + \frac{3}{2} \nu RT_2 + \nu RT_2 - \frac{5}{2n} \nu RT_2 = \\
&= A + \frac{5}{2} \nu RT_2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) = A + \frac{5}{2} \nu RT_2 \frac{n-1}{n}
\end{aligned}$$

Тогда:

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{A}{A + \frac{5(n-1)}{2n} \nu RT_2} = \frac{\nu RT_2 \left(\ln n - \frac{n-1}{n} \right)}{\nu RT_2 \left(\ln n - \frac{n-1}{n} \right) + \frac{5(n-1)}{2n} \nu RT_2} = \\
&= \frac{\ln n - \frac{n-1}{n}}{\ln n - \frac{n-1}{n} + \frac{5(n-1)}{2n}}
\end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } A = \nu RT_2 \left(\ln n - \frac{n-1}{n} \right); \quad \eta = \frac{\ln n - \frac{n-1}{n}}{\ln n - \frac{n-1}{n} + \frac{5(n-1)}{2n}}$$

Задачи

- | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 136. (2.122) | 137. (2.126) | 138. (2.128) | 139. (2.130) |
| 140. (2.131) | 141. (2.133) | 142. (2.124) | 143. (2.127) |
| 144. (2.129) | 145. (2.134) | 146. (2.132) | 147. (2.136) |

Таблица 2.1.12 – Рекомендуемые задачи по теме «Циклические процессы»

Аудиторно	136	137	138	139	140	141
Дома	142	143	144	145	146	147

2.1.13.1. Энтропия

Вопросы для повторения. Неравенство Клаузиуса. Энтропия. Энтропия идеального газа.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 13.1. Азот и водород, имеющие одинаковые массы и занимающие одинаковые объемы, изотермически расширяют, увеличив объем каждого газа в 3,0 раза. Для какого газа изменение энтропии будет больше и во сколько раз?

Дано:

$$M_1 = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_2 = 2,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$n = 3,0$$

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = ?$$

Тогда:

Решение:

1. Введём изменение энтропии газа через теплоту процесса, первое начало термодинамики, определение работы газа по расширению и определение изменения внутренней энергии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta A + dU}{T} = \frac{pdV}{T} + \frac{i}{2} \nu R \frac{dT}{T}$$

2. Т.к. газ – идеальный, то:

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

$$dS = \nu R \frac{dV}{V} + \frac{i}{2} \nu R \frac{dT}{T}$$

$$\int_0^{\Delta S} dS = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \frac{i}{2} \nu R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

При условии изотермического процесса и выражения для химического количества вещества ($\nu = \frac{m}{M}$), получаем:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{nV}{V} = \frac{m}{M_1} R \ln n$$

$$\Delta S_2 = \frac{m}{M_2} R \ln n$$

Тогда: $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{M_2}{M_1}$

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{2}{28} = \frac{1}{14}$$

Ответ: изменение энтропии для азота в 14 раз больше, чем для водорода.

Задачи

148. Получить выражение для энтропии идеального газа.

149. (2.135)

150. (2.140)

151. (2.138)

152. (2.144)

Таблица 2.1.13.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Энтропия»

Аудиторно	148	149	150
Дома	151		152

2.1.13.2. Энтропия

Вопросы для повторения. Неравенство Клаузиуса. Энтропия. Энтропия идеального газа.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 13.2. Один моль идеального одноатомного газа участвует в политропическом процессе $p = \alpha V^2$, где $\alpha = const$. В результате абсолютная температура газа увеличивается с $T_1 = 293K$ до $T_2 = 373K$. Найти приращение энтропии газа.

<p>Дано:</p> <p>$\nu = 1,0 \text{ моль}$</p> <p>$C = const$</p> <p>$p = \alpha V^2$</p> <p>$i = 3$</p> <p>$T_1 = 293 K$</p> <p>$T_2 = 373 K$</p> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black;"/> <p>$\Delta S - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Воспользуемся ранее выведенным соотношением для изменения энтропии идеального газа:</p> $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{i}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1}$ <p>2. При условии, что газ – идеальный и учитывая дано:</p> $pV = \nu RT$ $p = \alpha V^2$
---	---

Получим:

$$\alpha V^2 \cdot V = \nu RT \Rightarrow V = \left(\frac{\nu RT}{\alpha} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu R \ln \left(\frac{\nu R T_2}{\alpha} \cdot \frac{\alpha}{\nu R T_1} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{2} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} = \\ &= \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} \left[\frac{1}{3} + \frac{3}{2} \right] = \frac{11}{6} \nu R \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

$$3. \quad \Delta S = \frac{11}{6} \cdot 1,0 \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{373}{293} \approx 3,67 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Ответ: $\Delta S \approx 3,67 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

Задачи

153. (2.145)

154. (2.150)

155. (2.153)

156. (2.146)

157. (2.149)

158. (2.154)

Таблица 2.1.13.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Энтропия»

Аудиторно	153	154	155
Дома	156; 157		158

2.1.14. Изменение энтропии в необратимых процессах

Вопросы для повторения. Основное соотношение термодинамики. Статистический характер второго начала (второго закона) термодинамики. Изменение энтропии в необратимых процессах.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 14.1. Кусок меди массой m_{Cu} нагретый до температуры T_{Cu} и кусок железа массой m_{Fe} , нагретый до температуры T_{Fe} , помещают в адиабатическую жесткую оболочку и приводят в тепловой контакт друг с другом. Удельные теплоемкости меди и железа ($c_{p,Cu}$ и $c_{p,Fe}$) постоянны в данном диапазоне температур. Найти изменение энтропии системы в результате установления теплового равновесия, считая, что давление $p = const$.

<p>Дано:</p> <p>m_{Cu}</p> <p>T_{Cu}</p> <p>m_{Fe}</p> <p>T_{Fe}</p> <p>$c_{p,Cu}$</p> <p>$c_{p,Fe}$</p> <p>$p = const$</p> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 10px 0;"/> <p>$\Delta S - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Введём изменение энтропии через теплоту процесса, который, в свою очередь, является процессом нагревания вещества:</p> $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_p m dT}{T}$ <p>2. Т.к. энтропия – аддитивная величина, найдём изменение энтропии системы как сумму изменений энтропии частей:</p> $\Delta S = c_{p,Cu} m_{Cu} \int_{T_{Cu}}^{T_0} \frac{dT}{T} + c_{p,Fe} m_{Fe} \int_{T_{Fe}}^{T_0} \frac{dT}{T} =$ $= c_{p,Cu} m_{Cu} \ln \frac{T_0}{T_{Cu}} + c_{p,Fe} m_{Fe} \ln \frac{T_0}{T_{Fe}}$
---	--

где T_0 – температура теплового равновесия системы.

3. Температуру равновесия найдём через уравнение теплового баланса:

$$c_{p,Cu} m_{Cu} (T_0 - T_{Cu}) = c_{p,Fe} m_{Fe} (T_{Fe} - T_0) \Rightarrow T_0 = \frac{c_{p,Fe} m_{Fe} T_{Fe} + c_{p,Cu} m_{Cu} T_{Cu}}{c_{p,Cu} m_{Cu} + c_{p,Fe} m_{Fe}}$$

Ответ: $\Delta S = c_{p,Cu} m_{Cu} \ln \frac{T_0}{T_{Cu}} + c_{p,Fe} m_{Fe} \ln \frac{T_0}{T_{Fe}}$, где $T_0 = \frac{c_{p,Fe} m_{Fe} T_{Fe} + c_{p,Cu} m_{Cu} T_{Cu}}{c_{p,Cu} m_{Cu} + c_{p,Fe} m_{Fe}}$

Задача 14.2. Цилиндрический жёсткий теплоизолированный сосуд разделен невесомым поршнем, который может двигаться без трения, на две половины,

объемом V_0 каждая. Одна из них заполнена молекул идеального одноатомного газа при температуре T_1 , во второй – вакуум. Поршень отпускают, он разгоняется, и газ быстро заполняет весь объем цилиндра. Затем давление на поршень постепенно увеличивают, доводя объем газа до первоначального. Найдите изменение энтропии и внутренней энергии газа в обоих процессах.

Дано:

$$V_0$$

$$\nu = 1 \text{ моль}$$

$$T_1$$

$$\gamma$$

$$\Delta S - ?$$

$$\Delta U - ?$$

Решение:

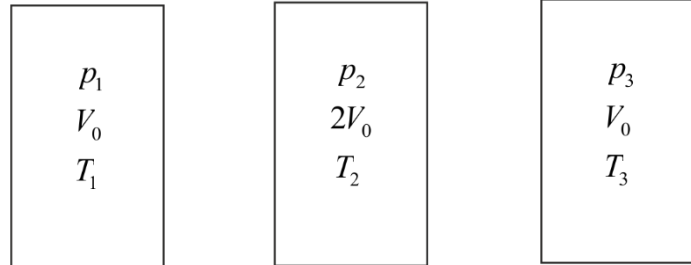


Рисунок 2.1.14.1 – Характеристики газа в разных состояниях

1. Т.к. энтропия – аддитивная величина, найдём изменение энтропии системы как сумму изменений энтропии частей

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

2. Первый процесс – необратимый адиабатический, а так как газ расширяется в вакуум, работа газа равна 0, тогда из:

$$\delta Q = \delta A + dU \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

Тогда:

$$\Delta S_1 = c_{v,V} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{2V_0}{V_0} = R \ln 2$$

3. Второй процесс также адиабатический, но уже обратимый, тогда:

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = 0$$

4. Таким образом:

$$\Delta S = R \ln 2$$

5. $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$, было выяснено выше, что $\Delta U_1 = 0$,

а $\Delta U_2 = c_{v,V} \Delta T = c_{v,V} (T_3 - T_1)$

6. Процесс 2–3 – адиабатический, тогда:

$$T_3 (V_0)^{\gamma-1} = T_1 (2V_0)^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_1 2^{\gamma-1}$$

Тогда: $\Delta U_2 = c_{v,V} (T_1 2^{\gamma-1} - T_1) = c_{v,V} T_1 (2^{\gamma-1} - 1)$

Тогда: $\Delta U = c_{v,V} T_1 (2^{\gamma-1} - 1)$

Ответ: $\Delta U = c_{v,V} T_1 (2^{\gamma-1} - 1)$; $\Delta S = R \ln 2$

Задачи

159. (2.152)	160. (2.156)	161. (2.158)	162. (2.165)
163. (2.168)	164. (2.169)	165. (2.155)	166. (2.159)
167. (2.164)	168. (2.170)		

Таблица 2.1.14 – Рекомендуемые задачи по теме «Изменение энтропии в необратимых процессах»

Аудиторно	159	160	161	162	163	164
Дома	165		166	167		168

2.1.15. Реальные газы

Вопросы для повторения. Потенциальная энергия взаимодействия молекул. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 15.1. В баллоне объемом $V = 8,00 \text{ л}$ находится кислород массой $m = 0,300 \text{ кг}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Какую часть объема сосуда составляет собственный объем молекул газа? Определить отношение дополнительного давления $p_{\text{дон}}$ к давлению газа на стенки сосуда. Постоянные Ван-дер-Ваальса

для кислорода: $a = 0,136 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$.

Дано:

$$V = 8,00 \text{ л}$$

$$m = 0,300 \text{ кг}$$

$$T = 300 \text{ К}$$

$$a = 0,136 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b = 3,17 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

$$M = 32,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$\frac{V_c}{V} - ?$$

$$\frac{p_{\text{дон}}}{p} - ?$$

Тогда:

Решение:

1. Дополнительное давление газа Ван-дер-Ваальса можно проанализировать из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p_{\text{дон}} = \frac{av^2}{V^2} = \frac{a}{V^2} \left(\frac{m}{M} \right)^2$$

2. Постоянная Ван-дер-Ваальса b учитывает объем, недоступный для свободного движения молекул. Её принимают равной учетверенному объему молекул одного моля газа, если в качестве модели молекулы принять слабо притягивающиеся упругие сферы, тогда:

$$V_c = \frac{1}{4}bv = \frac{1}{4}b \frac{m}{M}$$

Тогда:
$$\frac{V_c}{V} = \frac{mb}{4MV}$$

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{v} - b\right) = RT \Rightarrow p = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2} =$$

$$= \frac{mRT}{M\left(V - \frac{m}{M}b\right)} - \frac{am^2}{V^2M^2} = \frac{mRT}{MV - mb} - \frac{am^2}{(VM)^2}$$

Тогда:

$$\frac{p_{\text{дон}}}{p} = \frac{am^2}{M^2V^2\left(\frac{mRT}{MV - mb} - \frac{am^2}{(VM)^2}\right)}$$

$$\frac{V_c}{V} = \frac{0,300 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 32,0 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00 \cdot 10^{-3}} = 0,021$$

$$\frac{p_{\text{дон}}}{p} = \frac{0,136 \cdot 0,300^2}{(32,0 \cdot 10^{-3})^2 (8,00 \cdot 10^{-3})^2} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{\left(\frac{0,300 \cdot 8,31 \cdot 300}{32,0 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00 \cdot 10^{-3} - 0,300 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,136 \cdot 0,300^2}{(32,0 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00 \cdot 10^{-3})^2}\right)} \approx 0,066$$

Ответ: $\frac{V_c}{V} = 0,021$; $\frac{p_{\text{дон}}}{p} \approx 0,066$

Задача 15.2. Два баллона одинакового объема $V_0 = 2,00$ л соединены трубкой с краном. Стенки баллонов и трубки теплоизолированы. В первом объеме находится $\nu = 2,00$ моль азота при температуре $T = 300$ К. Азот подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянной $a = 0,135 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$.

Второй объем откачан до предельного вакуума. Определить изменение температуры азота после открытия крана.

Дано:

$$V_0 = 2,00 \text{ л}$$

$$\nu = 2,00 \text{ моль}$$

$$a = 0,135 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$i = 5$$

$$\Delta T - ?$$

Решение:

1. Так как система теплоизолирована $\delta Q = 0$; расширение в вакуум ($\delta A = 0$) $\Rightarrow dU = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$.

Тогда:

$$\begin{aligned}
\nu c_{v,v} T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_0} &= \nu c_{v,v} T_2 - \nu^2 \frac{a}{2V_0} \Rightarrow \\
\Rightarrow \nu c_{v,v} (T_2 - T_1) &= -\nu^2 \frac{a}{2V_0} \Rightarrow \\
\Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 &= -\nu \frac{a}{2V_0 c_{v,v}}
\end{aligned}$$

2. Из выведенного ранее:

$$c_{v,v} = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R,$$

Тогда: $\Delta T = -\nu \frac{2a}{2V_0 \cdot 5R} = -\nu \frac{a}{5V_0 R}$

$$\Delta T = -\frac{0,135 \cdot 2}{5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31} \approx -3,25 K$$

Ответ: $\Delta T \approx -3,25 K$

Задачи

169. Показать с помощью теоремы Карно, что для физически однородного вещества, состояние которого характеризуется параметрами T и V ,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

170. Воспользовавшись результатом предыдущей задачи, найти выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса.

171. Найти коэффициент изотермической сжимаемости α ван-дер-ваальсовского газа как функцию объёма V при температуре T . *Примечание:* по

определению $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

172. (2.22)

173. (2.58)

174. (2.23)

175. (2.24)

176. (2.57)

Таблица 2.1.15 – Рекомендуемые задачи по теме «Реальные газы»

Аудиторно	169	170	171	172	173
Дома				174; 175	176

2.1.16. Эффект Джоуля - Томсона

Вопросы для повторения. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Расширение реального газа в пустоту. Дифференциальный и интегральный эффекты Джоуля - Томсона. Температура инверсии.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 16.1. Показать, что в процессе Джоуля - Томсона энтропия увеличивается.

Решение

Так как энтропия является функцией состояния, для вычисления её изменения заменим реальный процесс Джоуля-Томсона адиабатическим, переводящим газ в то же конечное состояние.

Так как при дросселировании энтальпия газа не меняется, то:

$$dH(S, p) = TdS + Vdp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0,$$

а так как при дросселировании давление понижается, то энтропия возрастает.

Задача 16.2. Найти температуры инверсии T_i интегрального эффекта Джоуля - Томсона для разреженных водорода, кислорода и углекислого газа, считая, что эти газы подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса.

Дано:

$$a_1 = 0,3610 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b_1 = 4,280 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

$$a_2 = 0,0245 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b_2 = 2,670 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

$$a_3 = 0,1340 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b_3 = 3,220 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

$$T_{i_1} - ?$$

$$T_{i_2} - ?$$

$$T_{i_3} - ?$$

Решение:

1. Исходя из интегрального эффекта Джоуля-Томсона:

$$\Delta T = \frac{1}{C_{\mu p}} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

Т.к. по определению T_i – температура инверсии – начальная температура, при которой эффект Джоуля-Томсона равен 0, то для неё $\Delta T = 0$

2. При условии $V_1 \gg b$ получим:

$$0 = \frac{1}{C_{\mu p}} \left(\frac{RT_1 b}{V_1} - \frac{2a}{V_1} \right) \Rightarrow RT_1 b = 2a \Rightarrow T_1 = \frac{2a}{Rb}$$

Тогда:

$$T_{i_1} = \frac{2a_1}{Rb_1} = \frac{0,361 \cdot 2}{8,31 \cdot 4,28 \cdot 10^{-5}} = 2030 \text{ K}$$

$$T_{i_2} = \frac{2a_2}{Rb_2} = \frac{0,0245 \cdot 2}{8,31 \cdot 2,67 \cdot 10^{-5}} = 220,8 \text{ K}$$

$$T_{i_3} = \frac{2a_3}{Rb_3} = \frac{0,134 \cdot 2}{8,31 \cdot 3,22 \cdot 10^{-5}} = 1000 \text{ K}$$

Ответ: $T_{i_1} = 2030 \text{ K}$, $T_{i_2} = 220,8 \text{ K}$, $T_{i_3} = 1000 \text{ K}$

Задачи

177. Найти для ван-дер-ваальсовского газа: а) уравнение адиабаты в переменных T, V ; б) разность молярных теплоёмкостей $c_{v,p} - c_{v,v}$ как функцию T и V ;

178. Получить общее выражение для коэффициента дифференциального эффекта Джоуля – Томсона.

179. (2.62) **180.** (2.63)

181. Один моль ван-дер-ваальсовского газа, имеющего объём V_1 и T_1 , переведен в состояние с объёмом V_2 и температурой T_2 . Найти соответствующее приращение энтропии газа, считая его молярную теплоёмкость $c_{v,v}$ известной.

182. (2.61) **183.** (2.64) **184.** (2.65)

Таблица 2.1.16 – Рекомендуемые задачи по теме «Эффект Джоуля - Томсона»

Аудиторно	177	178	179	180
Дома	181		182	183; 184

2.1.17.1. Фазовые превращения

Вопросы для повторения. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Правило рычага.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 17.1. Насыщенный пар изотермически сжали в n раз по объему при постоянном давлении. Найти отношение жидкой фазы к парообразной, если удельные объемы насыщенного пара и жидкой фазы отличаются в k раз ($n < k$)?

Дано:

$$n = \frac{V_{0n}}{V}$$

$$k = \frac{V_{уд.n}}{V_{уд.ж}}$$

$$n < k$$

$$\frac{m_{ж}}{m_n} = ?$$

Решение:

1. Объем вещества в конечном состоянии $V = V_{ж} + V_n$

2. Так как изначально пар насыщен, то $V = \frac{V_{0n}}{n}$, где V_{0n}

– начальный объем вещества.

Тогда $V_{ж} + V_n = \frac{V_{0n}}{n}$

3. $V_{уд.n_0} = \frac{V_{0n}}{m_0}$, где m_0 – масса вещества изначально, тогда:

$$V_{уд.ж} = \frac{V_{ж}}{m_{ж}} \qquad V_{уд.n} = \frac{V_n}{m_n}$$

Тогда: $m_{ж} V_{уд.ж} + m_n V_{уд.n} = \frac{m_0 V_{уд.n}}{n}$

4. При условии, что $m_0 = m_n + m_{ж}$ – суммарная масса неизменна

$$n(m_{ж} V_{уд.ж} + m_n V_{уд.n}) = (m_{ж} + m_n) V_{уд.n}$$

Делим на m_n и на $V_{уд.ж}$

$$n \left(\frac{m_{жс}}{m_n} + \frac{V_{уд.н}}{V_{уд.ж}} \cdot 1 \right) = \left(\frac{m_{жс}}{m_n} + 1 \right) \frac{V_{уд.н}}{V_{уд.ж}}$$

Тогда:

$$n \left(\frac{m_{жс}}{m_n} + k \right) = \left(\frac{m_{жс}}{m_n} + 1 \right) k$$

$$n \frac{m_{жс}}{m_n} + nk = k \frac{m_{жс}}{m_n} + k$$

$$\frac{m_{жс}}{m_n} (n - k) = k - kn$$

$$\frac{m_{жс}}{m_n} = \frac{k(1-n)}{n-k} = k \frac{n-1}{k-n}$$

Ответ: $\frac{m_{жс}}{m_n} = k \frac{n-1}{k-n}$

Задачи

185. (2.198)

186. (2.200)

187. (2.201)

188. (2.199)

Таблица 2.1.17.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Фазовые представления»

Аудиторно	185	186	187
Дома	188		

2.1.17.2. Фазовые превращения

Вопросы для повторения. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Правило рычага.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 17.2. Температура кипения этилового спирта (C_2H_5OH) при нормальном давлении $p_0 = 1,00 \text{ атм}$ равна $t_0 = 78,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Определить давление насыщенных паров этилового спирта при температуре $t_1 = 79,4 \text{ }^\circ\text{C}$, считая их идеальным газом. Удельная теплота парообразования спирта при $t_0 = 78,4 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $L = 846 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

Дано:

$$p_0 = 1,00 \text{ атм}$$

$$t_0 = 78,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_1 = 79,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$L = 846 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Решение:

1. Так как $t_1 \approx t_0$, то используем уравнение Клапейрона-Клаузиуса для конечных приращений:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{L}{T(v_n - v_{жс})}$$

$$M = 46,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{где } \Delta p = p_{H_1} - p_0, \Delta T = t_1 - t_0, \nu_n, \nu_{жс} - \text{удельные объемы} \\ \text{насыщенного пара и жидкого спирта соответственно.} \end{array} \right.$$

$$p_{H_1} - ?$$

2. Так как пар – идеальный газ, то:

$$\nu_n = \frac{V_n}{m} = \frac{RT_0}{Mp_0}$$

3. При условии, что $\nu_n \gg \nu_{жс}$

Получим:

$$\frac{p_1 - p_0}{t_1 - t_0} = \frac{L}{T_0(\nu_n - \nu_{жс})} \approx \frac{L}{T_0\nu_n} = \frac{ML}{RT_0^2} p_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_1 = p_0 \left[1 + \frac{ML}{RT_0^2} (t_1 - t_0) \right] \approx 1,040 \text{ атм}$$

Ответ: $p_1 \approx 1,04 \text{ атм}$

Задачи

189. (2.204)

190. (2.205)

191. (2.208)

192. (2.203)

193. (2.207)

Таблица 2.1.17.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Фазовые представления»

Аудиторно	189	190	191
Дома	192		193

2.1.18. Критическое состояние вещества

Вопросы для повторения. Критическое состояние вещества. Критические параметры. Фазовые переходы жидкость – твёрдое тело, жидкость – пар, твёрдое тело – пар.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 18.1. Какой наибольший объем может занимать $m = 1,0 \text{ кг}$ воды в жидком состоянии? Критическая температура воды $T_{кр} = 647 \text{ K}$, критическое давление $p_{кр} = 21,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

<p>Дано:</p> <p>$m = 1,0 \text{ кг}$</p> <p>$T_{кр} = 647 \text{ K}$</p> <p>$p_{кр} = 21,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$</p> <p>$M = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$</p> <hr/> <p>$V_{кр} - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Общее уравнение для вещества в критическом состоянии:</p> $p_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} \nu RT_{кр}$ <p>2. Введём химическое количество вещества:</p> $\nu = \frac{m}{M}$ <p>Тогда: $V_{кр} = \frac{3mRT_{кр}}{8p_{кр}M}$</p>
--	---

$$V_{кр} = \frac{3 \cdot 1,8,31 \cdot 647}{8 \cdot 21,8 \cdot 10^6 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} = 5,1 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3) = 5,1 \text{ л}$$

Ответ: $V_{кр} = 5,1 \text{ л}$

Задача 18.2. Один моль углекислого газа находится в критическом состоянии. При изобарическом нагревании газа его объем увеличился в $n = 2$ раза. Определить изменение температуры газа, если его критическая температура $T_{кр} = 304 \text{ К}$.

<p>Дано:</p> <p>$\nu = 1,00 \text{ моль}$</p> <p>$\frac{V}{V_{кр}} = 2$</p> <p>$p = \text{const}$</p> <p>$T_{кр} = 304 \text{ К}$</p> <hr style="width: 100%;"/> <p>$\Delta T - ?$</p>		<p>Решение:</p> <p>1. Введём искомую величину: $\Delta T = T - T_{кр}$</p> <p>2. По приведенному уравнению для газа Ван-дер-Ваальса для моля вещества:</p> $\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau,$ <p>где $\pi = \frac{p}{p_{кр}}$, $\varphi = \frac{V}{V_{кр}}$, $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$</p>
---	--	---

3. Для нашей задачи: $\pi = 1$, $\varphi = 2$, $\tau = \frac{\Delta T + T_{кр}}{T_{кр}} = \frac{\Delta T}{T_{кр}} + 1$

Тогда:

$$\left(1 + \frac{3}{4}\right)\left(2 - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\left(1 + \frac{\Delta T}{T_{кр}}\right)$$

$$\frac{7}{4} \cdot \frac{5}{3} = \frac{8}{3}\left(1 + \frac{\Delta T}{T_{кр}}\right)$$

$$\Delta T = T_{кр} \left(\frac{7}{4} \cdot \frac{5}{8} - 1\right)$$

$$\Delta T = 304 \left(\frac{7}{4} \cdot \frac{5}{8} - 1\right) = 28,5 \text{ К}$$

Ответ: $\Delta T = 28,5 \text{ К}$

Задачи

194. (2.211)

195. (2.214)

196. (2.217)

197. (2.225)

198. (2.227)

199. (2.232)

200. (2.212)

201. (2.216)

202. (2.223)

203. (2.233)

Таблица 2.1.18 – Рекомендуемые задачи по теме «Критическое состояние вещества»

Аудиторно	194	195	196	197	198	199
Дома	200		201	202		203

2.1.19.1. Поверхностное натяжение

Вопросы для повторения. Поверхностное натяжение. Формула Лапласа. Условие равновесия на границе двух жидкостей и на границе жидкость – твёрдое тело. Капиллярные явления.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 19.1. На зеркальном потолке конденсируются пары воды. Оценить максимальный диаметр капель, которые могут находиться на потолке. Считать, что поверхность капель имеет вид полусферы. Коэффициент поверхностного натяжения воды $\sigma = 73 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$.

<p>Дано:</p> $\sigma = 73 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ $\rho = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ <hr style="width: 100%;"/> <p>$d - ?$</p>	<p>Решение:</p> <p>1. Давление в капле будет отличаться от атмосферного на величину лапласовского давления, равную</p> $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ <p>2. Так как капля – полусфера $\Rightarrow \Delta p = \sigma \frac{2}{R} = \frac{4\sigma}{d}$</p>
---	--

3. Максимальный диаметр капли достигается при условии равновесия: $mg = F$, где F – сила поверхностного натяжения.

Тогда:

$$F = \Delta p S = \frac{4\sigma}{d} \pi R^2 = \frac{4\sigma}{d} \pi \frac{d^2}{4} = \sigma \pi d,$$

где $S = \pi R^2$ – площадь основания полусферы.

4. Массу жидкости найдём из определения плотности:

$$m = \rho V = \rho \frac{\pi d^3}{6}$$

Тогда $\rho \frac{\pi d^3}{6} g = \pi \sigma d \Rightarrow d = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho g}}$

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{1000 \cdot 9,81}} \approx 6,7 \text{ мм}$$

Ответ: $d \approx 6,7 \text{ мм}$

Задачи

204. (2.171)

205. (2.176)

206. (2.180)

207. (2.183)

208. (2.173)

209. (2.179)

Таблица 2.1.19.1 – Рекомендуемые задачи по теме «Поверхностное натяжение»

Аудиторно	204	205	206	207
Дома	208		209	

2.1.19.2. Поверхностное натяжение

Вопросы для повторения. Поверхностное натяжение. Формула Лапласа. Условие равновесия на границе двух жидкостей и на границе жидкость – твёрдое тело. Капиллярные явления.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 19.2. Определить давление p в пузырьках воздуха, образующихся в воде на глубине $h = 3,0 м$, если радиус пузырьков $r = 3,5 мкм$, а атмосферное давление $p_0 = 1,0 \cdot 10^5 Па$. Коэффициент поверхностного натяжения воды

$$\sigma = 73 \frac{мН}{м}.$$

Дано:

$$h = 3,0 м$$

$$r = 3,5 мкм$$

$$p_0 = 1,0 \cdot 10^5 Па$$

$$\sigma = 73 \frac{мН}{м}$$

$$\rho = 1000 \frac{кг}{м^3}$$

$$p - ?$$

Решение:

Давление на газ создается внешним атмосферным давлением, гидростатическим давлением воды и избыточным давлением Лапласа:

$$p = p_0 + \rho gh + \sigma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right)$$

$$p = 1,0 \cdot 10^5 + 1000 \cdot 9,81 \cdot 3 + 73 \cdot 10^{-3} \frac{2}{3,5 \cdot 10^{-6}} \approx$$

$$\approx 1,7 \cdot 10^5 Па$$

Ответ: $p \approx 1,7 \cdot 10^5 Па$

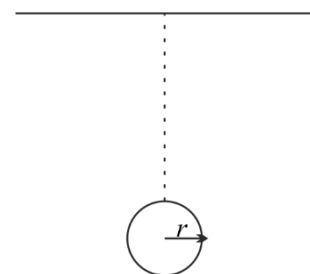


Рисунок 2.1.19.1 – Пузырек воздуха

Задачи

210. (2.188)

211. (2.195)

212. (2.196)

213. (2.187)

214. (2.194)

Таблица 2.1.19.2 – Рекомендуемые задачи по теме «Поверхностное натяжение»

Аудиторно	210	211	212
Дома	213	214	

2.1.20. Столкновения в газах

Вопросы для повторения. Частота столкновений молекул в газах. Поперечное сечение столкновений. Средняя длина свободного пробега молекул в газах.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 20.1. В сосуде находится смесь двух газов с молярными массами M_1 и M_2 . В единице объема смеси содержится n_1 молекул одного сорта и n_2 другого. Радиусы молекул r_1 и r_2 . Определить: а) частоту столкновений молекул сорта 1 с молекулами сорта 2; б) частоту столкновений молекулы сорта 2 с молекулами сорта 1; в) среднее значение полного числа соударений молекул одного газа с молекулами другого в единице объема за 1 с.

Дано: M_1 M_2 n_1 n_2 r_1 r_2 T	Решение: 1. Мысленно остановим все молекулы, кроме одной, за столкновением которой мы будем наблюдать. Рассмотрим среднюю скорость выбранной молекулы, относительно неподвижных остальных. $\langle v_{12} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{np}}}$ где $\frac{1}{m_{np}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ – единица на приведенную массу 2. Эффективный радиус столкновения: $d = r_1 + r_2$
$v_{12} - ?$ $v_{21} - ?$ $v_{12}^{полн} - ?$	

Тогда:

$$v_{12} = \pi d^2 n_2 \langle v_{12} \rangle = \pi d^2 n_2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} = (r_1 + r_2)^2 n_2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$$v_{21} = \pi d^2 n_1 \langle v_{12} \rangle = \pi d^2 n_1 \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} = (r_1 + r_2)^2 n_1 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$$v_{12}^{полн} = v_{12} n_1 = v_{21} n_2 = (r_1 + r_2)^2 n_1 n_2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

Ответ: $v_{12} = (r_1 + r_2)^2 n_2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$

$$v_{21} = (r_1 + r_2)^2 n_1 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$$v_{12}^{полн} = (r_1 + r_2)^2 n_1 n_2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

Задача 20.2. Пусть вероятность того, что молекула испытает столкновение в течение времени dt , равна αdt , где $\alpha = const$. Определить вероятность того, что молекула не испытает столкновений за время t , а также среднее время между столкновениями.

Дано: $P_c(dt) = \alpha dt$	Решение: 1. Вероятность НЕ испытать столкновение за время Δt : $P(dt) = 1 - P_c(dt) = 1 - \alpha dt$ Тогда вероятность НЕ испытать столкновение за время $t + dt$: $P(t + dt) = P(t)(1 - \alpha dt) = P(t) - P(t)\alpha dt$
<hr/> $P(t) - ?$ $\langle t \rangle - ?$	

Тогда:

$$P(t) = P(t + dt) - P(t) = -2P(t)dt \Rightarrow \int_0^t \frac{dP(t)}{P(t)} = -\int_0^t \alpha dt \Rightarrow \ln \frac{P(t)}{P(0)} = -\alpha(t - 0)$$

$$\Rightarrow P(t) = P(0)e^{-\alpha t}$$

2. $P(0)$ найдем из условия нормировки:

$$dP(t) = -\alpha P(0)e^{-\alpha t} dt$$

$$1 = \int_0^{+\infty} dP(t) = \int_0^{+\infty} -\alpha P(0)e^{-\alpha t} dt = \int_0^{+\infty} P(0)e^{-\alpha t} d(-\alpha t) =$$

$$P(0) \int_0^{+\infty} e^{-\alpha t} d(-\alpha t) = P(0) \Rightarrow P(0) = 1$$

Тогда $P(t) = e^{-\alpha t}$

$$3. \quad \langle t \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} te^{-\alpha t} dt}{\int_0^{+\infty} e^{-\alpha t} dt} = \frac{\frac{1}{\alpha^2} \int_0^{+\infty} (\alpha t) e^{-\alpha t} d(\alpha t)}{\frac{1}{\alpha} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha t} d(\alpha t)} = \frac{1}{\alpha}$$

Ответ: $P(t) = P(0)e^{-\alpha t}$; $\langle t \rangle = \frac{1}{\alpha}$

Задачи

- | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 215. (2.235) | 216. (2.237) | 217. (2.240) | 218. (2.243) |
| 219. (2.246) | 220. (2.248) | 221. (2.238) | 222. (2.239) |
| 223. (2.247) | 224. (2.249) | | |

Таблица 2.1.20 – Рекомендуемые задачи по теме «Столкновения в газах»

Аудиторно	215	216	217	218	219	220
Дома		221	222	223; 224		

2.1.21. Явления переноса в газах

Вопросы для повторения. Диффузия. Вязкость. Теплопроводность. Явление переноса в разреженных газах.

Примеры решения некоторых задач по теме.

Задача 21.1 Найти коэффициент вязкости азота при нормальных условиях, если при тех же условиях коэффициент диффузии азота равен $D = 1,42 \cdot 10^{-5} \frac{M^2}{c}$

Дано: $D = 1,42 \cdot 10^{-5} \frac{M^2}{c}$ <hr/> $\eta - ?$	Решение: 1. Вспомним все полученные коэффициенты переноса: $\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho$
---	--

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Тогда при делении, $\eta = D\rho$, где ρ – плотность газа при нормальных условиях

2. Исходя из условия идеального газа, $p = \frac{\rho}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$

Тогда: $\eta = D \frac{pM}{RT}$

Т.к. газ – азот, находящийся при нормальных условиях, тогда:

$$p = 1,00 \cdot 10^5; T = 273K; M = 28,0 \cdot 10^{-3} \frac{кг}{моль}$$

Тогда: $\eta = 1,42 \cdot 10^{-5} \frac{1,0 \cdot 10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 273} \approx 1,75 \cdot 10^{-5} Па \cdot c$

Ответ: $\eta \approx 1,75 \cdot 10^{-5} Па \cdot c$

Задача 21.2 Во сколько раз изменится коэффициент теплопроводности азота при повышении его температуры от $t_0 = 0,0 \text{ } ^\circ C$ до $t_1 = 50 \text{ } ^\circ C$ при нормальном давлении? Размеры сосуда, в котором находится газ, значительно превосходят длину свободного пробега молекул.

Дано: $t_0 = 0,0 \text{ } ^\circ C$ $t_1 = 50 \text{ } ^\circ C$ $p = 1,0 \cdot 10^5 Па$ <hr/> $\frac{\chi_1}{\chi_0} - ?$	Решение: 1. Вспомним выведенный коэффициент теплопроводности: $\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle C_v \rho$ 2. Из теории длина свободного пробега: $\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$
--	---

где d – диаметр молекулы (считаем независимым от T), n – концентрация молекул

3. Рассмотрим концентрацию, учитывая наличие давления:

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

4. Недостающую плотность получим из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p = \frac{\rho}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$$

5. Среднюю скорость поступательного движения молекул вспомним через распределение Максвелла:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\text{Тогда: } \chi = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2}} \frac{kT}{p} C_{\mu\nu} \frac{pM}{RT} \sim \sqrt{T}$$

$$\text{Тогда: } \frac{\chi_1}{\chi_0} = \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}$$

$$\frac{\chi_1}{\chi_0} = \sqrt{\frac{273+50}{273+0}} \approx 1,1$$

$$\text{Ответ: } \frac{\chi_1}{\chi_0} \approx 1,1$$

Задачи

225. (2.251)

226. (2.253)

227. (2.258)

228. (2.259)

229. (2.263)

230. (2.266)

231. (2.271)

232. (2.252)

233. (2.257)

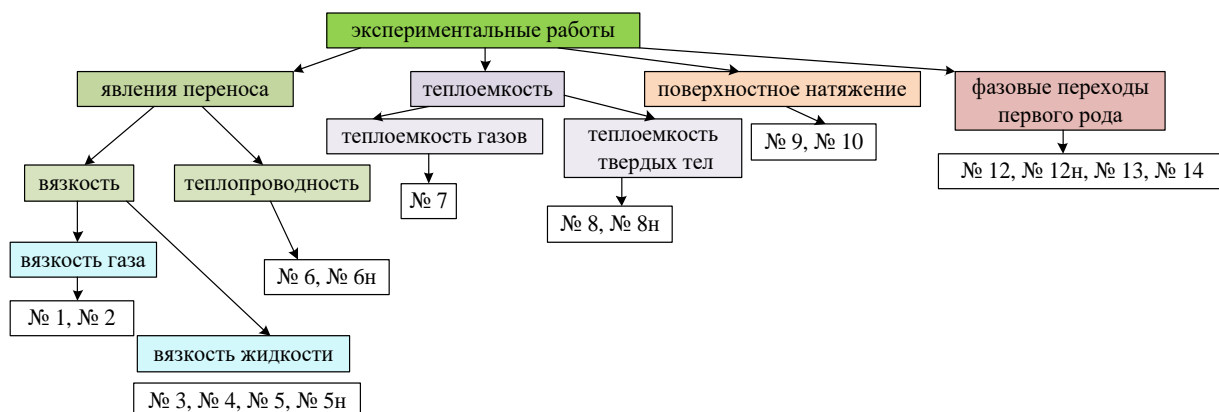
234. (2.262)

235. (2.269)

Таблица 2.1.21 – Рекомендуемые задачи по теме «Явление переноса в газах»

Аудиторно	225	226	227	228	229	230	231
Дома	232		233		234		235

2.2. Лабораторные работы



2.2.1. Лабораторная работа № 1 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВ»

Элементы теории

Столкновения молекул. При тепловом движении молекулы в газах сталкиваются друг с другом. Чтобы подсчитать среднюю частоту $\langle \nu \rangle$ столкновений одной молекулы, представим, что молекула – шар диаметром d , движущийся со средней скоростью теплового движения $\langle v \rangle$, а все остальные молекулы покоятся. За промежуток времени Δt молекула пройдет путь равный $\langle v \rangle \Delta t$ и столкнется со всеми теми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра радиусом d , как показано на рисунке 1.

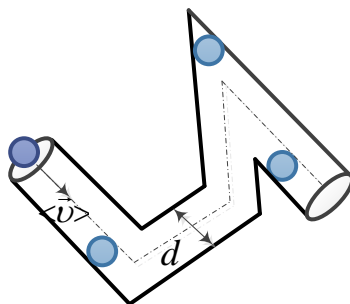


Рисунок 1 – К выводу уравнения средней длины свободного пробега

Число столкновений $\langle \nu \rangle$ за одну секунду равно числу молекул, центры которых находятся внутри цилиндра, деленному на Δt . Если концентрация молекул n , то, мысленно выпрямив цилиндр, найдем

$$\langle \nu \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (1)$$

Более точное число столкновений получим, если учтем движение всех молекул. Для этого надо заменить в (1) $\langle v \rangle$ на $\langle v_{\text{отн}} \rangle$. С помощью распределения Максвелла можно показать, что для однокомпонентных газов $\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$. Тогда соотношение (1) примет вид

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

Среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями называется *средней длиной свободного пробега молекул*:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (3)$$

Следовательно, средняя длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна их концентрации n и при постоянном ее значении (изохорический процесс) не зависит от температуры. Опыт, однако, показывает, что с повышением температуры величина $\langle l \rangle$ несколько возрастает. Объясняется это тем, что реальные молекулы не являются шарами определенного диаметра d . Они представляют собой сложные системы заряженных частиц – электронов и ядер. Между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания, поэтому естественно определить диаметр молекулы (*эффективный диаметр*) как наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул. Чем больше их относительная скорость, тем меньше это расстояние. Следовательно, необходимо говорить об эффективном диаметре молекул как усредненной характеристике взаимодействия. При повышении температуры увеличивается средняя скорость движения молекул и, значит, уменьшается эффективный диаметр.

Вязкость газов. Явления переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины. Причины явлений переноса – наличие пространственных неоднородностей температуры (теплопроводность), средней скорости движения частиц системы (вязкость), состава (диффузия); а также действие внешнего электрического поля (электропроводность). Перенос физической величины происходит за счёт теплового движения частиц в направлении, обратном её градиенту. В результате система приближается к состоянию равновесия.

Внутреннее трение (динамическая вязкость) – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Вязкость обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости.

Предположим, что газ течет с некоторой скоростью \vec{u} , т.е. все его молекулы обладают этой скоростью (помимо скорости теплового движения \vec{v}). Значит, каждая молекула имеет дополнительный импульс $m\vec{u}$, где m – масса молекулы.

Предположим, что скорость течения газа убывает в направлении оси X , перпендикулярной к \vec{u} , т.е. $\vec{u} = \vec{u}(x)$. Выберем перпендикулярную площадку S_{\perp} , как показано на рисунке 2. Вследствие теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, что приводит к выравниванию их скоростей течения. Этот процесс называется внутренним трением (вязкостью).

Основной закон вязкости – *закон Ньютона* (1687 год) – имеет вид

$$dp = -\eta \frac{du}{dx} S_{\perp} dt, \quad (4)$$

где dp – импульс, переносимый через площадку S_{\perp} за время dt ; du/dx – градиент скорости течения¹; S_{\perp} – проекция площади S на плоскость, перпендикулярную к направлению переноса импульса; η – вязкость.

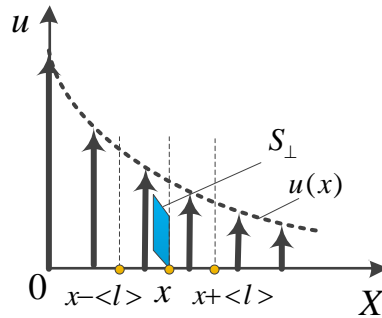


Рисунок 2 – Изменение скорости течения газа в направлении оси x

Рассмотрим слои газа, находящиеся на расстоянии $\langle l \rangle$ справа и слева от площадки S_{\perp} . Скорости этих слоев соответственно равны $u(x - \langle l \rangle)$ и $u(x + \langle l \rangle)$, где x – координата площадки S_{\perp} . Вследствие изотропности теплового движения молекул в одном направлении, например, в положительном направлении оси X , через единичную площадку в единицу времени проходит $\frac{1}{6}n\langle v \rangle$ молекул. Поэтому за промежуток времени dt через площадку S_{\perp} слева направо переносится импульс

$$dp_1 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle mu(x - \langle l \rangle)S_{\perp}dt, \quad (5)$$

а, справа налево –

$$dp_2 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle mu(x + \langle l \rangle)S_{\perp}dt. \quad (6)$$

Суммарный импульс, переносимый через площадку S_{\perp} за время dt ,

$$dp = dp_1 - dp_2 = \frac{1}{6}n\langle v \rangle m[u(x - \langle l \rangle) - u(x + \langle l \rangle)]S_{\perp}dt. \quad (7)$$

Так как $\langle l \rangle$ мало, то скорость каждого слоя можно разложить в ряд Тейлора и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$u(x \pm \langle l \rangle) = u(x) \pm \frac{du}{dx}\langle l \rangle. \quad (8)$$

Тогда

$$dp = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle m\langle l \rangle \frac{du}{dx}S_{\perp}dt. \quad (9)$$

Сравнив (4) и (9), найдем вязкость газа

$$\eta = \frac{1}{3}mn\langle v \rangle \langle l \rangle = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \langle l \rangle \quad (10)$$

¹ Градиент – это вектор, показывающий направление наиболее быстрого возрастания функции.

где ρ – плотность газа. Выражение (10) для динамической вязкости было получено Дж. Максвеллом в 1860 г.

Величина η зависит только от температуры T (от давления p она не зависит, так как $\rho \sim n \sim p$, а $\langle l \rangle \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{p}$). Если принять $d \approx \text{const}$, то $\eta \sim \langle v \rangle \sim \sqrt{T}$.

Задание: определить вязкость и молекулярные характеристики воздуха методом Пуазейля с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, заполненная дистиллированной водой, секундомер, барометр, термометр, мерный стакан, стакан.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Прибор представляет собой сосуд Мариотта, показанный на рисунке 3. Через его пробку вставлены капилляр 3 и трубка 2. Нижний конец капилляра расположен выше поверхности дистиллированной воды в сосуде, а часть трубки находится в воде. С трубкой жестко скреплена шкала 1, начало отсчета которой совпадает с нижним срезом трубки. Через кран 5 вода может выливаться в мерный стакан 6. Сосуд заполняется водой через отверстие 4, плотно закрываемое пробкой.

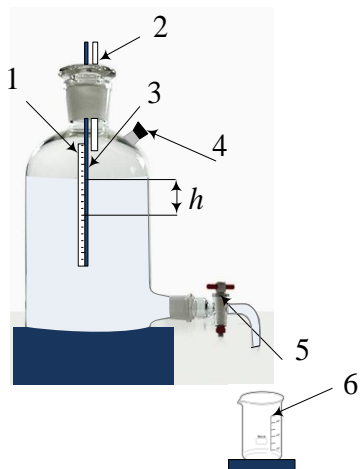


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки

Теория метода. При открытом кране 5 вода из сосуда вытекает, а воздух поступает в сосуд через капилляр. Скорость вытекания воды можно отрегулировать так, чтобы разность уровней h воды в трубке 2 и в сосуде оставалась постоянной. Это будет означать, что разность давлений воздуха вне сосуда и внутри его, а, следовательно, и на концах капилляра, остается постоянной и равной

$$\Delta p = p - p_1 = \rho_0 g h, \quad (11)$$

где p и p_1 – давление воздуха вне сосуда и внутри его; ρ_0 – плотность воды. Объем V воздуха, протекающего через капилляр за время t , можно определить по формуле Пуазейля:

$$V = \frac{\pi \Delta p r^4 t}{8 \eta l} = \frac{\pi \rho_0 g h r^4 t}{8 \eta l}, \quad (12)$$

где r – радиус капилляра; l – его длина.

Отсюда вязкость воздуха

$$\eta = B \frac{ht}{V}. \quad (13)$$

Здесь

$$B = \frac{\pi \rho_0 g r^4}{8l} \quad (14)$$

постоянная для данного прибора величина. Объем воздуха V в нашем приближении равен объему вытекшей из сосуда воды, который определяется с помощью мерного стакана.

Средняя скорость теплового движения молекул воздуха определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (15)$$

где T – абсолютная температура воздуха; M – его молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Средняя длина свободного пробега определяется из (10) с учетом уравнения состояния идеального газа

$$\langle l \rangle = \frac{3\eta RT}{pM \langle v \rangle}. \quad (16)$$

Эффективный диаметр молекул определяется из (3)

$$d = \sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2\pi} \langle l \rangle p}}. \quad (17)$$

Здесь учтено, что $p = nkT$ (k – постоянная Больцмана).

Порядок выполнения задания

1. С помощью термометра определить температуру T воздуха в лаборатории, а по барометру – давление p .

2. Используя табличные данные, соответствующие температурным условиям в лаборатории, по формуле (14) рассчитать постоянную прибора B . Параметры капилляра r и l указаны на установке.

3. Подставив стакан под кран 5, подобрать такой режим вытекания воды, чтобы расстояние h по шкале 1, показанной на рисунке 3, сохранялось постоянным. Измерить это расстояние.

4. Заменить стакан под краном на мерный стакан и одновременно включить секундомер.

5. Определить время t вытекания некоторого объема V воды. По формуле (13) рассчитать вязкость воздуха.

6. Оценить минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины η .

7. Провести ряд повторных наблюдений, определить $\langle t \rangle$ и $\langle V \rangle$.

8. По формуле (13) определить $\langle \eta \rangle$.

9. Исходя из формул (15) – (17) вычислить среднюю скорость $\langle v \rangle$ поступательного движения, среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ и эффективный диаметр d молекул.

10. Рассчитать минимальные относительные погрешности косвенных измерений величин $\langle v \rangle$, $\langle l \rangle$, d .

11. Рассчитать полные относительные погрешности косвенных измерений величин η , $\langle v \rangle$, $\langle l \rangle$, d .

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение динамической вязкости.
2. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса.
3. В каких единицах измеряется динамическая вязкость?
4. Чем обусловлена динамическая вязкость газов? Как зависит вязкость газов от температуры? Объясните эту зависимость с физической точки зрения.
5. Дайте определения следующих понятий: длины свободного пробега, эффективного диаметра молекул.
6. Чем объясняется зависимость эффективного диаметра молекул газа от температуры?
7. Как зависит средняя длина свободного пробега молекул газа от давления и температуры?
8. Для чего необходима трубка 2 в конструкции установки, схема которой показана на рисунке 3?
9. Выведите формулу средней длины свободного пробега молекул газа.
10. Выведите формулу динамической вязкости газа.

2.2.2. Лабораторная работа № 2 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ»

Элементы теории

Столкновения молекул. При тепловом движении молекулы в газах сталкиваются друг с другом. Чтобы подсчитать среднюю частоту $\langle \nu \rangle$ столкновений одной молекулы, представим, что молекула – шар диаметром d , движущийся со средней скоростью теплового движения $\langle v \rangle$, а все остальные молекулы покоятся. За промежуток времени Δt молекула пройдет путь, равный $\langle v \rangle \Delta t$, и столкнется со всеми теми молекулами, центры которых лежат внутри ломаного цилиндра радиусом d , как показано на рисунке 1.

Число столкновений $\langle \nu \rangle$ за одну секунду равно числу молекул, центры которых находятся внутри цилиндра, деленному на Δt . Если концентрация молекул n , то, мысленно выпрямив цилиндр, найдем

$$\langle \nu \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (1)$$

Более точное число столкновений получим, если учтем движение всех молекул. Для этого надо заменить в (1) $\langle v \rangle$ на $\langle v_{отн} \rangle$. С помощью распределения Максвелла можно показать, что для однокомпонентных газов $\langle v_{отн} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$. Тогда соотношение (1) примет вид

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

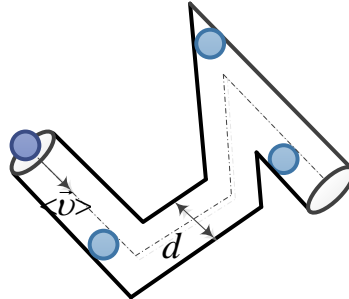


Рисунок 1 – К выводу уравнения средней длины свободного пробега

Среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями называется *средней длиной свободного пробега молекул*:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (3)$$

Следовательно, средняя длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна их концентрации n и при постоянном ее значении (изохорический процесс) не зависит от температуры. Опыт, однако, показывает, что с повышением температуры величина $\langle l \rangle$ несколько возрастает. Объясняется это тем, что реальные молекулы не являются шарами определенного диаметра d . Они представляют собой сложные системы заряженных частиц – электронов и ядер. Между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания, поэтому естественно определить диаметр молекулы (*эффективный диаметр*) как наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул. Чем больше их относительная скорость, тем меньше это расстояние. Следовательно, необходимо говорить об эффективном диаметре молекул как усредненной характеристике взаимодействия. При повышении температуры увеличивается средняя скорость движения молекул и, значит, уменьшается эффективный диаметр.

Вязкость газов. Явления переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины. Причины явлений переноса – наличие пространственных неоднородностей температуры (теплопроводность), средней скорости движения частиц системы (вязкость), состава (диффузия); а также действие внешнего электрического поля (электропроводность). Перенос физической величины происходит за счёт теплового движения частиц в направлении, обратном её градиенту. В результате система приближается к состоянию равновесия.

Внутреннее трение (динамическая вязкость) – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Вязкость обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости.

Предположим, что газ течет с некоторой скоростью \vec{u} , т.е. все его молекулы обладают этой скоростью (помимо скорости теплового движения \vec{v}). Значит, каждая молекула имеет дополнительный импульс $m\vec{u}$, где m – масса молекулы.

Предположим, что скорость течения газа убывает в направлении оси X , перпендикулярной к \vec{u} , т.е. $\vec{u} = \vec{u}(x)$. Выберем площадку S_{\perp} , как показано на рисунке 2. Вследствие теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, что приводит к выравниванию их скоростей течения. Этот процесс называется внутренним трением (вязкостью).

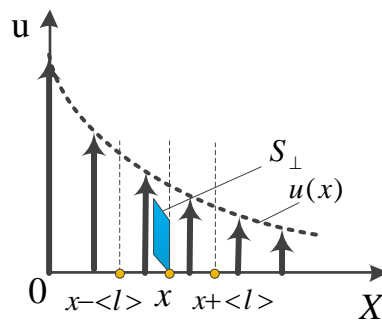


Рисунок 2 – Изменение скорости течения газа в направлении оси X

Основной закон вязкости – закон Ньютона (1687 год) – имеет вид

$$dp = -\eta \frac{du}{dx} S_{\perp} dt, \quad (4)$$

где dp – импульс, переносимый через площадку S_{\perp} за время dt ; du/dx – градиент скорости течения²; S_{\perp} – проекция площади S на плоскость, перпендикулярную к направлению переноса импульса; η – вязкость.

Рассмотрим слои газа, находящиеся на расстоянии $\langle l \rangle$ справа и слева от площадки S_{\perp} . Скорости этих слоев соответственно равны $u(x - \langle l \rangle)$ и $u(x + \langle l \rangle)$, где x – координата площадки S_{\perp} . Вследствие изотропности теплового движения молекул, в одном направлении, например, в положительном направлении оси X , через единичную площадку в единицу времени проходит $\frac{1}{6} n \langle v \rangle$ молекул. Поэтому за промежуток времени dt через площадку S_{\perp} слева направо переносится импульс

$$dp_1 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m u(x - \langle l \rangle) S_{\perp} dt, \quad (5)$$

² Градиент – это вектор, показывающий направление наиболее быстрого возрастания функции.

а справа налево –

$$dp_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m u(x + \langle l \rangle) S_{\perp} dt . \quad (6)$$

Суммарный импульс, переносимый через площадку S_{\perp} за время dt ,

$$dp = dp_1 - dp_2 = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m [u(x - \langle l \rangle) - u(x + \langle l \rangle)] S_{\perp} dt . \quad (7)$$

Так как $\langle l \rangle$ мало, то скорость каждого слоя можно разложить в ряд Тейлора и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$u(x \pm \langle l \rangle) = u(x) \pm \frac{du}{dx} \langle l \rangle . \quad (8)$$

Тогда

$$dp = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m \langle l \rangle \frac{du}{dx} S_{\perp} dt . \quad (9)$$

Сравнив (4) и (9), найдем вязкость газа

$$\eta = \frac{1}{3} m n \langle v \rangle \langle l \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (10)$$

где ρ – плотность газа. Выражение (10) для динамической вязкости было получено Дж. Максвеллом в 1860 г.

Величина η зависит только от температуры T (от давления p она не зависит, так как $\rho \sim n \sim p$, а $\langle l \rangle \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{p}$). Если принять $d \approx \text{const}$, то $\eta \sim \langle v \rangle \sim \sqrt{T}$.

Задание: определить вязкость и молекулярные характеристики воздуха методом Пуазейля с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, заполненная дистиллированной водой, секундомер, барометр, термометр, емкость для воды, электронные весы.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 3.

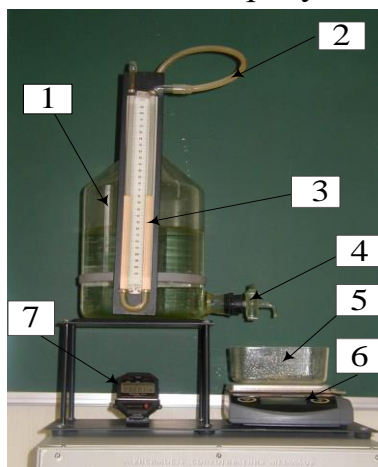


Рисунок 3 – Установка для проведения эксперимента

Прибор представляет собой сосуд Мариотта 1, через пробку в верхней части которого вставлен капилляр, соединенный с трубкой 2. Нижний конец капилляра расположен выше поверхности воды в сосуде. С другой стороны трубки 2 герметично присоединено одно колено манометра 3. Через кран 4 вода может выливаться в емкость для воды 5. Емкость для воды заполняется дистиллированной водой, объем которой определяется предварительно (одинаковый для всех опытов). С помощью электронных весов 6 измеряется масса дистиллированной воды, вытекшей в емкость за промежуток времени, зафиксированный секундомером 7, и по этой массе рассчитывается объем.

Теория метода. При открытом кране 4 вода из сосуда вытекает, а воздух поступает в сосуд 1 через капилляр. Скорость вытекания воды можно отрегулировать так, чтобы разность уровней h воды в манометре 3 оставалась постоянной. Это будет означать, что разность давлений воздуха вне сосуда и внутри его, а, следовательно, и на концах капилляра, остается постоянной и равной

$$\Delta p = p - p_1 = \rho_0 g h, \quad (11)$$

где p и p_1 – давление воздуха вне сосуда и внутри его; ρ_0 – плотность воды. Объем V воздуха, протекающего через капилляр за время t , можно определить по формуле Пуазейля:

$$V = \frac{\pi \Delta p r^4 t}{8 \eta l} = \frac{\pi \rho_0 g h r^4 t}{8 \eta l}, \quad (12)$$

где r – радиус капилляра; l – его длина.

Отсюда вязкость воздуха

$$\eta = B \frac{h t}{V}. \quad (13)$$

Здесь

$$B = \frac{\pi \rho_0 g r^4}{8 l} \quad (14)$$

постоянная для данного прибора величина. Объем воздуха V в нашем приближении равен объему вытекшей из сосуда воды. Его можно рассчитать, используя значение массы этой воды. Масса вытекшей воды измеряется с помощью электронных весов.

Средняя скорость теплового движения молекул воздуха определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (15)$$

где T – абсолютная температура воздуха; M – его молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Средняя длина свободного пробега определяется из (10) с учетом уравнения состояния идеального газа

$$\langle l \rangle = \frac{3 \eta R T}{p M \langle v \rangle}. \quad (16)$$

Эффективный диаметр молекул определяется из (3)

$$d = \sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2\pi} \langle l \rangle p}}. \quad (17)$$

Здесь учтено, что $p = nkT$ (k – постоянная Больцмана).

Порядок выполнения задания

1. С помощью термометра определить температуру T воздуха в лаборатории, а по барометру – давление p .
 2. Используя табличные данные, соответствующие температурным условиям в лаборатории, по формуле (14) рассчитайте постоянную прибора B . Параметры капилляра r и l указаны на установке.
 3. Настройте электронные весы³.
 4. Откройте кран и установите постоянный режим вытекания воды, который определяется постоянством давления на манометре. Запишите разность уровней (h) воды в манометре.
 5. Определите время t вытекания определенной массы m воды (0,05 – 0,10 кг).
 6. По формуле (13) рассчитайте вязкость воздуха.
 7. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины η .
 8. Проведите ряд повторных измерений, определить $\langle t \rangle$, $\langle h \rangle$ и $\langle m \rangle$.
 9. По формуле (13) определите $\langle \eta \rangle$, предварительно рассчитав средний объем вытекшей воды.
 10. Исходя из формул (15) – (17) вычислите среднюю скорость $\langle v \rangle$ поступательного движения, среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ и эффективный диаметр d молекул.
 11. Рассчитайте минимальные относительные погрешности косвенных измерений величин $\langle v \rangle$, $\langle l \rangle$, d .
 12. Рассчитайте полные относительные погрешности косвенных измерений величин η , $\langle v \rangle$, $\langle l \rangle$, d .
- На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.***

Взвешивание. Выберите необходимую единицу измерения путем мгновенного нажатия (т.е. без удержания) клавиши Mode Off.

Если необходимо сбросить показания дисплея на ноль, нажмите на мгновение клавишу Rezero On.

Положите предмет, подлежащий взвешиванию, на чашу весов и прочитайте значение массы на дисплее после появления индикатора стабильности показаний.

Учтите массу тары. Поставьте пустую тару на грузоподъемную платформу весов, нажмите на Rezero On и сбросьте показания на ноль.

³ См. пункт **взвешивание.**

По мере того, как на платформу будет добавляться взвешиваемый груз, на дисплее будет отражаться его масса.

Установленное значение массы тары будет сохраняться до тех пор, пока не будет нажата клавиша Rezero On.

Контрольные вопросы

1. Какие явления относятся к явлениям переноса?
2. Дайте определение динамической вязкости.
3. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса.
4. Объясните знак «минус» в законе Ньютона для вязкости.
5. Схематически изобразите зависимость вязкости газа от температуры.
6. Дайте определения следующих понятий: свободной длины свободного пробега, эффективного диаметра молекул.
7. Схематически изобразите зависимость вязкости газа от концентрации его молекул.
8. Выведите формулу средней длины свободного пробега молекул газа.
9. Выведите формулу расчета эффективного диаметра молекул.
10. Выведите формулу динамической вязкости газа.

2.2.3. Лабораторная работа № 3 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ СТОКСА»

Элементы теории

Общие сведения. Для жидкостей характерна достаточно плотная упаковка молекул (об этом свидетельствует их малая сжимаемость). Поэтому каждая молекула, постоянно сталкиваясь с соседними молекулами, в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Время от времени молекула, получив от соседней молекулы достаточную энергию, скачком переходит в новое положение равновесия. Дальность этого скачка δ примерно равна размеру молекул (10^{-10} м). Среднее время $\langle \tau \rangle$, в течение которого молекула колеблется около данного положения равновесия, называется *временем оседлой жизни молекулы*. Расчеты показывают, что

$$\langle \tau \rangle = \langle \tau_0 \rangle \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad (1)$$

где $\langle \tau_0 \rangle$ – средний период колебаний молекулы; ΔE – минимальная энергия, которую нужно сообщить молекуле жидкости, чтобы она могла перейти из одного положения равновесия в другое ($\Delta E \sim 10^{-20}$ Дж); k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура жидкости. Для воды при комнатной температуре $\langle \tau_0 \rangle \sim 10^{-13}$ с, а $\langle \tau \rangle \sim 10^{-11}$ с. С повышением температуры подвижность молекул возрастает, время оседлой жизни уменьшается.

Вязкость. *Внутреннее трение (вязкость)* – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. *Вязкость* – одно из явлений переноса – обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости. *Явления*

переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины.

Рассмотрим ламинарный поток жидкости в направлении оси Y . Слои жидкости, как показано на рисунке 1, движутся с разными скоростями. Скорости двух слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии dx , отличаются на dv . Величина $\frac{dv}{dx}\vec{n}$ – градиент скорости⁴, здесь \vec{n} – единичный вектор в направлении максимального возрастания скорости (в нашем случае в отрицательном направлении оси X).

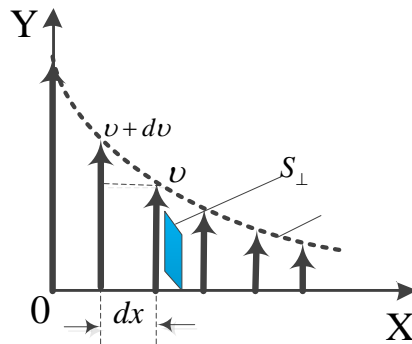


Рисунок 1 – Профиль скоростей жидкости в ламинарном потоке

Ньютон установил, что модуль силы внутреннего трения между слоями прямо пропорционален площади их соприкосновения и модулю градиента скорости:

$$|\vec{F}| = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S_{\perp}, \quad (2)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью жидкости; площадка S_{\perp} ориентирована перпендикулярно к градиенту скорости.

Между слоями жидкости будет происходить передача импульса. По второму закону Ньютона

$$d\vec{p} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n} S_{\perp} dt, \quad (3)$$

где $d\vec{p}$ – величина импульса, переносимого за время dt от слоя к слою через поверхность S_{\perp} , перпендикулярную к направлению переноса импульса. Знак минус указывает, что импульс переносится от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью (в нашем случае вдоль оси X).

Импульс, переносимый через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к переносимому потоку импульса за единицу времени, называется *плотностью потока импульса* \vec{L}_p :

$$\vec{L}_p = \frac{d\vec{p}}{S_{\perp} dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n}. \quad (4)$$

⁴ Градиент – это вектор, показывающий направление наиболее быстрого возрастания функции.

Соотношения (2) – (4) являются различными формами записи основного закона вязкости – закона Ньютона. *Физический смысл вязкости* η можно определить из любого соотношения. Например, из (4) следует, что вязкость η определяется плотностью потока импульса при градиенте скорости, равном единице.

Вязкость жидкости зависит от ее химического состава, примесей и температуры.

С повышением температуры T вязкость жидкости уменьшается по экспоненциальному закону.

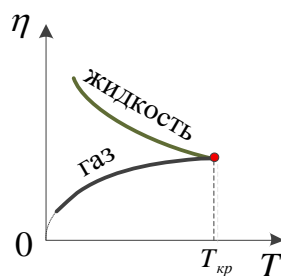


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от температуры

Вязкость газов (паров), в отличие от жидкостей, с повышением температуры медленно увеличивается ($\sim \sqrt{T}$), и при критической температуре $T_{кр}$, как показано на рисунке 2, вязкости жидкости и ее пара сравниваются. Разный характер температурной зависимости вязкости жидкостей и газов указывает на различие механизмов внутреннего трения в них. В газах перенос импульса осуществляется при переходе молекул из слоя в слой благодаря тепловому движению. В жидкостях большую часть времени молекулы колеблются около положения равновесия, скачкообразные переходы редки. Так как молекулы жидкости находятся близко друг к другу, силы молекулярного взаимодействия между ними значительны. Поэтому одни слои жидкости увлекают (тормозят) соседние слои в основном за счет сил притяжения. Перенос импульса вследствие скачкообразных переходов молекул не играет решающей роли. С повышением температуры расстояния между молекулами увеличиваются, а силы притяжения уменьшаются и, как следствие, уменьшается вязкость.

Величина

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

называется *кинематической вязкостью*.

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Существует несколько методов определения вязкости: метод Стокса, основанный на измерении скорости падения шарика в исследуемой жидкости; метод Пуазейля, в основе которого лежит измерение объема жидкости (газа), протекающей через капиллярную трубку; метод затухающих колебаний тела, подвешенного на упругой нити в исследуемой среде, и др.

Задание: определить вязкость масла с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, секундомер, весы, штангенциркуль, линейка, 2 стакана (один для капель дистиллированной воды, второй – для слива воды с маслом с цилиндрической трубки). Второй стакан используется по мере необходимости, воду с маслом из данного стакана в воронку 1 – не заливать!

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки показана на рисунке 3. В стеклянной трубке 3 находится исследуемая жидкость – жидкое масло. Капельная воронка 1 может быть установлена над трубкой или над стаканом и заполнена дистиллированной водой. Регулировкой зажима 2 можно подобрать нужную частоту падения капель воды (1 капля в секунду). Нижний зажим на цилиндрической трубке необходим для регулировки уровня масла (используется по необходимости).

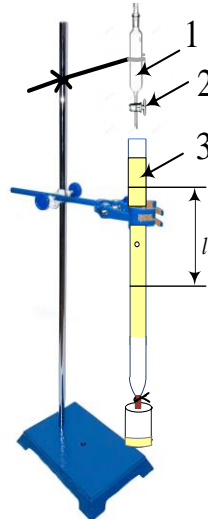


Рисунок 3 – Схема установки

Теория метода. Стокс экспериментально установил, что сила внутреннего трения, действующая на недеформированный шарик радиусом r , движущийся со скоростью v в жидкости, определяется по формуле

$$F = 6\pi\eta r v. \quad (6)$$

Для капель жидкости, движущихся в однородной жидкой среде, формула (6) имеет вид:

$$F = 4\pi\eta r v. \quad (7)$$

Пусть плотность материала шарика ρ , а плотность исследуемой жидкости $\rho_0 < \rho$. Тогда на шарик, погруженный в жидкость, действует результирующая сила, равная

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g. \quad (8)$$

Если шарик отпустить, то под действием силы F_1 он начинает падать. Его скорость сначала возрастает и, следовательно, возрастает сила внутреннего трения. Затем наступает такой момент, когда суммарная сила, действующая на шарик, станет равна нулю. После этого шарик падает с некоторой постоянной (установившейся) скоростью v . Следовательно, при равномерном падении

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g - 4 \pi \eta r v = 0, \quad (9)$$

отсюда скорость

$$v = \frac{1}{3} g r^2 \frac{\rho - \rho_0}{\eta}. \quad (10)$$

Соотношение (10), строго говоря, справедливо лишь тогда, когда шарик (капля жидкости) падает в безграничной среде. Если шарик падает вдоль оси трубки радиусом R , в формуле (10) необходимо ввести поправку, учитывающую наличие стенок трубки. У стенок исследуемая жидкость покоится, а пограничный слой жидкости около шарика движется вместе с ним. Это приводит к увеличению градиента скорости, и, следовательно, скорость равномерного падения шарика в трубке будет меньше, чем в безграничной среде. Учет этого обстоятельства приводит к следующему выражению:

$$v = \frac{1}{3} g r^2 \frac{\rho - \rho_0}{\eta (1 + 2,4 \frac{r}{R})}. \quad (11)$$

Тогда вязкость

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{g r^2 (\rho - \rho_0) t}{(1 + 2,4 \frac{r}{R}) l}, \quad (12)$$

где $l = vt$ – расстояние, проходимое каплей за время t .

Порядок выполнения задания

1. Определите путем взвешивания массу пустого стакана (m_1). Запишите все гири и разновесы, использованные для измерения массы m_1 .
2. Установите необходимую скорость падения капель воды в данный стакан, предварительно отвернув воронку 1 в сторону.
3. Накапайте в стакан 50 – 100 (n) капель.
4. Определите путем взвешивания массу стакана с водой (m_2). Запишите все гири и разновесы, использованные для измерения массы m_2 .
5. Найдите массу воды: $m_0 = m_2 - m_1$.
6. Рассчитайте радиус капли по формуле $r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m_0}{\pi \rho n}}$.
7. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины r .
8. Установите воронку 1 над трубкой 3 так, чтобы капли двигались вдоль оси трубки.
9. Определите расстояние l между метками на трубке и время t прохождения каплей этого расстояния.
10. Измерьте штангенциркулем внутренний диаметр трубки 3. Рассчитайте внутренний радиус трубки 3.
11. Измерьте время падения капли воды между метками в масле.

12. Используя формулу (12), получите формулу расчета минимальной относительной погрешности косвенных измерений величины η и рассчитайте эту погрешность.

13. Проведите ряд повторных наблюдений и определите среднее значение времени $\langle t \rangle$ прохождения капель расстояния l .

14. По формуле (12) рассчитайте среднее значение вязкости масла $\langle \eta \rangle$.

15. Оцените полную относительную погрешность ε косвенных измерений вязкости жидкого масла η .

16. Проанализируйте, какой вид масла был использован в данной работе.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение динамической вязкости.
2. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса.
3. Чем обусловлена вязкость жидкости?
4. От чего зависит вязкость жидкости?
5. Перечислите все силы, действующие на движущуюся каплю в масле. Какой закон Ньютона выполняется при движении капли воды между метками в стеклянной трубке 3?
6. Выведите формулу определения вязкости методом Стокса.
7. Объясните поправки в формуле (12) вязкости, полученной методом Стокса.
8. Укажите границы применимости метода Стокса.
9. Почему капля воды должна попадать в масло строго по оси симметрии цилиндрической трубки с маслом?
10. Объясните характер движения капли от момента отрыва ее от капилляра воронки до момента полного прохождения слоя масла.

2.2.4. Лабораторная работа № 4 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ПУАЗЕЙЛЯ»

Элементы теории

Общие сведения. Для жидкостей характерна достаточно плотная упаковка молекул (об этом свидетельствует их малая сжимаемость). Поэтому каждая молекула, постоянно сталкиваясь с соседними молекулами, в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Время от времени молекула, получив от соседней молекулы достаточную энергию, скачком переходит в новое положение равновесия. Дальность этого скачка δ примерно равна размеру молекул (10^{-10} м). Среднее время $\langle \tau \rangle$, в течение которого молекула колеблется около данного положения равновесия, называется *временем оседлой жизни молекулы*. Расчеты показывают, что

$$\langle \tau \rangle = \langle \tau_0 \rangle \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad (1)$$

где $\langle \tau_0 \rangle$ – средний период колебаний молекулы; ΔE – минимальная энергия, которую нужно сообщить молекуле жидкости, чтобы она могла перейти из одного положения равновесия в другое ($\Delta E \sim 10^{-20}$ Дж); k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура жидкости. Для воды при комнатной температуре $\langle \tau_0 \rangle \sim 10^{-13}$ с, а $\langle \tau \rangle \sim 10^{-11}$ с. С повышением температуры подвижность молекул возрастает, время оседлой жизни уменьшается.

Вязкость. *Внутреннее трение (вязкость)* – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. *Вязкость* – одно из явлений переноса – обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости.

Явления переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины.

Рассмотрим ламинарный поток жидкости в направлении оси Y . Слои жидкости, как показано на рисунке 1, движутся с разными скоростями. Скорости двух слоёв, отстоящих друг от друга на расстоянии dx , отличаются на dv . Величина $\frac{dv}{dx} \vec{n}$ – градиент скорости⁵, здесь \vec{n} – единичный вектор в направлении максимального возрастания скорости (в нашем случае в отрицательном направлении оси X).

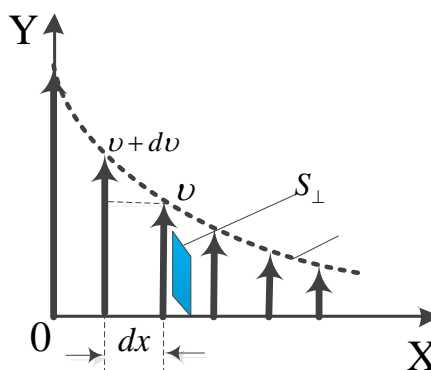


Рисунок 1 – Профиль скоростей в ламинарном потоке жидкости

Ньютон установил, что модуль силы внутреннего трения между слоями прямо пропорционален площади их соприкосновения и модулю градиента скорости:

$$|\vec{F}| = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S_{\perp}, \quad (2)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью жидкости; площадку S_{\perp} ориентирована перпендикулярно к градиенту скорости.

Между слоями жидкости будет происходить передача импульса. По второму закону Ньютона

⁵ Градиент – это вектор, показывающий направление наибоыстрейшего возрастания функции.

$$d\vec{p} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n} S_{\perp} dt, \quad (3)$$

где $d\vec{p}$ – величина импульса, переносимого за время dt от слоя к слою через поверхность S_{\perp} , перпендикулярную к направлению переноса импульса. Знак минус указывает, что импульс переносится от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью (в нашем случае вдоль оси X).

Импульс, переносимый через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к переносимому потоку импульса за единицу времени, называется плотностью потока импульса:

$$\vec{L}_p = \frac{d\vec{p}}{S_{\perp} dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n}. \quad (4)$$

Соотношения (2) – (4) являются различными формами записи основного закона вязкости – закона Ньютона. *Физический смысл вязкости* η можно определить из любого соотношения. Например, из (4) следует, что вязкость η определяется плотностью потока импульса при градиенте скорости, равном единице.

Вязкость жидкости зависит от ее химического состава, примесей и температуры. С повышением температуры T вязкость жидкости уменьшается по экспоненциальному закону. Вязкость газов (паров) в отличие от жидкостей с повышением температуры медленно увеличивается ($\sim \sqrt{T}$), и при критической температуре $T_{кр.}$, как показано на рисунке 2, вязкости жидкости и ее пара сравниваются.

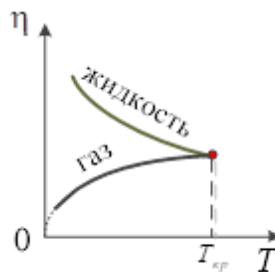


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от температуры

Разный характер температурной зависимости вязкости жидкостей и газов указывает на различие механизмов внутреннего трения в них. В газах перенос импульса осуществляется при переходе молекул из слоя в слой благодаря тепловому движению. В жидкостях большую часть времени молекулы колеблются около положения равновесия, скачкообразные переходы редки. Так как молекулы жидкости находятся близко друг к другу, силы молекулярного взаимодействия между ними значительны. Поэтому одни слои жидкости увлекают (тормозят) соседние слои в основном за счет сил притяжения. Перенос импульса вследствие скачкообразных переходов молекул не играет решающей роли. С повышением температуры расстояния между молекулами

увеличиваются, а силы притяжения уменьшаются и, как следствие, уменьшается вязкость.

Величина

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

называется *кинематической вязкостью*.

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Существует несколько методов определения вязкости: метод Стокса, основанный на измерении скорости падения шарика в исследуемой жидкости; метод Пуазейля, в основе которого лежит измерение объема жидкости (газа), протекающей через капиллярную трубку; метод затухающих колебаний тела, подвешенного на упругой нити в исследуемой среде, и др.

Задание: *определить вязкость воды методом Пуазейля с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.*

Оборудование и принадлежности: *установка для проведения измерений, мерный стакан, линейка, секундомер.*

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки показана на рисунке 3. Она состоит из широкой стеклянной трубки 3, закрепленной в штативе, заканчивающейся капилляром 4. Исследуемая жидкость (дистиллированная вода) в трубку 3 поступает из сосуда Мариотта 2. Через пробку в верхней части сосуда 2 пропущена длинная стеклянная трубка 1. В трубку 3 жидкость поступает равномерно, что позволяет установить ее уровень в этой трубке постоянным (на уровне проволоки). Дистиллированную воду заливают в сосуд Мариотта через верхнее отверстие, вынув предварительно пробку.

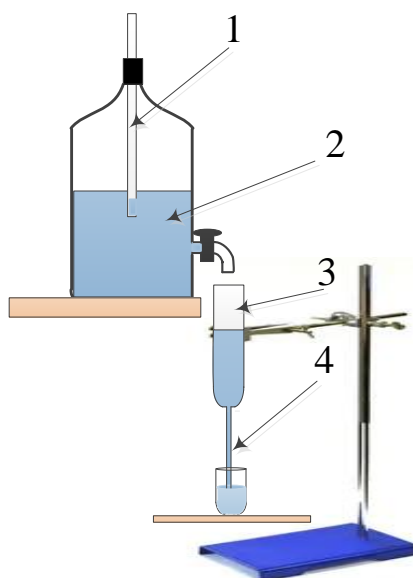


Рисунок 3 – Схема установки

Теория метода. Вязкость жидкости η может быть определена по объему жидкости, протекающей через капиллярную трубку (метод Пуазейля). Этот метод применим только к случаю ламинарного течения жидкости (газа).

Пусть на концах вертикальной капиллярной трубки длиной l и радиусом R создана постоянная разность давлений Δp . Выделим внутри капилляра цилиндрический столбик жидкости радиусом r и высотой h . На боковую поверхность этого столбика действует сила внутреннего трения

$$F = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r h. \quad (6)$$

Если p_1 и p_2 – давление на верхнее и нижнее сечения соответственно, то силы давления

$$F_1 = p_1 \pi r^2 \quad \text{и} \quad F_2 = p_2 \pi r^2. \quad (7)$$

Сила тяжести

$$F_3 = \rho \pi r^2 h g, \quad (8)$$

где ρ – плотность жидкости.

При установившемся движении

$$\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r h + (p_1 - p_2) \pi r^2 + \rho \pi r^2 h g = 0. \quad (9)$$

Отсюда

$$-dv = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{p_1 - p_2}{h} + \rho g \right) r dr, \quad (10)$$

где $(p_1 - p_2)/h$ – изменение давления, приходящееся на единицу длины капилляра. Это постоянная вдоль всего капилляра величина. Поэтому

$$(p_1 - p_2)/h = \Delta p/l. \quad (11)$$

После интегрирования (10) с учетом (11) получим

$$-v = \frac{r^2}{4\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right) + C. \quad (12)$$

При $r = R$ скорость $v = 0$ м/с, следовательно, постоянная интегрирования

$$C = \frac{R^2}{4\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right) \quad \text{и}$$

$$v = \frac{R^2 - r^2}{4\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right). \quad (13)$$

Объем жидкости, протекающей через некоторое сечение трубки в пространстве между цилиндрическими поверхностями радиусами r и $r + dr$ за время t , определяется по формуле $dV = 2\pi r dr v t$ или

$$dV = \frac{\pi t}{2\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right) (R^2 - r^2) r dr. \quad (14)$$

Полный объем жидкости, протекающей через сечение капилляра за время t :

$$V = \frac{\pi t}{2\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right) \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi t R^4}{8\eta} \left(\frac{\Delta p}{l} + \rho g \right). \quad (15)$$

Если разность давлений на концах капилляра создается столбом жидкости высотой H , то $\Delta p = \rho g H$. Тогда

$$\eta = \frac{\pi \rho g t}{8V} \frac{H + l}{l} R^4. \quad (16)$$

Порядок выполнения задания

1. Подставить под капилляр 4 стакан. Открыть кран в сосуде Мариотта и дождаться, пока уровень воды в широкой трубке 3 приблизится к метке-проводе. Отрегулировать скорость вытекания воды из сосуда Мариотта таким образом, чтобы уровень при ее течении оставался постоянным (на уровне метки).

2. Определить время t истечения через капилляр определенного объема жидкости V .

3. Измерить высоту столба воды H в широкой трубке. Длина капилляра и его радиус указаны на приборе

4. По формуле (16) рассчитать вязкость жидкости.

5. Оценить минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины η .

6. Провести ряд повторных наблюдений величин H , t , V .

7. По формуле (16) определить $\langle \eta \rangle$.

8. Сравнить полученный результат с табличным.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Какой поток жидкости называется ламинарным?

2. Чем отличается динамическая вязкость от кинематической вязкости?

3. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса. Укажите границы применимости данного закона.

4. Чем обусловлена вязкость жидкости?

5. От каких параметров зависит вязкость жидкости?

6. При каких условиях в трубку 1 установки, показанной на рисунке 3, жидкость поступает равномерно?

7. Нарисуйте профиль скоростей течения жидкости в капиллярной трубке?

8. Как меняется скорость вытекания жидкости из сосуда Мариотта по мере уменьшения жидкости в данном сосуде?

9. Выведите формулу (16) для определения вязкости жидкости по методу Пуазейля.

10. Выведите формулу для определения динамической вязкости жидкости по методу Пуазейля для горизонтальной цилиндрической трубки.

2.2.5. Лабораторная работа № 5 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ ВИСКОЗИМЕТРОМ ОСТВАЛЬДА»

Элементы теории

Общие сведения. Для жидкостей характерна достаточно плотная упаковка молекул (об этом свидетельствует их малая сжимаемость). Поэтому каждая молекула, постоянно сталкиваясь с соседними молекулами, в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Время от времени молекула, получив от соседней молекулы достаточную энергию, скачком переходит в новое положение равновесия. Дальность этого скачка δ примерно равна размеру молекул (10^{-10} м). Среднее время $\langle \tau \rangle$, в течение которого молекула колеблется около данного положения равновесия, называется временем оседлой жизни молекулы. Расчеты показывают, что

$$\langle \tau \rangle = \langle \tau_0 \rangle \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad (1)$$

где $\langle \tau_0 \rangle$ – средний период колебаний молекулы; ΔE – минимальная энергия, которую нужно сообщить молекуле жидкости, чтобы она могла перейти из одного положения равновесия в другое ($\Delta E \sim 10^{-20}$ Дж); k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура жидкости. Для воды при комнатной температуре $\langle \tau_0 \rangle \sim 10^{-13}$ с, а $\langle \tau \rangle \sim 10^{-11}$ с. С повышением температуры подвижность молекул возрастает, время оседлой жизни уменьшается.

Вязкость. *Внутреннее трение (вязкость)* – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. *Вязкость* – одно из явлений переноса – обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости. *Явления переноса* – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины.

Рассмотрим ламинарный поток жидкости в направлении оси Y . Слои жидкости, как показано на рисунке 1, движутся с разными скоростями. Скорости двух слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии dx , отличаются на dv . Величина $\frac{dv}{dx} \vec{n}$ – градиент скорости⁶, здесь \vec{n} – единичный вектор в направлении максимального возрастания скорости (в нашем случае в отрицательном направлении оси X).

Ньютон установил, что модуль силы внутреннего трения между слоями прямо пропорционален площади их соприкосновения и модулю градиента скорости:

$$|\vec{F}| = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S_{\perp}, \quad (2)$$

⁶ Градиент – это вектор, показывающий направление наибо́льшего возрастания функции.

где η – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью жидкости; площадка S_{\perp} ориентирована перпендикулярно к градиенту скорости.

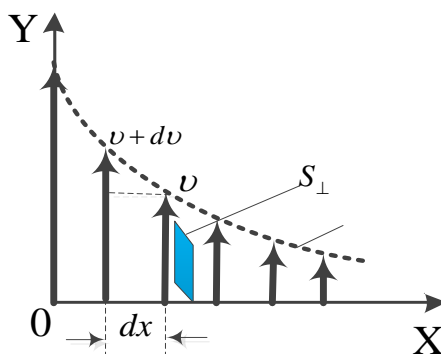


Рисунок 1 – Профиль скоростей жидкости в ламинарном потоке

Между слоями жидкости будет происходить передача импульса. По второму закону Ньютона

$$d\vec{p} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n} S_{\perp} dt, \quad (3)$$

где $d\vec{p}$ – величина импульса, переносимого за время dt от слоя к слою через поверхность S_{\perp} , перпендикулярную к направлению переноса импульса. Знак минус указывает, что импульс переносится от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью (в нашем случае вдоль оси X).

Импульс, переносимый через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к переносимому потоку импульса за единицу времени, называется *плотностью потока импульса* \vec{L}_p :

$$\vec{L}_p = \frac{d\vec{p}}{S_{\perp} dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n}. \quad (4)$$

Соотношения (2) – (4) являются различными формами записи основного закона вязкости – закона Ньютона. *Физический смысл вязкости* η можно определить из любого соотношения. Например, из (4) следует, что вязкость η определяется плотностью потока импульса при градиенте скорости, равном единице.

Вязкость жидкости зависит от ее химического состава, примесей и температуры. Существует несколько эмпирических моделей, которые экстраполируют температурную зависимость на основе доступных экспериментальных значений вязкости. Некоторые из них приведены в таблице 1.

С повышением температуры T вязкость жидкости уменьшается по закону

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + CT + DT^2\right). \quad (5)$$

Здесь коэффициенты A , B , C для каждой конкретной жидкости можно приблизительно считать постоянным. При пренебрежении слагаемыми с коэффициентами C и D (из-за малости), можно заметить, что вязкость жидкости уменьшается с ростом температуры по экспоненциальному закону.

Таблица 1 – Подходящие параметры для расчета вязкостей жидкостей

$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + CT + DT^2\right)$						
Жидкость	Химическая формула	A (МПа·с)	B (К)	C (К ⁻¹)	D (К ⁻²)	Диапазон температур (К)
Вода	H ₂ O	1,856·10 ⁻¹¹	4209	0,04527	-3,376·10 ⁻⁵	273–643
Этанол	C ₂ H ₆ O	0,00201	1614	0,00618	-1,132·10 ⁻⁵	168–516
Бензол	C ₆ H ₆	100,69	148.9	-0,02544	2,222·10 ⁻⁵	279–561
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	0,01230	1380	-1,55·10 ⁻³	1,157·10 ⁻⁶	280–553
Нафталин	C ₁₀ H ₈	3,465·10 ⁻⁵	2517	0,01098	-5,867·10 ⁻⁶	354–748

Вязкость газов (паров) в отличие от жидкостей с повышением температуры медленно увеличивается ($\sim \sqrt{T}$), и при критической температуре $T_{кр.}$, как показано на рисунке 2, вязкости жидкости и ее пара сравниваются. Разный характер температурной зависимости вязкости жидкостей и газов указывает на различие механизмов внутреннего трения в них. В газах перенос импульса осуществляется при переходе молекул из слоя в слой благодаря тепловому движению. В жидкостях большую часть времени молекулы колеблются около положения равновесия, скачкообразные переходы редки. Так как молекулы жидкости находятся близко друг к другу, силы молекулярного взаимодействия между ними значительны. Поэтому одни слои жидкости увлекают (тормозят) соседние слои в основном за счет сил притяжения. Перенос импульса вследствие скачкообразных переходов молекул не играет решающей роли. С повышением температуры расстояния между молекулами увеличиваются, а силы притяжения уменьшаются и, как следствие, уменьшается вязкость.

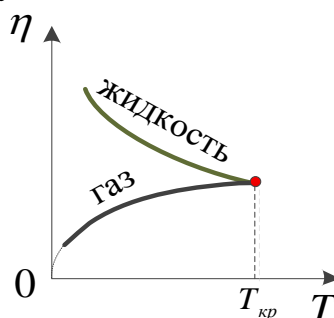


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от температуры

Величина

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho}. \quad (5)$$

называется *кинематической вязкостью*.

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Существует несколько методов определения вязкости: метод Стокса, основанный на измерении скорости падения шарика в исследуемой жидкости; метод Пуазейля, в основе которого лежит измерение объема жидкости (газа), протекающей через

капиллярную трубку; метод затухающих колебаний тела, подвешенного на упругой нити в исследуемой среде, метод Оствальда и другие.

Задание: определить вязкость воды методом Оствальда при температурах 303 К, 313 К, 323 К, 333 К, 343 К, 353 К, 363 К с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, заполненная дистиллированной водой, резиновая груша, термометр, секундомер.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки показана на рисунке 3. Вискозиметр представляет собой U-образную стеклянную трубку, одно колено которой – капилляр 1 – сверху заканчивается рабочим 2 и вспомогательным 3 расширениями. Другое колено вискозиметра переходит внизу в расширение 4. Благодаря широким резервуарам 2 и 4 при переливании жидкости между ними разность высот уровней h и, следовательно, разность давлений Δp на концах капилляра практически остаются постоянными. К верхней трубке над вспомогательным расширением 3 подсоединяют сжатую в руке резиновую грушу 6. Медленное разжатие резиновой груши позволяет заполнить рабочий резервуар 2 водой. Вискозиметр помещается в термостойкий стакан, находящийся на электрической плите 7. Температуру нагрева дистиллированной воды определяют по термометру 5.

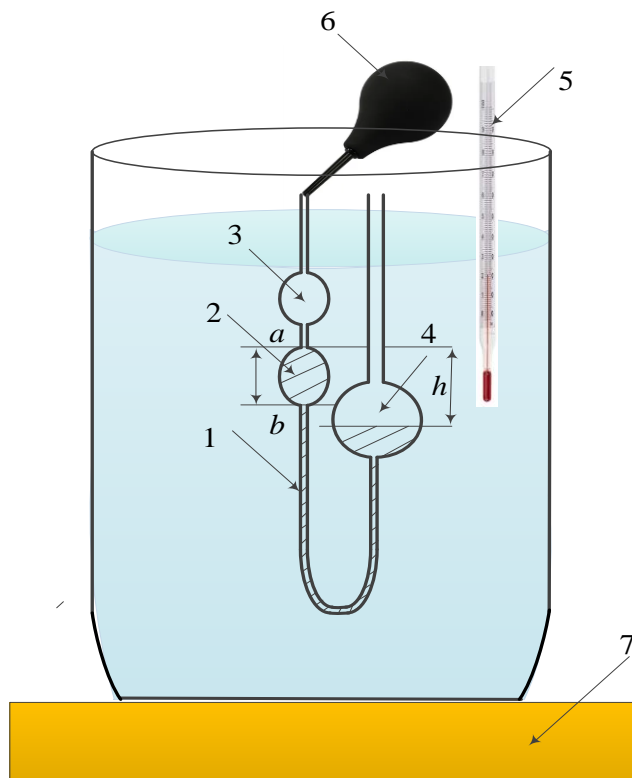


Рисунок 3 – Схема установки

Теория метода. По закону Пуазейля объем жидкости, протекающей через вертикальный капилляр, определяется по формуле

$$V = \frac{\pi \rho g t}{8\eta} \frac{H+l}{l} R^4. \quad (7)$$

где l – длина капилляра; H – высота жидкости в трубке над капилляром, ρ – плотность жидкости; R – радиус капилляра; t – время протекания жидкости через капилляр; η – ее вязкость.

Наблюдая протекание одного и того же объема различных жидкостей (или одной и той же жидкости при различных температурах) через капилляр вискозиметра, можно сравнить их вязкости. Если t_1 – время протекания жидкости через капилляр при температуре T_1 , а t – при любой температуре T , то в соответствии с (7)

$$\eta = \eta_1 \frac{\rho t}{\rho_1 t_1}. \quad (8)$$

Порядок выполнения задания

1. На отверстие узкой трубки вискозиметра наденьте сжатую резиновую грушу и, постепенно отпуская ее, частично заполните резервуар 3 водой.
2. Определите время t_1 протекания воды между метками a и b при комнатной температуре T_1 .
3. Аналогичные измерения проведите при других температурах T в интервале $[303; 363]$ K через каждые 10 K.
4. По формуле (8) рассчитайте вязкость η воды при различных температурах.
5. Значения величин ρ_1 , ρ , η_1 определите по таблицам.
6. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины η при температуре 363 K.
7. Проведите серию измерений времени протекания воды между метками a и b при $T = 363$ K.
8. Оцените полную относительную погрешность ε косвенных измерений η при температуре 363 K.
9. Постройте график экспериментальных данных $\eta_{\text{э}} = \eta_{\text{э}}(T)$. На тех же координатных осях постройте график $\eta_{\text{теор}} = \eta_{\text{теор}}(T)$.
10. Докажите, что зависимость $\eta = \eta(T)$ имеет экспоненциальный характер.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется временем оседлой жизни молекулы?
2. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса в импульсной форме. Укажите границы применимости данного закона.
3. Чем обусловлена вязкость жидкости?
4. От каких параметров зависит вязкость жидкости?
5. Почему вязкость жидкости зависит от температуры? Чему равна вязкость воды в критических точках 0 °C и 100 °C, при которых происходит фазовый переход?

6. Объясните различие температурных зависимостей вязкостей жидкости и газа.
7. Зависит ли вязкость жидкости от давления? Ответ обоснуйте.
8. Схематично нарисуйте профили скоростей течения жидкости в капиллярной трубке при комнатной температуре и температуре 363 K?
9. Каковы устройство и принцип действия вискозиметра?
10. Укажите границы применимости метода Оствальда.

2.2.6. Лабораторная работа № 5н «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ ВИСКОЗИМЕТРОМ ОСТВАЛЬДА»

Элементы теории

Общие сведения. Для жидкостей характерна достаточно плотная упаковка молекул (об этом свидетельствует их малая сжимаемость). Поэтому каждая молекула, постоянно сталкиваясь с соседними молекулами, в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия. Время от времени молекула, получив от соседней молекулы достаточную энергию, скачком переходит в новое положение равновесия. Дальность этого скачка δ примерно равна размеру молекул (10^{-10} м). Среднее время $\langle \tau \rangle$, в течение которого молекула колеблется около данного положения равновесия, называется временем оседлой жизни молекулы. Расчеты показывают, что

$$\langle \tau \rangle = \langle \tau_0 \rangle \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad (1)$$

где $\langle \tau_0 \rangle$ – средний период колебаний молекулы; ΔE – минимальная энергия, которую нужно сообщить молекуле жидкости, чтобы она могла перейти из одного положения равновесия в другое ($\Delta E \sim 10^{-20}$ Дж); k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура жидкости. Для воды при комнатной температуре $\langle \tau_0 \rangle \sim 10^{-13}$ с, а $\langle \tau \rangle \sim 10^{-11}$ с. С повышением температуры подвижность молекул возрастает, время оседлой жизни уменьшается.

Вязкость. *Внутреннее трение (вязкость)* – свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. *Вязкость* – одно из явлений переноса – обусловлена переносом импульса упорядоченного движения молекул поперёк направления движения слоёв жидкости (газа), имеющих различные скорости. *Явления переноса* – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины.

Рассмотрим ламинарный поток жидкости в направлении оси Y . Слои жидкости, как показано на рисунке 1, движутся с разными скоростями. Скорости двух слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии dx , отличаются на dv . Величина $\frac{dv}{dx} \vec{n}$ – градиент скорости⁷, здесь \vec{n} – единичный вектор в направлении

⁷ Градиент – это вектор, показывающий направление наиболее быстрого возрастания функции.

максимального возрастания скорости (в нашем случае в отрицательном направлении оси X).

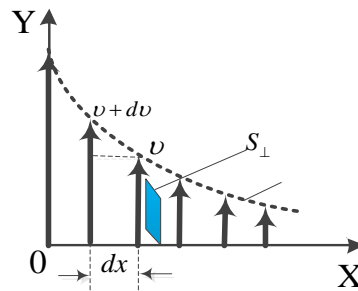


Рисунок 1 – Профиль скоростей жидкости в ламинарном потоке

Ньютон установил, что модуль силы внутреннего трения между слоями прямо пропорционален площади их соприкосновения и модулю градиента скорости:

$$|\vec{F}| = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S_{\perp}, \quad (2)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью жидкости; площадку S_{\perp} ориентирована перпендикулярно к градиенту скорости.

Между слоями жидкости будет происходить передача импульса. По второму закону Ньютона

$$d\vec{p} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n} S_{\perp} dt, \quad (3)$$

где $d\vec{p}$ – величина импульса, переносимого за время dt от слоя к слою через поверхность S_{\perp} , перпендикулярную к направлению переноса импульса. Знак минус указывает, что импульс переносится от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью (в нашем случае вдоль оси X).

Импульс, переносимый через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к переносимому потоку импульса за единицу времени, называется *плотностью потока импульса* \vec{L}_p :

$$\vec{L}_p = \frac{d\vec{p}}{S_{\perp} dt} = -\eta \frac{dv}{dx} \vec{n}. \quad (4)$$

Соотношения (2) – (4) являются различными формами записи основного закона вязкости – закона Ньютона. *Физический смысл вязкости* η можно определить из любого соотношения. Например, из (4) следует, что вязкость η определяется плотностью потока импульса при градиенте скорости, равном единице.

Вязкость жидкости зависит от ее химического состава, примесей и температуры. Существует несколько эмпирических моделей, которые экстраполируют температурную зависимость на основе доступных экспериментальных значений вязкости. Некоторые из них приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Подходящие параметры для расчета вязкостей

$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + CT + DT^2\right)$						
Жидкость	Химическая формула	A (МПа·с)	B (К)	C (К ⁻¹)	D (К ⁻²)	Диапазон температур (К)
Вода	H ₂ O	1,856·10 ⁻¹¹	4209	0.04527	-3.376·10 ⁻⁵	273–643
Этанол	C ₂ H ₆ O	0,00201	1614	0.00618	-1.132·10 ⁻⁵	168–516
Бензол	C ₆ H ₆	100,69	148.9	-0.02544	2.222·10 ⁻⁵	279–561
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	0,01230	1380	-1.55·10 ⁻³	1.157·10 ⁻⁶	280–553
Нафталин	C ₁₀ H ₈	3,465·10 ⁻⁵	2517	0.01098	-5.867·10 ⁻⁶	354–748

С повышением температуры T вязкость жидкости уменьшается по закону:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T} + CT + DT^2\right). \quad (5)$$

Здесь коэффициенты A , B , C для каждой конкретной жидкости можно приблизительно считать постоянным. При пренебрежении слагаемыми с коэффициентами C и D (из-за малости), можно заметить, что вязкость жидкости уменьшается с ростом температуры по экспоненциальному закону.

Вязкость газов (паров) в отличие от жидкостей с повышением температуры медленно увеличивается ($\sim \sqrt{T}$), и при критической температуре $T_{кр.}$, как показано на рисунке 2, вязкости жидкости и ее пара сравниваются.

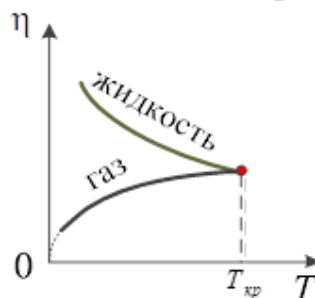


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от температуры

Разный характер температурной зависимости вязкости жидкостей и газов указывает на различие механизмов внутреннего трения в них. В газах перенос импульса осуществляется при переходе молекул из слоя в слой благодаря тепловому движению. В жидкостях большую часть времени молекулы колеблются около положения равновесия, скачкообразные переходы редки. Так как молекулы жидкости находятся близко друг к другу, силы молекулярного взаимодействия между ними значительны. Поэтому одни слои жидкости увлекают (тормозят) соседние слои в основном за счет сил притяжения. Перенос импульса вследствие скачкообразных переходов молекул не играет решающей роли. С повышением температуры расстояния между молекулами увеличиваются, а силы притяжения уменьшаются и, как следствие, уменьшается вязкость.

Величина

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

называется *кинематической вязкостью*.

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Существует несколько методов определения вязкости: метод Стокса, основанный на измерении скорости падения шарика в исследуемой жидкости; метод Пуазейля, в основе которого лежит измерение объема жидкости (газа), протекающей через капиллярную трубку; метод затухающих колебаний тела, подвешенного на упругой нити в исследуемой среде, метод Оствальда и другие.

Задание: *определить вязкость воды методом Оствальда при температурах 303 К, 313 К, 323 К, 333 К, 343 К, 353 К, 363 К с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.*

Оборудование и принадлежности: *установка для проведения измерений, резиновая груша.*

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Вискозиметр представляет собой U-образную стеклянную трубку, одно колено которой – капилляр 1 – сверху заканчивается рабочим 2 и вспомогательным 3 расширениями. Другое колено вискозиметра переходит внизу в расширение 4, как показано на рисунке 3. Благодаря широким резервуарам 2 и 4 при переливании жидкости между ними разность высот уровней h и, следовательно, разность давлений Δp на концах капилляра практически остаются постоянными.

Схема установки показана на рисунке 4. Установка представлена двумя модулями: термостатом и блоком управления и индикации 2.

На рисунке 4 вискозиметр 4 находится в термостате 3, позволяющем устанавливать и поддерживать постоянной необходимую температуру жидкости в стеклянной трубке. К отростку 5 в процессе выполнения эксперимента присоединяется резиновая груша 5 вискозиметра, показанная на рисунке 3.

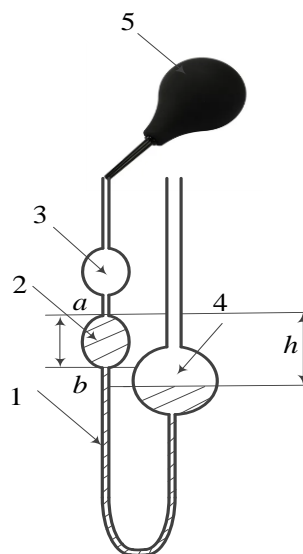


Рисунок 3 – Схема вискозиметра

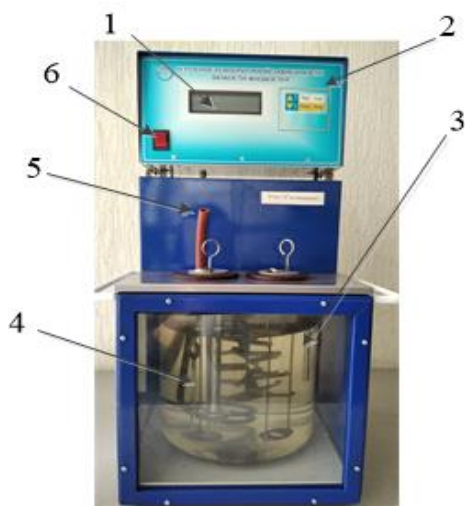


Рисунок 4 – Схема установки

При включении установки (клавиша 6) на дисплее 1 прибора должны отобразиться температура среды $T(t)$ и рекомендуемая температура $T(v)$, до которой можно нагреть установку при условии нажатия кнопки ВВОД. Достижение заданной температуры сопровождается звуковым сигналом. Шаг изменения температуры нагрева составляет 5°C . Блок управления имеет секундомер, позволяющий фиксировать время прохождения воды между метками a и b вискозиметра, показанными на рисунке 3. Начало работы секундомера – кнопка ПУСК, окончание работы секундомера – кнопка СТОП. Нажатие кнопки СБРОС приведет к появлению на дисплее 1 прибора температуры среды $T(t)$ и рекомендуемой температуры $T(v)$ нагрева.

Теория метода. По закону Пуазейля объем жидкости, протекающей через вертикальный капилляр, определяется по формуле

$$V = \frac{\pi \rho g t}{8\eta} \frac{H+l}{l} R^4. \quad (7)$$

где l – длина капилляра; H – высота жидкости в трубке над капилляром, ρ – плотность жидкости; R – радиус капилляра; t – время протекания жидкости через капилляр; η – ее вязкость.

Наблюдая протекание одного и того же объема различных жидкостей (или одной и той же жидкости при различных температурах) через капилляр вискозиметра, можно сравнить их вязкости. Если t_1 – время протекания жидкости через капилляр при температуре T_1 , а t – при любой температуре T , то в соответствии с (7)

$$\eta = \eta_1 \frac{\rho t}{\rho_1 t_1}. \quad (8)$$

Порядок выполнения задания

1. На отверстие узкой трубки вискозиметра наденьте сжатую резиновую грушу и, постепенно отпуская ее, частично заполните резервуар 3 водой. Не допускайте попадания воды в масло термостата.

2. Определите время t_1 протекания воды между метками a и b при комнатной температуре T_1 .

3. Аналогичные измерения провести при других температурах T в интервале [303; 343] K через каждые 5 K .

4. По формуле (8) рассчитайте вязкость η воды при различных температурах. Значения величин ρ_1 , ρ , η_1 определите по таблицам.

5. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины η при температуре 343 K .

6. Проведите серию измерений времени протекания воды между метками a и b , показанными на рисунке 3, при $T = 343 K$.

7. Оцените полную относительную погрешность ε косвенных измерений η при температуре 343 K .

8. Постройте график экспериментальных данных $\eta_{\text{э}} = \eta_{\text{э}}(T)$. На тех же координатных осях построьте график $\eta_{\text{теор}} = \eta_{\text{теор}}(T)$.

9. Докажите, что зависимость $\eta = \eta(T)$ имеет экспоненциальный характер.

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется временем оседлой жизни молекулы?
2. Запишите закон, описывающий вязкость как явление переноса в импульсной форме. Укажите границы применимости данного закона.
3. Чем обусловлена вязкость жидкости?
4. От каких параметров зависит вязкость жидкости?
5. Почему вязкость жидкости зависит от температуры? Чему равна вязкость воды в критических точках 0 $^{\circ}C$ и 100 $^{\circ}C$, при которых происходит фазовый переход?
6. Объясните различие температурных зависимостей вязкостей жидкости и газа.
7. Зависит ли вязкость жидкости от давления? Ответ обоснуйте.
8. Схематично нарисуйте профили скоростей течения жидкости в капиллярной трубке при комнатной температуре и температуре 363 K .
9. Каковы устройство и принцип действия вискозиметра?
10. Укажите границы применимости метода Оствальда.

2.2.7. Лабораторная работа № 6 «ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ»

Элементы теории

Общее уравнение переноса.

Явления переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины. Причины явлений переноса – наличие пространственных неоднородностей температуры (теплопроводность), средней скорости движения частиц системы (вязкость), состава (диффузия); а также действие внешнего электрического поля (электропроводность). Перенос физической величины происходит за счёт

теплового движения частиц в направлении, обратном её градиенту. В результате система приближается к состоянию равновесия.

Введем некоторую скалярную величину G , которая характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле. Этим свойством может быть энергия, импульс, концентрация, электрический заряд и т.д.

Градиентом какой-либо величины (скалярной) G , зависящей от координат, называется вектор, характеризующий быстроту изменения этой величины в пространстве. Этот вектор направлен в сторону наиболее быстрого возрастания G и численно равен скорости этого возрастания.

Если в равновесном состоянии величина G постоянна по объему, то при наличии градиента G , имеет место движение этой величины в направлении его уменьшения.

Для удобства расчетов предположим, что в неограниченной среде перенос количества G происходит в одном направлении, вдоль которого направим ось X . То есть, пусть ось X направлена вдоль градиента G . Выделим в среде площадку dS , перпендикулярную к оси X , как показано на рисунке 1.

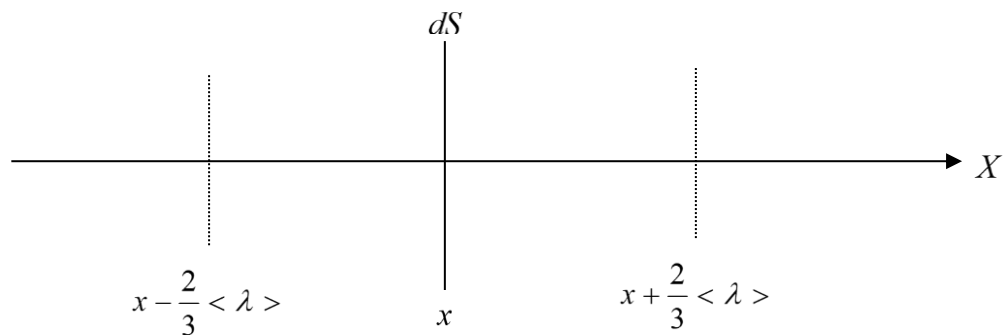


Рисунок 1 – К выводу общего уравнения переноса

Площадку dS пересекают молекулы, движущиеся со всевозможных направлений и пересекающие ее в направлении отрицательных значений оси X . Число молекул в объеме dV равно ndV , где n – концентрация молекул вещества. Частица движется со средней скоростью $\langle v \rangle$ и, следовательно, проходит среднюю длину свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ за время $\tau = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}$. Поэтому средняя частота столкновений (среднее число столкновений за одну секунду) равна $\nu' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle}$. В течение времени dt число молекул $\nu'ndVdt$ из данного объема в результате столкновений летят изотропно⁸ по всевозможным направлениям, в том числе и в направлении площадки dS , которая видна из элемента объема dV под углом θ . Число молекул, пересекших площадку dS и на пути от элемента объема dV не испытавших ни одного последующего столкновения, равно:

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} \nu' ndV dt \exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right), \quad (1)$$

⁸ Изотропность – одинаковость физических свойств по всем направлениям.

где $\exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right)$ – множитель, который учитывает выбывание молекул из пучка из-за столкновений с другими молекулами, а $\frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2}$ – множитель, который определяет число молекул, приходящихся на данный телесный угол и r – расстояние от объема dV до центра площадки dS .

Поток числа молекул, пересекающих поверхность в единицу времени, равен:

$$\begin{aligned} v &= \int \frac{dN}{dS dt} = \frac{v' n}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} dr \exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right) = \\ &= \frac{1}{4} v' \langle \lambda \rangle n = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle = v' \langle \lambda \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, v' – среднее число столкновений в секунду и $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега.

Теперь вычислим среднее расстояние вдоль оси X , которое проходят молекулы, пересекающие площадку dS после последнего столкновения. Из теории вероятности известно, что среднее значение непрерывно изменяющейся величины равно

$$\langle x \rangle = \frac{\int x dN}{\int dN}, \quad (3)$$

где dN задается формулой (1). В результате интегрирования (3) выражение для среднего расстояния, пробегаемого молекулами, пересекающими площадку dS с рисунка 1 после последнего столкновения примет вид:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Запишем G на расстоянии $\frac{2}{3} \langle \lambda \rangle$ от площадки dS с учетом того, что эта величина $\langle x \rangle$ в большинстве случаев достаточно мала и ограничившись первым членом разложения в ряд Тейлора в точке x :

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle\right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \quad (5)$$

Поток числа молекул в направлении оси X , согласно формуле (2) равен $\frac{n \langle v \rangle}{4}$. Следовательно, поток G сквозь площадку dS в направлении отрицательных значений оси X равен

$$I_G^- = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle \left(G(x) + \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right), \quad (6)$$

а в направлении положительных значений оси X дается выражением

$$I_G^+ = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \left(G(x) - \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right), \quad (7)$$

Следовательно, суммарный поток в положительном направлении оси X в точке x имеет вид

$$I_G = I_G^+ + I_G^- = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial G}{\partial x}, \quad (8)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, $\frac{\partial G}{\partial x}$ – частная производная величины G по x .

Уравнение (8) является основным уравнением процессов переноса величины G .

Здесь использован символ частной производной, поскольку величина G зависит и от времени t и от координаты x .

Выражение (8) можно легко обобщить на случай трехмерного пространства:

$$I_G = -\frac{1}{3}n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial G}{\partial n}, \quad (9)$$

где

$$\vec{e}_n \frac{\partial G}{\partial n} = \text{grad}G = \vec{e}_x \frac{\partial G}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial G}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (10)$$

где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ – единичные векторы, направленные по осям прямоугольной системы координат, \vec{e}_n – единичный вектор, направленный по нормали в сторону возрастания G .

Уравнение Фурье для теплопроводности газов

Теплопроводность – это процесс переноса теплоты из области с более высокой температурой в область, где она ниже, в результате теплового движения микрочастиц в среде. Таким образом, передача теплоты при теплопроводности приводит к выравниванию температуры среды.

Силы взаимодействия между молекулами газа не велики и, следовательно, не оказывают существенного влияния на их движение. Кроме того, молекулы газа проходят свободно без столкновений расстояние, соответствующее средней длине свободного пробега. Следовательно, теплопроводность в газах осуществляется передачей теплового движения от одних молекул другим в большей степени в результате перемещения молекул газа и в меньшей – в результате их взаимодействия друг с другом.

Предположим, что передача теплоты осуществляется исключительно путем теплообмена, что конвекции нет, и, что потерями теплоты на излучение можно пренебречь. Кроме того, будем предполагать, что объем системы остается постоянным, так что никаких перемещений вещества в процессе передачи теплоты не возникает. И сначала, для простоты, ограничимся рассмотрением одномерной задачи, когда температура среды, помимо времени, зависит только от одной пространственной координаты.

В этом случае (в случае теплопроводности) G есть средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Она переменна в том

случае, если от точки к точке меняется температура. При этом I_G – поток теплоты, который входил в уравнение (9), и который далее будем обозначать I_q .

Из теоремы о равнораспределении энергии по степени свободы имеем

$$G = \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2} \frac{kN_A}{N_A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{c_{v,v}}{N_A} T, \quad (11)$$

где T – температура, i – число степеней свободы, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, $c_{v,v}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Тогда, подставляя это G в уравнение переноса (8), получим

$$I_q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{c_{v,v}}{N_A} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = -\alpha \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12)$$

То есть уравнение Фурье для теплопроводности газов

$$I_q = -\alpha \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (13)$$

где I_q – плотность теплового потока (то есть количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади поверхности), α – коэффициент теплопроводности, $\frac{\partial T}{\partial x}$ – частная производная температуры T по x .

Уравнение (13) можно обобщить на трехмерный случай:

$$I_q = -\alpha \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (14)$$

или в векторном виде:

$$\vec{I}_q = -\alpha \text{grad} T, \quad (15)$$

где \vec{I}_q – вектор плотности теплового потока, α – коэффициент теплопроводности, $\text{grad} T$ – градиент температуры.

В уравнении Фурье для теплопроводности газов знак «–» выражает направление переноса тепла от области с большей температурой к области с меньшей температурой, тогда как градиент направлен в сторону возрастания этой величины.

Коэффициент теплопроводности газов

Коэффициент пропорциональности α в уравнении Фурье для теплопроводности (15) – это и есть *коэффициент теплопроводности*. Он является физическим параметром, характеризующим интенсивность процесса теплопроводности в веществе, т.е. скорость переноса тепла.

Физический смысл коэффициента теплопроводности α вытекает непосредственно из закона Фурье (15): коэффициент теплопроводности численно равен плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице. Это означает, что в случае однородного изотропного тела коэффициент теплопроводности численно равен количеству теплоты, проходящему через единицу поверхности в единицу времени вследствие теплопроводности при перепаде температуры, равном одному градусу на единицу длины нормали. В случае изотропной среды, когда величина коэффициента α не зависит от

направления, векторы \vec{I}_q и $grad T$ лежат на одной прямой, но направлены в противоположные стороны.

Размерность коэффициента теплопроводности в системе СИ – ватт на метр-кельвин: $[\alpha] = \frac{Вт}{м \cdot К}$.

Теплопроводность зависит от агрегатного состояния вещества, его состава, чистоты, температуры, давления и других факторов.

Что касается зависимости от агрегатного состояния, то теплопроводность газов при нормальных условиях обычно в несколько десятков и сотен раз меньше теплопроводности жидкостей, и в сотни тысяч и миллионы раз меньше, чем теплопроводность твердых тел. Численное значение α для воздуха при нормальных условиях составляет $0,0262 \frac{Вт}{м \cdot К}$.

Из уравнения (12) видно, что коэффициент теплопроводности газов

$$\alpha = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{c_{v,V}}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_v, \quad (16)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, $c_{v,V}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, N_A – число Авогадро, $\rho = n m_0$ – плотность вещества, $c_v = \frac{c_{v,V}}{N_A m_0}$ – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, m_0 – масса молекулы.

Теперь рассмотрим, от каких факторов зависит и, следовательно, от каких не зависит, коэффициент теплопроводности газов.

Поскольку $\langle \lambda \rangle$ для всех молекул примерно одинаковы, и значения $c_{v,V}$ мало отличаются для различных газов, главное изменение теплопроводности при фиксированной концентрации n частиц газа происходит из-за различия в средней скорости теплового движения молекул:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}, \quad (17)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура вещества, m_0 – масса молекулы.

Из формул (16) и (17) следует, что коэффициент теплопроводности газов обратно пропорционален $\sqrt{m_0}$ (у легких газов коэффициент теплопроводности больше, чем у тяжелых) и прямо пропорционален \sqrt{T} . В действительности же коэффициент теплопроводности, как показывает опыт, растет с температурой несколько быстрее, чем \sqrt{T} . Это объясняется тем, что коэффициент теплопроводности прямо пропорционален еще и средней длине свободного пробега, а эта величина тоже растет с температурой. Для многоатомных газов необходимо еще учесть возрастание теплоемкости $c_{v,V}$ с температурой.

Из входящих в (16) величин только число молекул в единице объема n и длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ зависят от давления. Но n прямо

пропорционально давлению газа ($p = nkT$), а $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна давлению газа, так как средняя длина свободного пробега молекулы газа

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (18)$$

где d – эффективный диаметр молекулы, n – концентрация молекул.

Следовательно, коэффициент теплопроводности газов не зависит от давления (исключение составляет случай малых давлений).

Установим связь коэффициента теплопроводности с другими коэффициентами, характеризующими процессы переноса.

Известно, что коэффициент динамической вязкости равен

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle m_0 = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (19)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, m_0 – масса молекулы, ρ – плотность вещества.

Коэффициент диффузии равен:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (20)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Тогда из выражений (16), (19) и (20) следует, что

$$\kappa = \frac{\eta c_{v,V}}{m_0 N_A} = \eta c_V, \quad (21)$$

и

$$\kappa = \frac{D c_{v,V}}{N_A} = D \rho c_V, \quad (22)$$

где κ – коэффициент теплопроводности, η – коэффициент динамической вязкости, D – коэффициент диффузии, $c_{v,V}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, c_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, N_A – число Авогадро, m_0 – масса молекулы, ρ – плотность вещества.

Наличие этой связи между коэффициентами процессов переноса обусловлено одинаковой физической природой процессов переноса и тем, что все они описываются одинаковыми уравнениями вида (8).

Задание: экспериментально исследовать явление теплопроводности газов на примере воздуха.

Оборудование и принадлежности: установка для исследования явления теплопроводности газов.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Для исследования явления теплопроводности газов в работе выбран метод, позволяющий рассмотреть одномерный случай распространения тепла в газах. Для этого используется установка, внешний вид которой показан на рисунке 2,

основным рабочим элементом которой является плоский нагреватель, схема которого показана на рисунке 3.



Рисунок 2 – Внешний вид установки для исследования теплопроводности газов

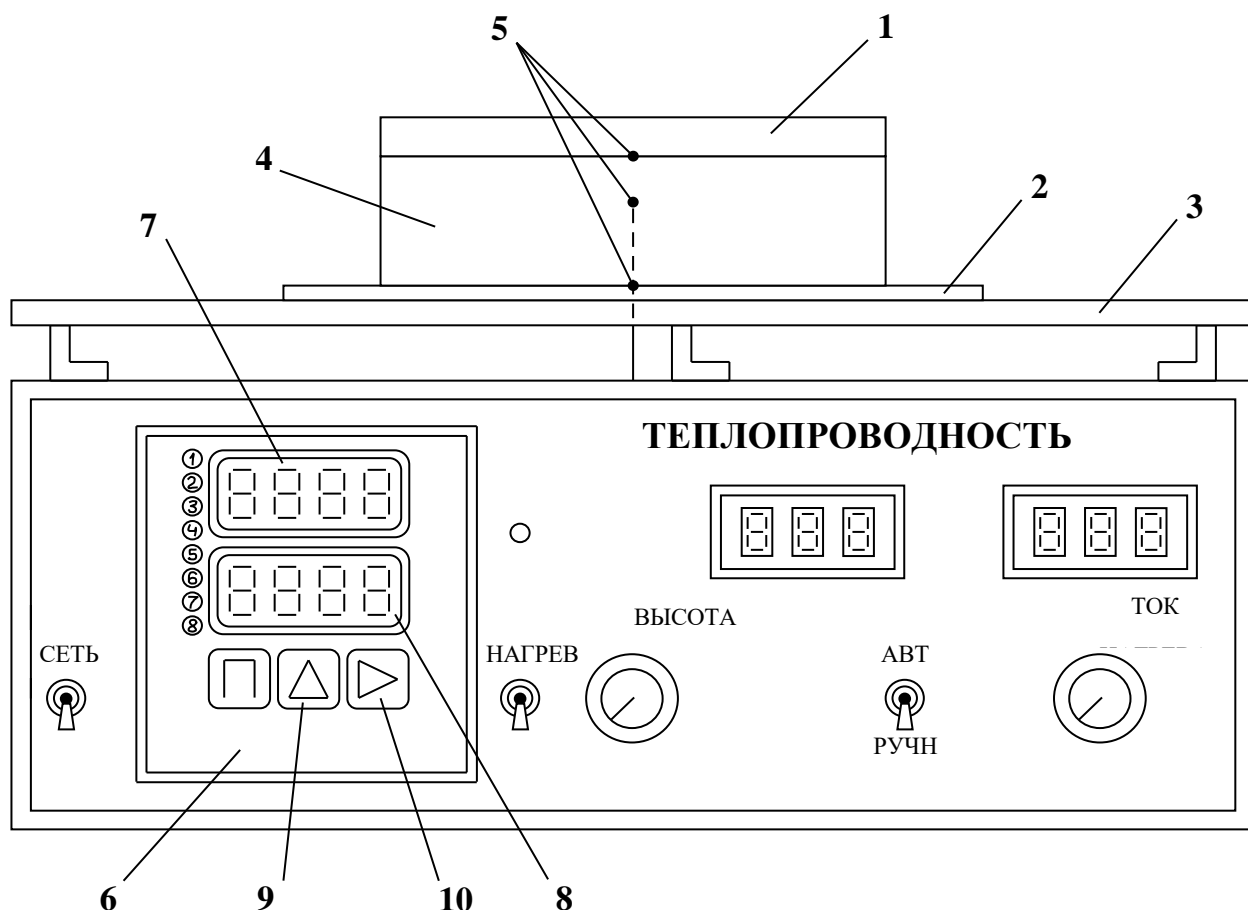


Рисунок 3 – Структурная схема установки для исследования теплопроводности газов

На рисунке 3 нагреватель 1 в установке представляет собой металлическую пластину, вмонтированную в корпус из теплоизолирующего материала. Нижняя холодная пластина 2 приведена в тепловой контакт с массивной дюралевой плитой 3, что обеспечивает хороший теплообмен с окружающей средой и

позволяет поддерживать пластину 2 практически при постоянной комнатной температуре. Пространство между пластинами для уменьшения теплообмена между исследуемым воздухом и окружающей средой изолировано боковыми стенками из пенопласта 4.

Для измерения температуры используются три термопары 5: одна вмонтирована в верхнюю пластину (нагреватель), другая – в нижнюю, а третья закреплена на конце тонкого вертикального стержня, расположенного между верхней и нижней пластинами. Последняя термопара служит для измерения температуры воздуха и может перемещаться вверх и вниз. Каждая термопара подключена к датчику температуры.

На передней панели установки расположены: тумблер включения-выключения аппарата «сеть», тумблер включения нагрева верхней пластины «нагрев», тумблер переключения автоматического («АВТ») и ручного («РУЧН») режимов работы нагревателя, регулятор высоты средней термопары «высота» и соответствующий ему индикатор, регулятор силы тока, протекающего через нагреватель, «ток нагрева» и соответствующий ему индикатор, блок регистрации температур 6. В блок 6 входят индикатор значений температур (в градусах Цельсия) 7, индикатор номеров каналов регистрации температур 8, кнопка 9 для автоматического переключения каналов, кнопка 10 для ручного переключения каналов. В данной установке рабочими являются третий, четвертый и пятый каналы: на пятом канале регистрируется температура нагревателя, на четвертом – температура воздуха между пластинами, на третьем – температура нижней (холодной) пластины.

Теория метода. Найдем распределение температур в веществе, находящемся между двумя большими плоскими параллельными пластинами, если последние поддерживают при температурах T_5 и T_3 , расстояние между ними равно l и теплопроводность вещества $\alpha \sim \sqrt{T}$. То есть, найдем зависимость температуры вещества (газа) между пластинами T_4 от расстояния x от пластины с меньшей температурой.

Пусть T_5 – температура верхней пластины, T_3 – температура нижней пластины, l – расстояние между ними, как показано на рисунке 4. Причем $T_5 > T_3$.

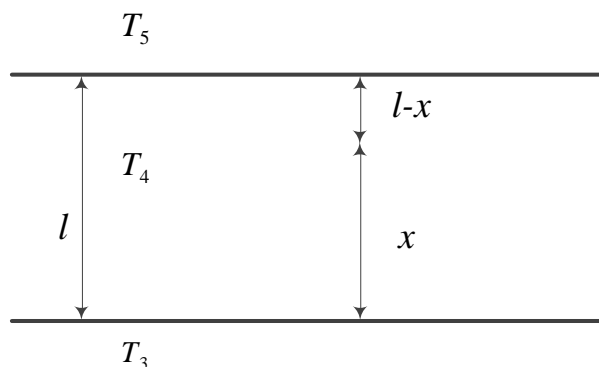


Рисунок 4 – К выводу уравнения теплопроводности

Рассмотрим в веществе, находящемся между пластинами, элементарный слой с некоторой температурой T_4 на расстоянии x от пластины с температурой

T_3 . Следовательно, расстояние от слоя до пластины с температурой T_5 будет равно $l - x$.

Считая, что температура зависит только от одной координаты x из уравнения (13) получаем, что плотность теплового потока равна

$$I_q = -\varkappa \frac{dT}{dx}. \quad (23)$$

Как было показано ранее (формулы (16) и (17)) $\varkappa \sim \sqrt{T}$ или $\varkappa = \alpha \sqrt{T}$, где $\alpha = const$. Тогда в соответствии с формулой (23) можно записать:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{I_q}{\varkappa} = -\frac{I_q}{\alpha \sqrt{T}}. \quad (24)$$

Проинтегрировав (24) по температуре от T_3 до T_4 и по x от 0 до x , находим зависимость температуры T_4 от расстояния x :

$$\begin{aligned} \int_{T_3}^{T_4} \sqrt{T} dT &= -\frac{I_q}{\alpha} \int_0^x dx, \\ \frac{2}{3} \left(T_4^{\frac{3}{2}} - T_3^{\frac{3}{2}} \right) &= -\frac{I_q}{\alpha} x, \\ T_4^{\frac{3}{2}} &= T_3^{\frac{3}{2}} - \frac{3I_q}{2\alpha} x. \end{aligned} \quad (25)$$

Проинтегрировав (24) по температуре от T_3 до T_5 и по x от 0 до l , выразим отношение $\frac{I_q}{\alpha}$:

$$\begin{aligned} \int_{T_3}^{T_5} \sqrt{T} dT &= -\frac{I_q}{\alpha} \int_0^l dx, \\ -\frac{I_q}{\alpha} &= \frac{2}{3l} \left(T_5^{\frac{3}{2}} - T_3^{\frac{3}{2}} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Подставляя выражение (26) в формулу (25), получим:

$$T_4 = T_3 \left[1 + \frac{x}{l} \left(\left(\frac{T_5}{T_3} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right) \right]^{\frac{2}{3}}, \quad (27)$$

где T_5 – температура верхней пластины, T_4 – температура вещества между пластинами, T_3 – температура нижней пластины, l – расстояние между пластинами, x – расстояние от пластины с температурой T_3 .

Теперь найдем коэффициент теплопроводности вещества, находящегося между двумя плоскими параллельными пластинами.

Плотность теплового потока от пластины с большей температурой к пластине с меньшей температурой выражается формулой (23). По определению, *плотность теплового потока* – это количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади поверхности:

$$I_q = \frac{Q_1}{tS}, \quad (28)$$

где Q_1 – количество тепла, испускаемое нагретой пластиной в направлении холодной, t – время прохождения тепла через вещество, S – площадь поверхности, через которую проходит теплота.

Поскольку расстояние между пластинами много меньше их линейных размеров, изменение температуры на единицу длины (в среде) $\frac{dT}{dx}$ в формуле (23)

можно представить, как

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{\Delta T}{l} = \frac{T_5 - T_3}{l}, \quad (29)$$

где ΔT – разность температур между пластинами, T_5 – температура верхней пластины (нагретой), T_3 – температура нижней пластины (холодной), l – расстояние между пластинами.

Тогда, подставляя (28) и (29) в (23), и, учитывая, что знак « \rightarrow » выражает направление переноса тепла от области с большей температурой к области с меньшей температурой, тогда как градиент направлен в сторону возрастания этой величины, получим, что коэффициент теплопроводности вещества равен:

$$\alpha = \frac{Q_1}{tS} \cdot \frac{l}{T_5 - T_3}. \quad (30)$$

Общее количество тепла, испускаемое нагретой пластиной равно

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (31)$$

где Q_1 – количество тепла, испускаемое нагретой пластиной в направлении холодной, Q_2 – количество тепла, теряемое нагретой пластиной за счет теплообмена с окружающей средой.

Из (31) следует что

$$Q_1 = Q - Q_2 = Q \cdot \left(1 - \frac{Q_2}{Q}\right) = Q \cdot k, \quad (32)$$

где $k = 1 - \frac{Q_2}{Q} = \frac{Q_1}{Q}$ – коэффициент, равный отношению количества тепла, испускаемого нагретой пластиной в направлении холодной, к общему количеству тепла, испускаемого нагретой пластиной.

По закону Джоуля – Ленца:

$$Q = RI^2t, \quad (33)$$

где R – сопротивление нагретой пластины, I – сила тока в цепи, t – время протекания тока через нагретую пластину.

Таким образом, из формул (33), (32) и (30), учитывая, что время прохождения тепла через вещество равно времени протекания тока через нагретую пластину, получаем, что коэффициент теплопроводности вещества, находящегося между двумя параллельными пластинами равен

$$\alpha = \frac{RI^2}{S} \cdot k \cdot \frac{l}{T_5 - T_3}, \quad (34)$$

где R – сопротивление нагретой пластины, I – сила тока в цепи, S – площадь поперечного сечения поверхности, k – коэффициент, равный отношению количества тепла, испускаемого нагретой пластиной в направлении холодной, к

общему количеству тепла, испускаемого нагретой пластиной, l – расстояние между пластинами, T_5 – температура верхней пластины (нагретой), T_4 – температура нижней пластины (холодной).

Для установки, используемой в работе:

$$R = 240 \text{ Ом}; S = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2; l = 23 \text{ мм}; k = 0,1.$$

Порядок выполнения задания

1. Переместите среднюю термопару в нижнее положение (при этом она касается нижней холодной пластины), поворачивая регулятор «высота» против часовой стрелки до упора. Переведите установку на *ручной режим* работы нагревателя тумблером «АВТ»-«РУЧН». Тумблер «нагрев» переключите в верхнее положение (нагрев включен). Установите силу тока, протекающего через нагреватель, равную 0,9 А регулятором «ток нагрева». Как только температура нагревателя (T_5) возрастет до 80°C , сразу уменьшите ток до 0,6 А и выждите пока установится температура нагревателя (около 10 мин).

Соответствие каналов прибора: T_5 – температура нагревателя, T_4 – подвижная термопара, T_3 – холодная пластина.

2. Измерьте температуру воздуха T_4 между пластинами в 10 различных точках, каждый раз поднимая среднюю термопару на 2 мм вверх. При этом каждый раз проводите измерения температуры холодной пластины T_3 . После каждого перемещения термопары необходимо выждать 2 минуты для установления теплового равновесия и только после этого снимать показания с приборов. Результаты измерений занесите в таблицу:

№	x , мм	T_5 , К	T_4 , К	T_3 , К	$T_{4\text{теор}}$, К

3. На основе проведенных измерений найдите распределение температур в воздухе, находящемся между двумя пластинами, поддерживаемыми при постоянных температурах, т.е. проверьте зависимость температуры воздуха T_4 между пластинами от расстояния x от холодной пластины. По экспериментальным данным постройте график $T(x)$.

4. Постройте график $T(x)$, используя формулу (27). Для этого предварительно рассчитайте $T_{4\text{теор}}$ и занесите в таблицу.

5. Сравните экспериментальную и теоретическую зависимости $T(x)$.

6. Рассчитайте коэффициент теплопроводности воздуха, находящегося между пластинами, по формуле (34), для чего используйте данные измерений температуры нижней пластины, температуры верхней пластины и силы тока, протекающего через нагреватель.

7. Сравните полученное значение α для воздуха с табличным.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Получите основное уравнение процессов переноса.
2. Что понимают под явлением теплопроводности?
3. Сформулируйте закон Фурье для теплопроводности газов.
4. Что выражает знак « \leftarrow » в уравнении Фурье для теплопроводности газов?
5. Каков физический смысл коэффициента теплопроводности, что он характеризует?
6. От каких факторов зависит теплопроводность газов?
7. Какова связь теплопроводности с другими коэффициентами, характеризующими процессы переноса?
8. Что называется плотностью теплового потока?
9. Каково распределение температур в газе, находящемся между двумя пластинами, поддерживаемыми при различных температурах?
10. Выведите формулу для расчета коэффициента теплопроводности вещества, находящегося между двумя параллельными пластинами.

2.2.8. Лабораторная работа № 6н «ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ»

Элементы теории

Общее уравнение переноса. Явления переноса – необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственный перенос энергии, импульса, массы, электрического заряда или какой-либо другой физической величины. Причины явлений переноса – наличие пространственных неоднородностей температуры (теплопроводность), средней скорости движения частиц системы (вязкость), состава (диффузия); а также действие внешнего электрического поля (электропроводность). Перенос физической величины происходит за счёт теплового движения частиц в направлении, обратном её градиенту. В результате система приближается к состоянию равновесия.

Введем некоторую скалярную величину G , которая характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле. Этим свойством может быть энергия, импульс, концентрация, электрический заряд и т.д.

Градиентом какой-либо величины (скалярной) G , зависящей от координат, называется вектор, характеризующий быстроту изменения этой величины в пространстве. Этот вектор направлен в сторону наиболее быстрого возрастания G и численно равен скорости этого возрастания.

Если в равновесном состоянии величина G постоянна по объему, то при наличии градиента χ , имеет место движение этой величины в направлении его уменьшения.

Для удобства расчетов предположим, что в неограниченной среде перенос количества G происходит в одном направлении, вдоль которого направим ось X . То есть, пусть ось X направлена вдоль градиента G . Выделим в среде площадку dS , перпендикулярную к оси X , как показано на рисунке 1.

Площадку dS пересекают молекулы, пришедшие со всевозможных направлений и пересекающие ее в направлении отрицательных значений оси X . Число молекул в объеме dV равно ndV , где n – концентрация молекул вещества.

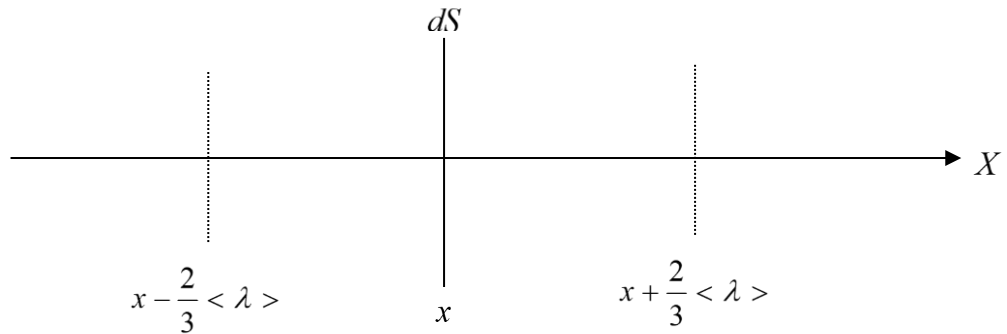


Рисунок 1 – К выводу общего уравнения переноса

Частица движется со средней скоростью $\langle v \rangle$ и, следовательно, проходит среднюю длину свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ за время $\tau = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}$. Поэтому средняя частота столкновений (среднее число столкновений за одну секунду) равна $v' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle}$. В течение времени dt число молекул $v'ndVdt$ из данного объема в результате столкновений летят изотропно⁹ по всевозможным направлениям, в том числе и в направлении площадки dS , которая видна из элемента объема dV под углом θ . Число молекул, пересекших площадку dS и на пути от элемента объема dV не испытавших ни одного последующего столкновения, равно:

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} v' n dV dt \exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right), \quad (1)$$

где $\exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right)$ – множитель, который учитывает выбывание молекул из пучка из-за столкновений с другими молекулами, а $\frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2}$ – множитель, который определяет число молекул, приходящихся на данный телесный угол и r – расстояние от объема dV до центра площадки dS .

Поток числа молекул, пересекающих поверхность в единицу времени, равен:

$$\begin{aligned} v &= \int \frac{dN}{dS dt} = \frac{v' n}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} dr \exp\left(-\frac{r}{\langle \lambda \rangle}\right) = \\ &= \frac{1}{4} v' \langle \lambda \rangle n = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle = v' \langle \lambda \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, v' – среднее число столкновений в секунду и $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега.

Теперь вычислим среднее расстояние вдоль оси X , которое проходят молекулы, пересекающие площадку dS после последнего столкновения. Из

⁹ Изотропность – одинаковость физических свойств по всем направлениям.

теории вероятности известно, что среднее значение непрерывно изменяющейся величины равно

$$\langle x \rangle = \frac{\int x dN}{\int dN}, \quad (3)$$

где dN задается формулой (1). В результате интегрирования (3) выражение для среднего расстояния, пробегаемого молекулами, пересекающими площадку dS с рисунка 1 после последнего столкновения примет вид:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Запишем G на расстоянии $\frac{2}{3} \langle \lambda \rangle$ от площадки dS с учетом того, что эта величина $\langle x \rangle$ в большинстве случаев достаточно мала и ограничившись первым членом разложения в ряд Тейлора в точке x :

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle\right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \quad (5)$$

Поток числа молекул в направлении оси X , согласно формуле (2) равен $\frac{n\langle v \rangle}{4}$. Следовательно, поток G сквозь площадку dS в направлении отрицательных значений оси X равен

$$I_G^- = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle \left(G(x) + \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right), \quad (6)$$

а в направлении положительных значений оси X дается выражением

$$I_G^+ = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \left(G(x) - \frac{2}{3} \langle \lambda \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right), \quad (7)$$

Следовательно, суммарный поток в положительном направлении оси X в точке x имеет вид

$$I_G = I_G^+ + I_G^- = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial G}{\partial x}, \quad (8)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, $\frac{\partial G}{\partial x}$ – частная производная величины G по x .

Уравнение (8) является основным уравнением процессов переноса количества G .

Здесь использован символ частной производной, поскольку величина G зависит и от времени t и от координаты x .

Выражение (8) можно легко обобщить на случай трехмерного пространства:

$$I_G = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial G}{\partial n}, \quad (9)$$

где

$$\vec{e}_n \frac{\partial G}{\partial n} = \text{grad}G = \vec{e}_x \frac{\partial G}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial G}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (10)$$

где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ – единичные векторы, направленные по осям прямоугольной системы координат, \vec{e}_n – единичный вектор, направленный по нормали в сторону возрастания G .

Уравнение Фурье для теплопроводности газов

Теплопроводность – это процесс переноса теплоты из области с более высокой температурой в область, где она ниже, в результате теплового движения микрочастиц в среде. Таким образом, передача теплоты при теплопроводности приводит к выравниванию температуры среды.

Силы взаимодействия между молекулами газа не велики и, следовательно, не оказывают существенного влияния на их движение. Кроме того, молекулы газа проходят свободно без столкновений расстояние, соответствующее средней длине свободного пробега. Следовательно, теплопроводность в газах осуществляется передачей теплового движения от одних молекул другим в большей степени в результате перемещения молекул газа и в меньшей – в результате их взаимодействия друг с другом.

Предположим, что передача теплоты осуществляется исключительно путем теплообмена, что конвекции нет, и, что потерями теплоты на излучение можно пренебречь. Кроме того, будем предполагать, что объем системы остается постоянным, так что никаких перемещений вещества в процессе передачи теплоты не возникает. И сначала, для простоты, ограничимся рассмотрением одномерной задачи, когда температура среды, помимо времени, зависит только от одной пространственной координаты.

В этом случае (в случае теплопроводности) G есть средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Она переменна в том случае, если от точки к точке меняется температура. При этом I_G – поток теплоты, который входил в уравнение (9) и который далее будем обозначать I_q .

Из теоремы о равномерном распределении энергии по степени свободы имеем

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{kN_A}{N_A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{c_{v,V}}{N_A} T, \quad (11)$$

где T – температура, i – число степеней свободы, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, $c_{v,V}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Тогда подставляя это G в уравнение переноса (8) получим

$$I_q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{c_{v,V}}{N_A} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = -\alpha \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12)$$

То есть уравнение Фурье для теплопроводности газов

$$I_q = -\alpha \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (13)$$

где I_q – плотность теплового потока (то есть количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади поверхности), α – коэффициент теплопроводности, $\frac{\partial T}{\partial x}$ – частная производная температуры T по x .

Уравнение (13) можно обобщить на трехмерный случай:

$$I_q = -\alpha \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (14)$$

или в векторном виде:

$$\vec{I}_q = -\alpha \text{grad}T, \quad (15)$$

где \vec{I}_q – вектор плотности теплового потока, α – коэффициент теплопроводности, $\text{grad}T$ – градиент температуры.

В уравнении Фурье для теплопроводности газов знак « \leftarrow » выражает направление переноса тепла от области с большей температурой к области с меньшей температурой, тогда как градиент направлен в сторону возрастания этой величины.

Коэффициент теплопроводности газов

Коэффициент пропорциональности α в уравнении Фурье для теплопроводности (15) – это и есть *коэффициент теплопроводности*. Он является физическим параметром, характеризующим интенсивность процесса теплопроводности в веществе, т.е. скорость переноса тепла.

Физический смысл коэффициента теплопроводности α вытекает непосредственно из закона Фурье (15): коэффициент теплопроводности численно равен плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице. Это означает, что в случае однородного изотропного тела коэффициент теплопроводности численно равен количеству теплоты, проходящему через единицу поверхности в единицу времени вследствие теплопроводности при перепаде температуры на единицу длины нормали, равном одному градусу. В случае изотропной среды, когда величина коэффициента α не зависит от направления, векторы \vec{I}_q и $\text{grad}T$ лежат на одной прямой, но направлены в противоположные стороны.

Размерность коэффициента теплопроводности в системе СИ – ватт на метр-кельвин: $[\alpha] = \frac{Вт}{м \cdot К}$.

Теплопроводность зависит от агрегатного состояния вещества, его состава, чистоты, температуры, давления и других факторов.

Что касается зависимости от агрегатного состояния, то теплопроводность газов при нормальных условиях обычно в несколько десятков и сотен раз меньше теплопроводности жидкостей, и в сотни тысяч и миллионы раз меньше, чем теплопроводность твердых тел. Численное значение α для воздуха при нормальных условиях составляет $0,0262 \frac{Вт}{м \cdot К}$.

Из уравнения (12) видно, что коэффициент теплопроводности газов

$$\alpha = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{c_{v,V}}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_v, \quad (16)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, $c_{v,V}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, N_A – число Авогадро, $\rho = n m_0$ –

плотность вещества, $c_V = \frac{c_{v,V}}{N_A m_0}$ – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, m_0 – масса молекулы.

Теперь рассмотрим, от каких факторов зависит и, следовательно, от каких не зависит коэффициент теплопроводности газов.

Поскольку $\langle \lambda \rangle$ для всех молекул примерно одинаковы, и значения $c_{v,V}$ мало отличаются для различных газов, главное изменение теплопроводности при фиксированной концентрации n частиц газа происходит из-за различия в средней скорости теплового движения молекул:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}, \quad (17)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура вещества, m_0 – масса молекулы.

Из формул (16) и (17) следует, что коэффициент теплопроводности газов обратно пропорционален $\sqrt{m_0}$ (у легких газов коэффициент теплопроводности больше, чем у тяжелых) и прямо пропорционален \sqrt{T} . В действительности же коэффициент теплопроводности, как показывает опыт, растет с температурой несколько быстрее, чем \sqrt{T} . Это объясняется тем, что коэффициент теплопроводности прямо пропорционален еще и средней длине свободного пробега, а эта величина тоже растет с температурой. Для многоатомных газов необходимо еще учесть возрастание теплоемкости $c_{v,V}$ с температурой.

Из входящих в (16) величин только число молекул в единице объема n и длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ зависят от давления. Но n прямо пропорционально давлению газа ($p = nkT$), а $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна давлению газа, так как средняя длина свободного пробега молекулы газа

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (18)$$

где d – эффективный диаметр молекулы, n – концентрация молекул.

Следовательно, коэффициент теплопроводности газов не зависит от давления (исключение составляет случай малых давлений).

Установим связь коэффициента теплопроводности с другими коэффициентами, характеризующими процессы переноса.

Известно, что коэффициент динамической вязкости равен

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle m_0 = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (19)$$

где n – концентрация молекул вещества, $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, m_0 – масса молекулы, ρ – плотность вещества.

Коэффициент диффузии равен:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (20)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя скорость молекул вещества, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Тогда из выражений (16), (19) и (20) следует, что

$$\alpha = \frac{\eta c_{v,V}}{m_0 N_A} = \eta c_V, \quad (21)$$

и

$$\alpha = \frac{D c_{v,V}}{N_A} = D \rho c_V, \quad (22)$$

где α – коэффициент теплопроводности, η – коэффициент динамической вязкости, D – коэффициент диффузии, $c_{v,V}$ – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, c_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме, N_A – число Авогадро, m_0 – масса молекулы, ρ – плотность вещества.

Наличие этой связи между коэффициентами процессов переноса обусловлено одинаковой физической природой процессов переноса и тем, что все они описываются одинаковыми уравнениями вида (8).

Задание: экспериментально исследовать явление теплопроводности газов, на примере воздуха.

Оборудование и принадлежности: установка для исследования явления теплопроводности газов.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Для исследования явления теплопроводности газов в работе выбран метод, позволяющий рассмотреть одномерный случай распространения тепла в газах. Для этого используется установка, показанная на рисунке 2, основным рабочим элементом которой является плоский нагреватель, схема которого показана на рисунке 3.

На рисунке 3 нагреватель 1 в установке представляет собой металлическую пластину, вмонтированную в корпус из теплоизолирующего материала. Нижняя холодная пластина 2 приведена в тепловой контакт с массивной дюралевой плитой 3, что обеспечивает хороший теплообмен с окружающей средой и позволяет поддерживать пластину 2 практически при постоянной комнатной температуре. Пространство между пластинами для уменьшения теплообмена между исследуемым воздухом и окружающей средой изолировано боковыми стенками из пенопласта 4.

Для измерения температуры используются две термопары 5: одна вмонтирована в верхнюю пластину (нагреватель), а вторая закреплена на конце тонкого вертикального стержня, расположенного между верхней и нижней пластинами. Последняя термопара служит для измерения температуры воздуха и может перемещаться вверх и вниз с помощью тумблера 15. Каждая термопара подключена к датчику температуры.

На передней панели установки расположены: тумблер включения-выключения аппарата «сеть», тумблер 17 включения /выключения перемещения термопары, тумблер 14 включения нагрева верхней пластины «нагрев», тумблер 16 переключения автоматического («АВТ») и ручного («РУЧН») режимов работы нагревателя, индикатор 11 тока нагрева, индикатор 12 высоты термопары;

регулятор 13 силы тока, протекающего через нагреватель, индикатор «ток нагрева», блок регистрации температур 6. В блок 6 входят индикатор значений температур 7, индикатор значений предельно допустимых температур 8, кнопка «прог» для ручного переключения каналов, кнопки 9 и 10 – для задания предельных допустимых температур. В данной установке на первом канале регистрируется температура нагревателя (в градусах Цельсия), на втором – температура воздуха (в градусах Цельсия) между пластинами.



Рисунок 2 – Внешний вид установки для исследования теплопроводности газов

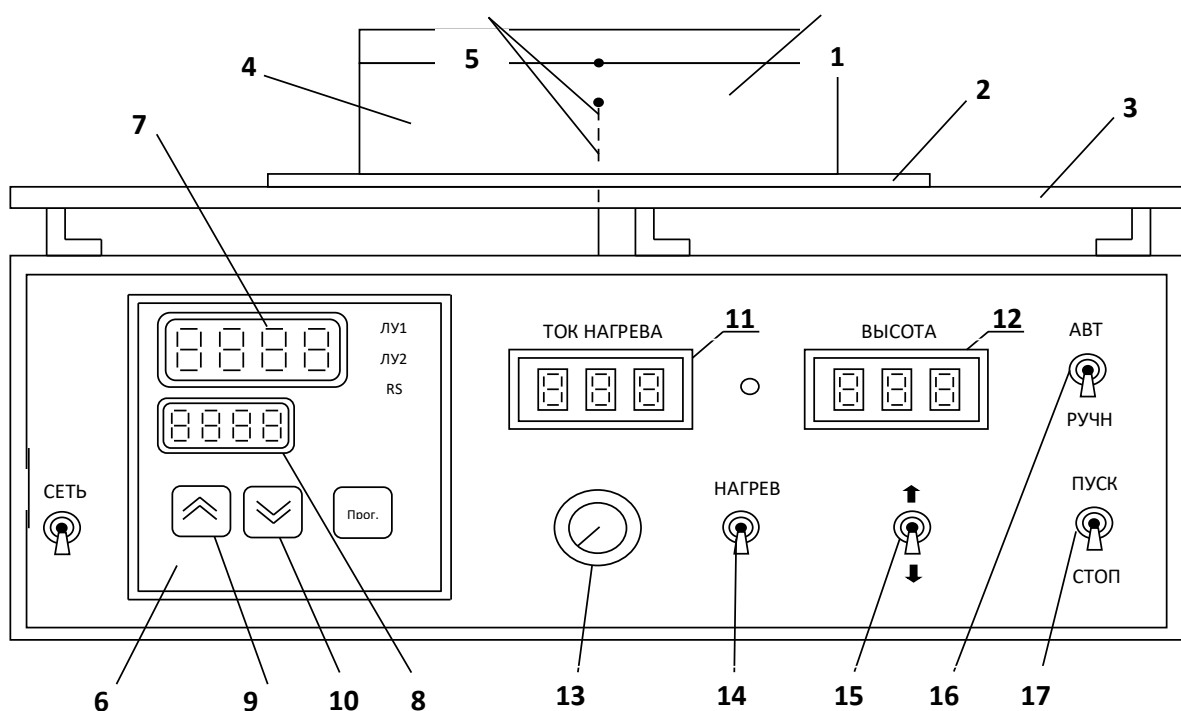


Рисунок 3 – Структурная схема установки для исследования теплопроводности газов

ОБЩИЕ МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Не оставляйте прибор включенным без наблюдения.
2. После окончания работ отключите установку от электросети. Не включайте и не выключайте установку при помощи шнура электропитания. Вилку шнура электропитания включать и выключать из розетки можно, если положение выключателя сети обеспечивает выключенное состояние установки (положение 0).
3. Не ставьте предметы на питающий кабель.
4. Запрещается включать установку при снятой верхней крышке!

Теория метода. Найдем распределение температур в веществе, находящемся между двумя большими плоскими параллельными пластинами, если последние поддерживают при температурах T_5 и T_3 , расстояние между ними равно l и теплопроводность вещества $\varkappa \sim \sqrt{T}$. То есть, найдем зависимость температуры вещества (газа) между пластинами T_4 от расстояния x от пластины с меньшей температурой.

Пусть T_5 – температура верхней пластины, T_3 – температура нижней пластины, l – расстояние между ними, как показано на рисунке 4. Причем $T_5 > T_3$.

Рассмотрим в веществе, находящемся между пластинами, элементарный слой с некоторой температурой T_4 на расстоянии x от пластины с температурой T_3 . Следовательно, расстояние от слоя до пластины с температурой T_5 будет равно $l - x$.

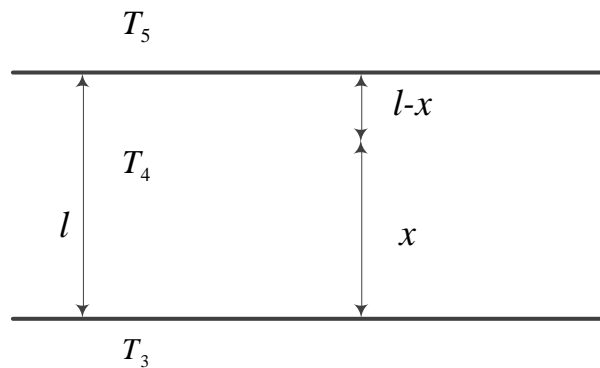


Рисунок 4 – К выводу уравнения теплопроводности

Считая, что температура зависит только от одной координаты x из уравнения (13) получаем, что плотность теплового потока равна

$$I_q = -\varkappa \frac{dT}{dx}. \quad (23)$$

Как было показано ранее (формулы (16) и (17)) $\varkappa \sim \sqrt{T}$ или $\varkappa = \alpha \sqrt{T}$, где $\alpha = const$. Тогда в соответствии с формулой (23) можно записать:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{I_q}{\varkappa} = -\frac{I_q}{\alpha \sqrt{T}}. \quad (24)$$

Проинтегрировав (24) по температуре от T_3 до T_4 и по x от 0 до x , находим зависимость температуры T_4 от расстояния x :

$$\int_{T_3}^{T_4} \sqrt{T} dT = -\frac{I_q}{\alpha} \int_0^x dx,$$

$$\frac{2}{3} \left(T_4^{\frac{3}{2}} - T_3^{\frac{3}{2}} \right) = -\frac{I_q}{\alpha} x,$$

$$T_4^{\frac{3}{2}} = T_3^{\frac{3}{2}} - \frac{3I_q}{2\alpha} x. \quad (25)$$

Проинтегрировав (24) по температуре от T_3 до T_5 и по x от 0 до l , выразим отношение $\frac{I_q}{\alpha}$:

$$\int_{T_3}^{T_5} \sqrt{T} dT = -\frac{I_q}{\alpha} \int_0^l dx,$$

$$-\frac{I_q}{\alpha} = \frac{2}{3l} \left(T_5^{\frac{3}{2}} - T_3^{\frac{3}{2}} \right). \quad (26)$$

Подставляя выражение (26) в формулу (25), получим:

$$T_4 = T_3 \left[1 + \frac{x}{l} \left(\left(\frac{T_5}{T_3} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right) \right]^{\frac{2}{3}}, \quad (27)$$

где T_5 – температура верхней пластины, T_4 – температура вещества между пластинами, T_3 – температура нижней пластины, l – расстояние между пластинами, x – расстояние от пластины с температурой T_3 .

Теперь найдем коэффициент теплопроводности вещества, находящегося между двумя плоскими параллельными пластинами.

Плотность теплового потока от пластины с большей температурой к пластине с меньшей температурой выражается формулой (23). По определению, *плотность теплового потока* – это количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади поверхности:

$$I_q = \frac{Q_1}{tS}, \quad (28)$$

где Q_1 – количество тепла, испускаемое нагретой пластиной в направлении холодной, t – время прохождения тепла через вещество, S – площадь поверхности, через которую проходит теплота.

Поскольку расстояние между пластинами много меньше их линейных размеров, изменение температуры на единицу длины (в среде) $\frac{dT}{dx}$ в формуле (23)

можно представить, как

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{\Delta T}{l} = \frac{T_5 - T_3}{l}, \quad (29)$$

где ΔT – разность температур между пластинами, T_5 – температура верхней пластины (нагретой), T_3 – температура нижней пластины (холодной), l – расстояние между пластинами.

Тогда, подставляя (28) и (29) в (23), и, учитывая, что знак « \rightarrow » выражает направление переноса тепла от области с большей температурой к области с меньшей температурой, тогда как градиент направлен в сторону возрастания этой величины, получим, что коэффициент теплопроводности вещества равен:

$$\alpha = \frac{Q_1}{tS} \cdot \frac{l}{T_5 - T_3}. \quad (30)$$

Общее количество тепла, испускаемое нагретой пластиной равно

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (31)$$

где Q_1 – количество тепла, испускаемое нагретой пластиной в направлении холодной, Q_2 – количество тепла, теряемое нагретой пластиной за счет теплообмена с окружающей средой.

Из (31) следует что

$$Q_1 = Q - Q_2 = Q \cdot \left(1 - \frac{Q_2}{Q}\right) = Q \cdot k, \quad (32)$$

где $k = 1 - \frac{Q_2}{Q} = \frac{Q_1}{Q}$ – коэффициент, равный отношению количества тепла, испускаемого нагретой пластиной в направлении холодной, к общему количеству тепла, испускаемого нагретой пластиной.

По закону Джоуля – Ленца:

$$Q = RI^2t, \quad (33)$$

где R – сопротивление нагретой пластины, I – сила тока в цепи, t – время протекания тока через нагретую пластину.

Таким образом, из формул (33), (32) и (30), учитывая, что время прохождения тепла через вещество равно времени протекания тока через нагретую пластину, получаем, что коэффициент теплопроводности вещества, находящегося между двумя параллельными пластинами равен

$$\alpha = \frac{RI^2}{S} \cdot k \cdot \frac{l}{T_5 - T_3}, \quad (34)$$

где R – сопротивление нагретой пластины, I – сила тока в цепи, S – площадь поперечного сечения поверхности, k – коэффициент, равный отношению количества тепла, испускаемого нагретой пластиной в направлении холодной, к общему количеству тепла, испускаемого нагретой пластиной, l – расстояние между пластинами, T_5 – температура верхней пластины (нагретой), T_4 – температура нижней пластины (холодной).

Для установки, используемой в работе:

$$R = 240 \text{ Ом}; S = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2; l = 23 \text{ мм}.$$

Порядок выполнения задания

1. Включить установку тумблером «сеть». Переместить термопару в нижнее положение (при этом она касается нижней холодной пластины), переведя тумблер 17 в положение «ПУСК» и тумблер 15 в положение « \downarrow ». Убедиться, что тумблер «нагрев» переключен в нижнее положение (нагрев отсутствует). Установить автоматический режим работы нагревателя тумблером «АВТ»-

«РУЧН». Включить нагреватель тумблером «нагрев». Выждать пока установится температура нагревателя, равная 60 °С.

2. Измерить температуру воздуха между пластинами в 12 различных точках, каждый раз поднимая среднюю термопару на 2 мм вверх. После каждого перемещения термопары необходимо выждать 2 мин для установления теплового равновесия и только после этого снимать показания с приборов. Результаты измерений занести в таблицу: Значение температуры T_3 равно температуре воздуха в помещении.

№	x , мм	T_5 , К	T_4 , К	T_3 , К	$T_{2теор}$, К

3. На основе проведенных измерений найти распределение температур в воздухе, находящемся между двумя пластинами, поддерживаемыми при постоянных температурах, т.е. проверить зависимость температуры воздуха T_2 между пластинами от расстояния x от холодной пластины. Построить график $T(x)$.

4. Построить график $T(x)$, используя формулу (27). Для этого предварительно рассчитать $T_{2теор}$ и занести в таблицу.

5. Сравнить экспериментальную и теоретическую зависимости $T(x)$.

6. Перевести установку на ручной режим работы нагревателя тумблером «АВТ»-«РУЧН». Установить силу тока, протекающего через нагреватель, равную 0,9 А регулятором «ток нагрева». Как только температура нагревателя возрастет до 80 °С, сразу уменьшить ток до 0,6 А и выждать пока установится температура нагревателя (около 10 минут).

7. Провести измерения температуры нижней пластины, температуры верхней пластины и силы тока, протекающего через нагреватель.

8. Рассчитать коэффициент теплопроводности воздуха, находящегося между пластинами, по формуле (34). Сравнить полученное значение α для воздуха с табличным.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Получите основное уравнение процессов переноса.
2. Что понимают под явлением теплопроводности?
3. Сформулируйте закон Фурье для теплопроводности газов.
4. Что выражает знак « \leftarrow » в уравнении Фурье для теплопроводности газов?
5. Каков физический смысл коэффициента теплопроводности, что он характеризует?
6. От каких факторов зависит теплопроводность газов?
7. Какова связь теплопроводности с другими коэффициентами, характеризующими процессы переноса?

8. Что называется плотностью теплового потока?
9. Каково распределение температур в газе, находящемся между двумя пластинами, поддерживаемыми при различных температурах?
10. Выведите формулу для расчета коэффициента теплопроводности вещества, находящегося между двумя параллельными пластинами.

2.2.9. Лабораторная работа № 7 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ВОЗДУХА МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (МЕТОДОМ КЛЕМАНА - ДЕЗОРМА)»

Элементы теории

Общие сведения. Для характеристики тепловых свойств вещества вводится понятие теплоемкостей: полной, удельной, молярной. Молярная теплоемкость вещества равна количеству теплоты, необходимой для изменения температуры единицы количества вещества на один кельвин:

$$c_v = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1)$$

где ν – количество вещества, T – абсолютная температура.

Согласно первому закону термодинамики количество теплоты, сообщаемое термодинамической системе, идёт на изменение её внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил. При бесконечно малом изменении состояния системы

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2)$$

Воздух при обычных условиях можно считать идеальным газом. Внутренняя энергия идеального газа равна кинетической энергии теплового движения атомов и молекул газа и определяется соотношением

$$U = \frac{i}{2} \nu RT, \quad (3)$$

где i – число степеней свободы частицы (молекулы или атома газа). Для одноатомного газа $i = 3$, двухатомного – $i = 5$.

Работа, совершаемая газом при бесконечно малом изменении его объёма

$$\delta A = p dV, \quad (4)$$

где p – давление газа, V – его объём.

Подставляя (3) и (4) в (2), а затем выражение для δQ в (1), получим

$$c_v = \frac{i}{2} R + \frac{pdV}{\nu dT}. \quad (5)$$

Теплоёмкость вещества зависит от его химического состава, массы и условий, при которых происходит нагревание (или охлаждение). Зависимость теплоёмкости от условий процесса изменения состояния особенно заметна у газов. Различают молярную теплоёмкость газа при постоянном объёме $c_{v,V}$ и при постоянном давлении $c_{v,p}$.

Если изменение состояния газа протекает при постоянном объёме, то $dV = 0$, из (5) получаем

$$c_{v,V} = \frac{i}{2} R. \quad (6)$$

Если изменение состояния газа протекает при постоянном давлении ($p = const$), то, дифференцируя уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = \nu RT$, находим:

$$pdV = \nu R dT . \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), получаем

$$c_{v,p} = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R . \quad (8)$$

Уравнение (8), с учётом (6), можно записать в виде:

$$c_{v,p} = c_{v,V} + R . \quad (9)$$

Это соотношение называется *уравнением Майера*.

Отношение теплоемкостей (полной, удельной или молярной)

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{v,p}}{c_{v,V}} = \frac{i+2}{i} \quad (10)$$

определяется только числом степеней свободы молекулы газа и играет большую роль в молекулярной физике. Значение γ для разных газов различно.

Для определения теплоемкостей газов опытным путем было предложено много различных методов, которые дают возможность измерять $c_{v,p}$ и отношение $\frac{c_{v,p}}{c_{v,V}}$, т.е. величину γ .

1. Калориметрический метод. Для измерения $c_{v,p}$ нагретый газ заставляют под постоянным давлением протекать по змеевику, погруженному в калориметр, которому газ отдает свою теплоту. Так как при этом можно пропустить по змеевику значительное количество газа, то измерения $c_{v,p}$ можно произвести с большой точностью. Величину $c_{v,V}$ можно вычислить, если известно отношение теплоемкостей γ .

2. Электрические методы определения удельных теплоемкостей газов основаны на непосредственном измерении при помощи термоэлементов изменения электрического сопротивления, возникающего в термоэлементах при изменении температуры. Электрические методы применяются как для определения $c_{v,p}$, так и $c_{v,V}$.

3. Метод адиабатического расширения (метод Клемана – Дезорма) применяется только для определения $\gamma = \frac{c_{v,p}}{c_{v,V}} = \frac{c_p}{c_v}$.

4. Метод акустический, основанный на применении формулы Лапласа служит также для определения γ .

В данной работе мы рассмотрим *метод адиабатического расширения*.

Задание: экспериментально определить отношение $\gamma = \frac{c_{v,p}}{c_{v,V}} = \frac{c_p}{c_v}$ воздуха

методом Клемана – Дезорма.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для проведения измерений показана на рисунке 1 и состоит из насоса 1, баллона с воздухом 2 и манометра 3. Баллон соединяется с насосом с помощью шланга с краном.

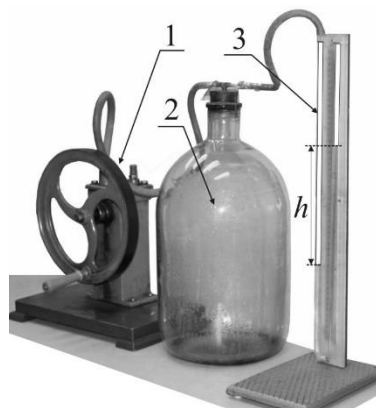


Рисунок 1 – Установка для проведения эксперимента

Теория метода. Открыв кран в шланге, при помощи насоса 1 в сосуд 2 накачиваем воздух до некоторого давления p_1 , избыток которого над атмосферным давлением определяем по манометру 3, сообщающемуся с сосудом 2, и закрываем кран. Обозначим V_1 – объем сосуда, v_1 – количество находящегося в нём газа. Когда газ в сосуде, нагретый при накачивании и сжатии, охладится и примет температуру комнаты, кран в шланге открываем на короткое время, чтобы давление в сосуде 2 стало равным атмосферному, и закрываем кран. При этом часть газа выйдет из сосуда. Обозначим v_2 – количество оставшегося газа в сосуде.

Газ в сосуде, расширяясь при открытии крана, займет некоторый объем V_2 . Расширение газа происходит очень быстро, и за этот короткий промежуток времени теплообмена с окружающим воздухом не происходит. Поэтому процесс расширения газа можно считать адиабатическим. Работа, затраченная газом на расширение, сопровождается охлаждением газа в сосуде, и температура его падает ниже температуры комнаты. Спустя некоторое время газ снова нагревается до температуры комнаты, причем его давление при нагревании возрастает до некоторой величины p_2 , которая больше атмосферного давления. Избыток давления газа над атмосферным давлением опять определяем по манометру 3. Рассмотрим три состояния газа в сосуде.

1-ое состояние – состояние сжатого газа, его количество v_1 , объем V_1 , давление p_1 и температура T , равная температуре комнаты.

2-ое состояние – состояние газа сразу же после расширения, когда открыли кран. Его количество v_1 , давление равно атмосферному $p_{атм}$, температура ниже комнатной, но объем V_2 будет больше объема сосуда, часть газа выйдет из сосуда.

3-е состояние – состояние газа в сосуде после закрытия крана, когда его температура сравнялась с комнатной температурой. Его количество v_1 , объем V_1 , давление p_2 и температура T , равная комнатной.

Количество газа v'_1 , оставшегося в баллоне после расширения, найдём из пропорции $\frac{v'_1}{v_1} = \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow$

$$v'_1 = \frac{V_1}{V_2} v_1. \quad (11)$$

Запишем уравнение Клапейрона-Менделеева для 1-го и 3-го состояний газа в сосуде:

$$p_1 V_1 = v_1 R T. \quad (12)$$

$$p_2 V_1 = v'_1 R T. \quad (13)$$

Подставив (11) в (13), получаем

$$p_2 V_2 = v_1 R T. \quad (14)$$

Из (14) и (12) следует, что

$$p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (15)$$

Переход газа из 1-го состояния во 2-ое является адиабатическим. К такому переходу применимо уравнение Пуассона:

$$p_1 V_1^\gamma = p_{атм} V_2^\gamma. \quad (16)$$

Возведя уравнение (15) в степень γ и разделив его на уравнение (16), получим:

$$\frac{p_1^\gamma}{p_1} = \frac{p_2^\gamma}{p_{атм}} \quad (17)$$

или

$$\gamma \ln p_1 - \ln p_1 = \gamma \ln p_2 - \ln p_{атм}.$$

Решая последнее уравнение относительно γ , получим

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_{атм}}{\ln p_1 - \ln p_2}.$$

Учитывая, что $p_1 = p_{атм} + \rho g h_1$, $p_2 = p_{атм} + \rho g h_2$, где ρ – плотность манометрической жидкости, h_1 и h_2 – разность уровней жидкости в трубках манометра в 1-м и 3-м состояниях, получаем

$$\gamma = \frac{\ln(p_{атм} + \rho g h_1) - \ln p_{атм}}{\ln(p_{атм} + \rho g h_1) - \ln(p_{атм} + \rho g h_2)}. \quad (18)$$

Так как $\rho g h_1 \ll p_{атм}$ и $\rho g h_2 \ll p_{атм}$, то, разлагая логарифмы, содержащие $\rho g h_1$ и $\rho g h_2$ в ряд Тейлора и ограничиваясь членами первого порядка малости, получим:

$$\ln(p_{атм} + \rho g h_1) \approx \ln p_{атм} + \frac{\rho g h_1}{p_{атм}}, \quad (19)$$

$$\ln(p_{атм} + \rho g h_2) \approx \ln p_{атм} + \frac{\rho g h_2}{p_{атм}}. \quad (20)$$

Подставляя (19) и (20) в (18), получаем

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}. \quad (21)$$

Уравнение (21) можно записать в виде

$$h_2 = \frac{\gamma - 1}{\gamma} h_1. \quad (22)$$

Обозначив

$$a = \frac{\gamma - 1}{\gamma}, \quad (23)$$

при n измерениях уравнение принимает вид

$$h_{2i} = ah_{1i}, \quad (24)$$

где $i = 1, 2, 3, \dots, n$ – порядковый номер измерения.

Методом наименьших квадратов можно найти наилучшее значение величины a и её абсолютную случайную погрешность Δa_c , а затем из (23) – наилучшее значение γ и $\Delta \gamma_c$.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{10} h_{1i} h_{2i}}{\sum_{i=1}^{10} h_{1i}^2}. \quad (25)$$

Стандартное отклонение

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{10} \left(\frac{\sum_{i=1}^{10} h_{2i}^2}{\sum_{i=1}^{10} h_{1i}^2} - a^2 \right)}. \quad (26)$$

Из (23) находим γ и его случайную погрешность. При $n = 10$

$$\gamma = \frac{1}{1 - a}, \quad (27)$$

$$\varepsilon_{\gamma,сл} = \varepsilon_{a,сл} = \frac{3\sigma_a}{a}. \quad (28)$$

Абсолютная приборная погрешность прямых измерений h_1 и h_2 равна половине цены деления шкалы $\Delta h_{1,пр} = \Delta h_{2,пр} = \Delta h = 0,5 \text{ мм}$. Абсолютная погрешность округления равна произведению доверительной вероятности P на половину цены деления шкалы прибора. При $P = 0,95$ $\Delta h_{окр} = 0,95 \cdot 0,5 \text{ мм} \approx 0,48 \text{ мм} \approx 0,5 \text{ мм} = \Delta h$. Относительные погрешности приборная и округления γ находятся по обычным правилам. Так как Δh_1 и Δh_2 измеряются по одной и той же шкале, то

$$\varepsilon_{\gamma,пр} = \frac{1}{\gamma} \left| \frac{\partial \gamma}{\partial h_1} \right| \Delta h_{1,пр} + \frac{1}{\gamma} \left| \frac{\partial \gamma}{\partial h_2} \right| \Delta h_{2,пр} = \frac{h_1 + h_2}{h_1(h_1 - h_2)} \Delta h. \quad (29)$$

Относительная погрешность округления $\varepsilon_{\gamma,окр} = \varepsilon_{\gamma,пр}$. Учитывая (28) и (29), находим полную относительную погрешность косвенных измерений γ

$$\varepsilon_{\gamma} = \sqrt{\varepsilon_{\gamma,сл}^2 + \varepsilon_{\gamma,пр}^2 + \varepsilon_{\gamma,окр}^2}. \quad (30)$$

Порядок выполнения задания

1. При помощи ручного насоса накачать воздух в сосуд 2 так, чтобы разность уровней жидкости в коленах манометра равнялась 15 – 20 см, закрыть кран, подождать пока уровни жидкости в коленах манометра перестанут изменяться

(температура воздуха в колбе станет равной комнатной), отсчитать разность уровней в коленах манометра h_1 .

2. Быстро открыть кран и, как только уровни жидкости в коленах манометра сравняются, закрыть кран, выждать время, пока температура воздуха в колбе станет равна комнатной, отсчитать разность уровней в коленах манометра h_2 .

3. Выполните пункты 1 и 2 $n = 10$ раз. По формуле (25) определите a . Заполните таблицу 1.

4. По формуле (27) определите γ . По формулам (26) и (28) определите $\varepsilon_{\gamma,сл}$.

5. По формуле (29) определите относительную приборную погрешность и погрешность округления γ . По формуле (30) найдите полную относительную, из неё – абсолютную погрешности косвенных измерений величины γ . Результаты расчётов занесите в таблицу 2.

Таблица 1 – Результаты измерений и расчётов показателя адиабаты γ и $\Delta\gamma_c$ методом Клемана-Дезорма

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$h_1, \text{см}$										
$h_2, \text{см}$										
$h_1 h_2, \text{см}^2$										
$h_1^2, \text{см}^2$										
$h_2^2, \text{см}^2$										
$\sum_{i=1}^{10} h_{1i} h_{2i} =$				$\sum_{i=1}^{10} h_{1i}^2 =$				$\sum_{i=1}^{10} h_{2i}^2 =$	$a^2 =$	

Таблица 2 – Результаты расчётов для определения γ , $\Delta\gamma$ и ε_γ

a	$\Delta a_{сл}$	γ	$\Delta\gamma_{сл}$	$\varepsilon_{\gamma,сл}$	$\varepsilon_{\gamma,пр}$	$\varepsilon_{\gamma,окр}$	ε_γ	$\Delta\gamma$

Контрольные вопросы

1. Что называется теплоемкостью тела? Как определяется и от чего зависит эта величина? Каковы единицы ее измерения?

2. Что называется удельной теплоемкостью вещества? Как определяется и от чего зависит эта величина? Каковы единицы ее измерения?

3. Что называется молярной теплоемкостью? Как определяется и от чего зависит эта величина? Каковы единицы ее измерения?

4. Запишите и поясните первый закон термодинамики.

5. Запишите и поясните выражение для внутренней энергии идеального газа.

6. Получите выражение для изохорной молярной теплоемкости идеального газа.

7. Получите выражение для изобарной молярной теплоемкости идеального газа и уравнение Роберта Майера.

8. Какой процесс называется адиабатическим? Запишите первый закон термодинамики для адиабатического процесса.

9. Что называется политропическим процессом? Запишите уравнение политропического процесса.

10. Получите расчетную формулу для определения γ методом Клемана-Дезорма.

Применение метода наименьших квадратов (МНК) для определения показателя адиабаты γ методом Клемана-Дезорма и расчёта погрешности γ

Метод наименьших квадратов. Во многих случаях связь между двумя физическими величинами выражается линейной функцией вида

$$y = ax, \quad (31)$$

где a – параметр, который необходимо определить из экспериментальных исследований. Меняя дискретным образом величину x ($x = x_i, i = 1, 2, 3, \dots n$), получаем соответствующие значения $y_i, i = 1, 2, 3, \dots n$. Экспериментальное уравнение (1) принимает вид:

$$y_i = ax_i. \quad (32)$$

На графике в координатах Oxy , показанном на рисунке 2, экспериментальные точки не укладываются вдоль прямой линии (31). Разброс вызван случайными погрешностями измерений. Для определения параметра a можно «на глаз» провести прямую линию (31), расположенную симметрично относительно экспериментальных точек (x_i, y_i) . Искомый параметр a приблизительно равен тангенсу угла наклона прямой (31) к оси Ox .

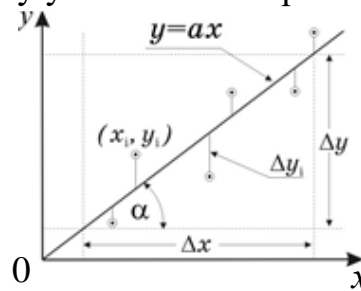


Рисунок 2 – Рисунок для объяснения метода наименьших квадратов

$$a \approx \frac{\Delta y}{\Delta x} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (33)$$

Точность определения параметра a можно повысить, если результаты измерений обработать аналитически, используя **метод наименьших квадратов**.

Как правило, при проведении измерений значения x_i задаются экспериментатором, случайные погрешности определения x_i незначительны. Поэтому отклонения экспериментальных точек от прямой определяются случайными погрешностями Δy_i величины y_i , равными разности ординат экспериментальных точек и соответствующих истинных значений y на прямой (31):

$$\Delta y_i = y_i - y = ax_i - y. \quad (34)$$

Согласно методу наименьших квадратов наилучшей будет та прямая, для которой величина

$$S = \sum_{i=1}^n \Delta y_i^2 = \sum_{i=1}^n (ax_i - y)^2 \quad (35)$$

минимальна. Численное значение S зависит от параметра a . Значение параметра a , при котором величина S минимальна, найдём, исследовав функцию $S(a)$ на экстремум:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \sum_{i=1}^n 2(ax_i - y)x_i = 0. \quad (36)$$

При минимальном значении $S(a)$ отличие точных значений y (которые неизвестны) от измеренных в эксперименте значений y_i минимально. Заменяя в (36) y на y_i , получим

$$\sum_{i=1}^n ax_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0,$$

отсюда

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{10} h_{1i} h_{2i}}{\sum_{i=1}^{10} h_{1i}^2}. \quad (37)$$

Для оценки абсолютной случайной погрешности параметра a необходимо вычислить *стандартное отклонение*

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{\sum_{i=1}^{10} x_i^2} - a^2 \right)}. \quad (38)$$

При количестве измерений $n \geq 10$ абсолютную случайную погрешность принимают равной $\Delta a_{cl} = 3\sigma_a$; при $n = 5$ $\Delta a_{cl} = 5\sigma_a$.

Относительная случайная погрешность

$$\varepsilon_{a,cl} = \frac{\Delta a_{cl}}{a} \cdot 100\%. \quad (39)$$

Применение МНК для определения показателя адиабаты γ методом Клемана-Дезорма.

Уравнения (22) и (24) аналогичны уравнениям (31) и (32). Для обработки (22) и (24) можно применить МНК. Заменяя в (37) и (38) x_i и y_i на h_{1i} и h_{2i} , получим расчётные формулы (25) и (26).

2.2.10. *Лабораторная работа № 8 «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ»*

Элементы теории

Общие сведения. Теплоемкостью (C) тела называется физическая величина, равная отношению бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры dT :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость, отнесенная к массе вещества, называется *удельной теплоемкостью* (c).

Теплоемкость моля молекул вещества называется *молярной теплоемкостью* $c_{v,v}$.

Теплоемкость вещества является *функцией процесса*, то есть зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура.

Теплоёмкость твердых тел. В основе классической теплоемкости твердых тел лежит закон распределения энергии по степеням свободы. Твердое тело рассматривают как систему N независимых друг от друга атомов, имеющих три колебательные степени свободы. На каждую из них приходится в среднем энергия, равная kT ($kT/2$ в виде кинетической и $kT/2$ в виде поступательной). Имея в виду, что число поступательных степеней свободы равно $3N$, получим, что внутренняя энергия одного моля атомов $U = 3N_a kT = 3RT$. Отсюда молярная теплоемкость при постоянном объеме:

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R.$$

В этом суть *закон Дюлонга-Пти*, который утверждает, молярная теплоемкость всех химически простых твердых тел одинакова и равна $3R$.

Этот закон выполняется достаточно точно при относительно высоких температурах. Опыт показывает, что при низких температурах, теплоемкость химически простых твердых тел убывает, как показано на рисунке 1, стремясь к нулю, при $T \rightarrow 0$ по закону $c_{v,v} \sim T^3$.

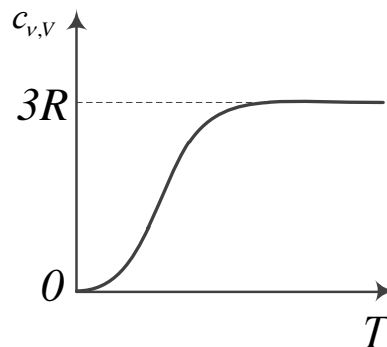


Рисунок 1– Зависимость молярной теплоемкости твердых тел при постоянном объеме от термодинамической температуры

Трудности объяснения математической зависимости теплоемкости твердых тел от температуры устранила квантовая теория.

Модель Эйнштейна. В первоначальной модели, разработанной Эйнштейном, кристалл рассматривается как система из N атомов, каждый из которых является независимым гармоническим осциллятором. Колебания атомов происходят независимо друг от друга с одинаковой частотой ν .

Средняя энергия такого осциллятора

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1},$$

где первое слагаемое – это так называемая нулевая энергия данного осциллятора. Тогда внутренняя энергия одного моля атомов вещества:

$$U = 3N_A \langle \varepsilon \rangle = 3N_A \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}.$$

Молярная теплоёмкость кристаллической решетки (объем твердых тел рассматривается постоянным):

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}} - \text{формула Эйнштейна.}$$

При высоких температурах ($kT \gg h\nu$) формула Эйнштейна переходит в формулу $c_{v,v} = 3R$.

При низких температурах ($kT \ll h\nu$) можно пренебречь единицей в знаменателе, поэтому выражение $c_{v,v}$ принимает вид:

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Вместе с тем, предсказываемая теорией Эйнштейна экспоненциальная зависимость молярной теплоемкости от температуры при $T \rightarrow 0$ не согласуется с экспериментом (опыт показывает, что $c_{v,v} \sim T^3$).

Модель Дебая. В этой модели кристаллическая решетка рассматривается как связанная система взаимодействующих атомов. Колебания такой системы – результат сложения многих гармонических колебаний с разными частотами. Под гармоническим осциллятором той или иной частоты теперь надо понимать колебания не отдельного атома, а всей системы в целом. Дебай обратил внимание на то, что при низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят колебания (осцилляторы) низких частот, которым соответствуют малые кванты энергии $h\nu$. Упругие колебания в кристалле имеют квантовые свойства, это позволяет сопоставить упругой волне с частотой ν квазичастицы¹⁰ – *фононы*.

Фонон характеризуется энергией $\varepsilon = h\nu$ и импульсом $p = \frac{h\nu}{v}$, где v – скорость фонона (скорость волны), ν – частота фонона.

Фононы могут рождаться и исчезать, причем их количество не сохраняется (оно зависит от температуры).

Согласно Дебаю, колебательную энергию решетки можно рассматривать как энергию фононного газа.

Выражение для теплоемкости твердых тел, согласно Дебаю, имеет вид:

$$c_{v,v} = 9 \frac{k}{d^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} - \text{формула Дебая,}$$

¹⁰ В отличие от обычных частиц, квазичастицы не могут существовать вне среды, колебаниями которой они являются.

где $\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ – температура Дебая, указывает для каждого твердого тела область температур, где становится существенным квантование энергии колебаний, величины $x = \frac{h\nu}{kT}$, $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT}$ и d – период кристаллической решетки.

При $T \ll \Theta$ верхний предел интеграла $\rightarrow \infty$ и $c_{v,V} \sim T^3$.

Формула Дебая применима для химически простых тел с простой кристаллической решеткой. К телам с более сложной структурой зависимость Дебая $c_{v,V}$ от температуры не применима.

Задание: измерить теплоемкость стального цилиндра и теплоемкость стакана.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 2. На передней панели размещены дисплей 1 и клавиатура управления 2. На задней панели расположен выключатель 4. Под теплоизолирующей крышкой 3 расположены два идентичных нагреваемых электрическим током полых алюминиевых стакана с цилиндрами, показанными на рисунке 3: первый 5 со стальным цилиндром ($m = 625$ г), второй 6 с латунным цилиндром ($m = 671$ г). Нагреватели вмонтированы в дно каждого стакана. Рядом с ними установлены цифровые термометры для измерения температуры стаканов (нагревателей) (T_{H1} и T_{H2}). В верхнем основании цилиндров установлены такие же термометры для измерения температуры цилиндров (T_{V1} и T_{V2}). Установка готова к работе (на экране высвечивается надпись «Select MODE»), если температура первого стакана превышает температуру воздуха (T_{Air}) внутри прибора не более чем на $2^\circ C$, в противном случае необходимо подождать, пока вентиляторы не охладят стакан 1.



Рисунок 2 – Внешний вид установки

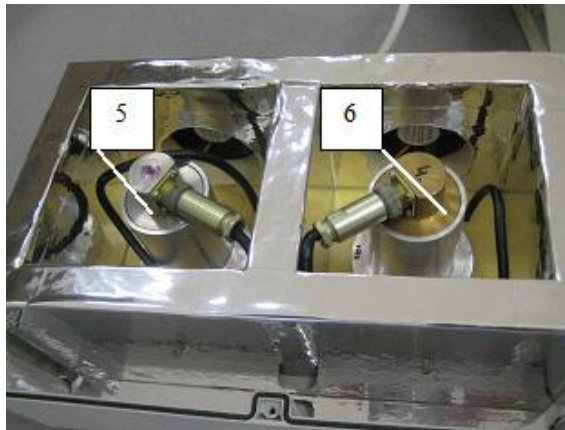


Рисунок 3 – Образцы, используемые в работе

Управление прибором осуществляется при помощи клавиатуры. Последовательными нажатиями клавиши «ВЫБОР СТАКАНА» осуществляется выбор стакана 1 (со стальным цилиндром) (V_1) или стакана 2 (с латунным цилиндром) (V_2). Нажатием клавиши T_{max} можно изменять максимальную температуру нагрева (от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Клавиша Р позволяют выбрать мощность нагревателя (от 60 % до 100 %). При нажатии клавиши «ВВОД» начнется нагрев выбранного стакана с последующим его охлаждением. Для ускорения процесса охлаждения включается вентилятор обдува стакана. Просмотр графиков нагрева и охлаждения начинается после нажатия клавиши «Обзор», после обнуления времени на дисплее 1, так же производится и переключение между этими режимами. Сканирование графиков $T(t)$ при просмотре осуществляется клавишами с изображением зеленых стрелок соответствующего направления. Шаг сканирования задается клавишами «10» и «1». При подключенном принтере клавиша «ПЕЧАТЬ» позволяет распечатать графики, выведенные на экран. Процесс нагрева или охлаждения можно остановить только выключением прибора.

На дисплее 1 отображаются температуры стакана $T_{\text{ст}}$, цилиндра T_{V1} и окружающего воздуха T_{Air} , время, электрическая мощность нагревателя W (Вт).

Установка запоминает значения температуры через каждые 6 с, строит графики зависимости температур от времени.

Теория метода. Количество теплоты, отдаваемое в единицу времени нагретым телом (мощность тепловых потерь) P_s , прямо пропорционально разности температур между телом и окружающей средой:

$$P_s = \alpha_0(T - T_{\text{Air}}),$$

где α_0 – коэффициент теплового рассеяния, T – температура тела, T_{Air} – температура воздуха, окружающего тело.

Пусть тело теплоемкости C , находящееся в воздухе температуры T_{Air} , получает теплоту от нагревателя мощности P . Запишем уравнение теплового баланса для бесконечно малого промежутка времени dt :

$$Pdt - \alpha_0(T - T_{\text{Air}})dt = CdT. \quad (1)$$

Решение этого уравнения для постоянной T_{Air} имеет вид:

$$T = T_{air} + \frac{P}{\alpha_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{C}\right) \right), \quad (2)$$

где t – время.

Сначала произведем нагрев стакана со вставленным в него цилиндром. Тогда в (2) $C = C_{cm.} + C_{ц.}$, где $C_{cm.}$, $C_{ц.}$ – теплоемкости стакана и вставленного в него цилиндра, соответственно. Необходимо заметить, что температура воздуха T_{air} , окружающего стакан, также будет повышаться. Поэтому изменение температуры T стакана с цилиндром не будет в точности описываться уравнением (2).

Эту зависимость будем аппроксимировать квадратичной параболической функцией

$$T = b_0 + b_1 t + b_2 t^2. \quad (3)$$

Ограничившись первыми тремя членами разложения экспоненты (2) в ряд, получим

$$T = T_{air} + \frac{Pt}{C_{cm.} + C_{ц.}} - \frac{P\alpha_0 t^2}{2(C_{cm.} + C_{ц.})^2}. \quad (4)$$

где α_0 – коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду при неработающем вентиляторе.

Сравнивая (3) с (4), получим выражения для нахождения коэффициентов:

$$b_1 = \frac{P}{C_{cm.} + C_{ц.}} \quad (5)$$

$$b_2 = -\frac{P\alpha_0}{2(C_{cm.} + C_{ц.})^2} \quad (6)$$

Отсюда:

$$-2 \frac{b_2}{b_1} = \frac{\alpha_0}{(C_{cm.} + C_{ц.})} \quad (7)$$

При последующем охлаждении стакана со вставленным в него цилиндром температура стакана, как показывает эксперимент, приблизительно равна температуре цилиндра, что свидетельствует о хорошем тепловом контакте между ними. Тогда справедливо следующее уравнение теплового баланса:

$$-\alpha(T - T_{Air})dt \approx (C_{cm.} + C_{ц.})dT$$

где α – коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду при работающем вентиляторе.

Если выбрать небольшой участок кривой охлаждения $T(t)$, для которого T_{Air} можно считать постоянной, то решение для этого участка, охватывающего промежуток времени $\Delta t = t - t_0$, удовлетворяет условию:

$$-\frac{\alpha}{C_{cm.} + C_{ц.}}(t - t_0) = \ln \frac{T - T_{Air}}{T_0 - T_{Air}}, \quad (8)$$

где T и T_0 – температура стакана в моменты времени t и t_0 , соответственно.

Таким образом, по полученным графикам $T(t)$ можно определить величины $\frac{\alpha}{C_{ст.} + C_{ц.}}$ для первого и для второго стакана.

Порядок выполнения задания

1. Включить установку.
2. Когда на экране появится надпись «Select MODE», нажать клавишу «ВЫБОР» и выбрать стакан 1.
3. Выбрать температуру нагрева цилиндра ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и максимальную мощность нагревателя (90 %), после чего нажать клавишу «Ввод».
4. Записать значение электрической мощности нагревателя (W , Вт). Рассчитать тепловую мощность, для чего учесть КПД, равный 90 %.
5. Завершение процесса нагрева и охлаждения стакана сопровождается обнулением времени в верхнем правом углу на дисплее 1. После окончания процесса нагревания и охлаждения, снять результаты для обоих графиков, переключаясь между ними клавишей «Обзор». Достаточно выбрать для анализа небольшой участок кривой охлаждения, для которого $T_{Air} \approx \text{const}$.
6. После окончания измерений с цилиндром 1 выполнить пункты 2 – 5 с цилиндром 2. Здесь достаточно снять результаты только для кривой охлаждения.
7. Используя данные охлаждения для обоих цилиндров, постройте зависимости (8) $\ln \frac{T - T_{Air}}{T_0 - T_{Air}}$ от $(t - t_0)$ и определите величину $\frac{\alpha}{C_{ст.} + C^{сталь}_{ц.}}$ и $\frac{\alpha}{C_{ст.} + C^{латунь}_{ц.}}$ для каждой системы. (Здесь и далее для расчетов можно применить стандартный графический редактор Origin, Excel или другие программы). Исключив из полученной системы уравнений α , и считая удельную теплоемкость латуни известной и равной $0,387 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{град}}$, а $C_{ст.}$ – одинаковой для обоих стаканов, выразите $C_{ст.}$ через $C^{сталь}_{ц.}$.
8. Используя данные нагревания стакана со стальным цилиндром (V_1), аппроксимируйте полученную зависимость квадратичной функцией вида (3). Затем, подставляя в (5) полученное выше выражение $C_{ст.}$, определите $C^{сталь}_{ц.}$. Разделив это значение на массу стального цилиндра, можно получить удельную теплоемкость стали. Сравните ее с табличным значением.
9. Сравните α и α_0 – коэффициенты теплового рассеяния стакана в окружающую среду при работающем вентиляторе и неработающем вентиляторе, соответственно. Для чего сравните полученное выше из кривой охлаждения выражение $\frac{\alpha}{C_{ст.} + C^{сталь}_{ц.}}$ с выражением (6), которое можно получить из анализа кривой нагревания. Сделайте вывод об эффективности охлаждения стакана при обдуве его воздухом.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется теплоемкостью тела? От чего зависит эта величина? В каких единицах измеряется?
2. Дайте определение удельной теплоемкости тела. В каких единицах измеряется эта величина?
3. От чего зависит молярная теплоемкость тела?
4. Что называется мощностью тепловых потерь? От чего зависит эта величина?
5. Получите формулу для определения теплоемкости тела.
6. В чем суть теории Эйнштейна теплоемкости твердых тел?
7. В чем суть теории Дебая теплоемкости твердых тел?
8. Запишите закон Дюлонга-Пти. Нарисуйте зависимость молярной изохорной теплоемкости от термодинамической температуры.
9. Получите формулу для определения удельной теплоемкости цилиндра по результатам измерений в работе.
10. Какие факторы влияют на точность измерений в данной работе?

2.2.11 Лабораторная работа № 8н «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТЕЛ»

Элементы теории

Общие сведения. Теплоемкостью (C) тела называется физическая величина, равная отношению бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры dT :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость, отнесенная к массе вещества, называется *удельной теплоемкостью* (c).

Теплоемкость моля молекул вещества называются *молярной теплоемкостью* c_v .

Теплоемкость вещества является *функцией процесса*, то есть зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура.

Теплоёмкость твердых тел. В основе классической теплоемкости твердых тел лежит закон распределения энергии по степеням свободы. Твердое тело рассматривают как систему N независимых друг от друга атомов, имеющих три колебательные степени свободы. На каждую из них приходится в среднем энергия, равная kT ($kT/2$ в виде кинетической и $kT/2$ в виде поступательной). Имея в виду, что число поступательных степеней свободы равно $3N$, получим, что внутренняя энергия одного моля атомов $U = 3N_a kT = 3RT$. Отсюда молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R.$$

В этом суть *закона Дюлонга-Пти*, который утверждает, молярная теплоемкость всех химически простых твердых тел одинакова и равна $3R$.

Этот закон выполняется достаточно точно при относительно высоких температурах. Опыт показывает, что при низких температурах, теплоемкость химически простых твердых тел убывает, как видно из рисунка 1, стремясь к нулю, при $T \rightarrow 0$ по закону $c_{v,v} \sim T^3$.

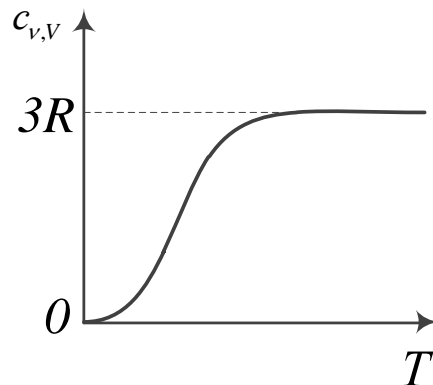


Рисунок 1 – Зависимость молярной теплоемкости твердых тел при постоянном объеме от термодинамической температуры

Трудности объяснения математической зависимости теплоемкости твердых тел от температуры устранила квантовая теория.

Модель Эйнштейна. В первоначальной модели, разработанной Эйнштейном, кристалл рассматривается как система из N атомов, каждый из которой является независимым гармоническим осциллятором. Колебания атомов происходят независимо друг от друга с одинаковой частотой ν .

Средняя энергия такого осциллятора

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1},$$

где первое слагаемое – это так называемая нулевая энергия данного осциллятора.

Тогда внутренняя энергия одного моля атомов вещества:

$$U = 3N_a \langle \varepsilon \rangle = 3N_a \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}.$$

Молярная теплоёмкость кристаллической решетки (объем твердых тел рассматривается постоянным):

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} - \text{формула Эйнштейна.}$$

При высоких температурах ($kT \gg h\nu$) формула Эйнштейна переходит в формулу $c_{v,v} = 3R$.

При низких температурах ($kT \ll h\nu$) можно пренебречь единицей в знаменателе, поэтому выражение $c_{v,v}$ принимает вид:

$$c_{v,v} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Вместе с тем, предсказываемая теорией Эйнштейна экспоненциальная зависимость молярной теплоемкости от температуры при $T \rightarrow 0$ не согласуется с экспериментом (опыт показывает, что $c_{v,V} \sim T^3$).

Модель Дебая. В этой модели кристаллическая решетка рассматривается как связанная система взаимодействующих атомов. Колебания такой системы – результат сложения многих гармонических колебаний с разными частотами. Под гармоническим осциллятором той или иной частоты теперь надо понимать колебания не отдельного атома, а всей системы в целом. Дебай обратил внимание на то, что при низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят колебания (осцилляторы) низких частот, которым соответствуют малые кванты энергии $h\nu$. Упругие колебания в кристалле имеют квантовые свойства, это позволяет сопоставить упругой волне с частотой ν квазичастицы¹¹ – *фононы*.

Фонон характеризуется энергией $\varepsilon = h\nu$ и импульсом $p = \frac{h\nu}{v}$, где v – скорость фонона (скорость волны), ν – частота фонона.

Фононы могут рождаться и исчезать, причем их количество не сохраняется (оно зависит от температуры).

Согласно Дебаю, колебательную энергию решетки можно рассматривать как энергию фононного газа.

Выражение для теплоемкости твердых тел, согласно Дебаю, имеет вид:

$$c_{v,V} = 9 \frac{k}{d^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} - \text{формула Дебая,}$$

где $\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ – температура Дебая, указывает для каждого твердого тела область температур, где становится существенным квантование энергии колебаний, величины $x = \frac{h\nu}{kT}$, $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT}$, d – период кристаллической решетки.

При $T \ll \Theta$ верхний предел интеграла $\rightarrow \infty$ и $c_{v,V} \sim T^3$.

Формула Дебая применима для химически простых тел с простой кристаллической решеткой. К телам с более сложной структурой зависимость Дебая $c_{v,V}$ от температуры не применима.

Задание: измерить удельную теплоемкость цилиндра из дюрали¹² и теплоемкость стакана.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 2, где на лицевой стороне блока находится клавиатура управления и экран.

Под теплоизолирующей крышкой расположены два стакана с цилиндрами, как показано на рисунке 3: первый (1) с дюралевым цилиндром ($m = 625$ г),

¹¹ В отличие от обычных частиц, квазичастицы не могут существовать вне среды, колебаниями которой они являются.

¹² Дюраль – высокопрочный сплав на основе алюминия с добавками меди, магния и марганца

второй (2) с латунным цилиндром ($m= 671$ г). В основании каждого стакана установлен цифровой термометр для измерения температуры стакана (нагревателя) (T_{H1} и T_{H2}). В верхнем основании цилиндров установлены такие же термометры для измерения температуры цилиндров (T_{V1} и T_{V2}).



Рисунок 2– Внешний вид установки



Рисунок 3 – Исследуемые образцы

При включении установки на экране высвечивается надпись «Ready», если температура первого стакана превышает температуру воздуха (T_{Air}) внутри прибора не более чем на $2^{\circ}C$, в противном случае необходимо подождать, пока вентиляторы не охладят стакан 1. Поэтому, если предполагается работа с двумя стаканами, надо начинать со стакана 1. Управление прибором осуществляется при помощи клавиатуры, подробно показанной на рисунке 4.

При нагревании на дисплее установки через каждые 4 с выводятся значения напряжения и силы тока нагревателя, что позволяет определить мощность и количество теплоты, выделившейся на нагревателе.

В процессе остывания установка запоминает значения температуры стакана и цилиндра через каждые 4 с и строит графики зависимости температур стакана и цилиндра от времени.

Нагреватель вмонтирован в дно стакана. Термометр стакана расположен рядом с нагревателем, его показания равны температуре нагревателя. Когда цилиндр вставлен в стакан, то температура нижнего основания цилиндра также равна температуре нагревателя, которую определяет термометр стакана.

Установка готова к работе (на экране высвечивается надпись «Ready»), если температура первого стакана превышает температуру воздуха (T_{Air}) внутри прибора не более чем на $2^{\circ}C$, в противном случае необходимо подождать, пока вентиляторы не охладят стакан 1.

Запрещается включать установку при снятой верхней крышке.



◀10		Перемещение курсора влево и право на 1 или 10 позиций
◀ 1		
1 ▶		
10▶		
▲T		Клавиши T изменяют максимальную температуру нагревателя (от $50^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$)
▼T		
←		Переход в начало или в конец графика
→		
P▲		Клавиши P позволяют выбрать мощность нагревателя (от 50 % до 90 %).
P▼		
График нагрева		Позволяет просматривать график нагрева после окончания эксперимента
График охлаждения		Позволяет просматривать график охлаждения после окончания эксперимента
Сброс		Обнуляет результаты эксперимента, позволяет перейти к выполнению следующего опыта
Образец 1		Осуществляется выбор стакана 1 или стакана 2
Образец 2		
Старт		При нажатии клавиши «Старт» начнется нагрев выбранного стакана с последующим его охлаждением.

Рисунок 4 –Клавиатура управления

Теория метода.

Количество теплоты, отдаваемое в единицу времени нагретым телом (мощность тепловых потерь) P_s , прямо пропорционально разности температур между телом и окружающей средой:

$$P_s = \alpha_0(T - T_{Air}),$$

где α_0 – коэффициент теплового рассеяния, T – температура тела, T_{Air} – температура воздуха, окружающего тело. Пусть тело теплоемкости C , находящееся в воздухе температуры T_{Air} , получает теплоту от нагревателя мощности P . Запишем уравнение теплового баланса для бесконечно малого промежутка времени dt :

$$Pdt - \alpha_0(T - T_{Air})dt = CdT \quad (1)$$

Решение этого уравнения для постоянной T_a имеет вид:

$$T = T_{Air} + \frac{P}{\alpha_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{C}\right) \right), \quad (2)$$

где t – время.

Сначала произведем нагрев стакана со вставленным в него цилиндром. Тогда в (2) $C = C_{cm.} + C_{ц.}$, где $C_{cm.}$, $C_{ц.}$ – теплоемкости стакана и вставленного в него цилиндра, соответственно. Необходимо заметить, что температура воздуха T_{air} , окружающего стакан, также будет повышаться. Поэтому изменение температуры T стакана с цилиндром не будет в точности описываться уравнением (2).

Эту зависимость будем аппроксимировать квадратичной параболической функцией

$$T = b_0 + b_1 t + b_2 t^2. \quad (3)$$

Ограничившись первыми тремя членами разложения экспоненты (2) в ряд, получим

$$T = T_{Air} + \frac{Pt}{C_{cm.} + C_{ц.}} - \frac{P\alpha_0 t^2}{2(C_{cm.} + C_{ц.})^2}. \quad (4)$$

где α_0 – коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду при неработающем вентиляторе.

Сравнивая (3) с (4), получим выражения для нахождения коэффициентов:

$$b_1 = \frac{P}{C_{cm.} + C_{ц.}} \quad (5)$$

$$b_2 = -\frac{P\alpha_0}{2(C_{cm.} + C_{ц.})^2} \quad (6)$$

Отсюда:

$$-2\frac{b_2}{b_1} = \frac{\alpha_0}{(C_{cm.} + C_{ц.})} \quad (7)$$

При последующем охлаждении стакана со вставленным в него цилиндром температура стакана, как показывает эксперимент, приближенно равна

температуре цилиндра, что свидетельствует о хорошем тепловом контакте между ними. Тогда справедливо следующее уравнение теплового баланса:

$$-\alpha(T - T_{air})dt \approx (C_{cm.} + C_{ц.})dT$$

где α – коэффициент теплового рассеяния стакана в окружающую среду при работающем вентиляторе.

Если выбрать небольшой участок кривой охлаждения $T(t)$, для которого T_{Air} можно считать постоянной, то решение для этого участка, охватывающего промежуток времени $\Delta t = t - t_0$, удовлетворяет условию:

$$-\frac{\alpha}{C_{cm.} + C_{ц.}}(t - t_0) = \ln \frac{T - T_{air}}{T_0 - T_{air}} \quad (8)$$

где T и T_0 – температура стакана в моменты времени t и t_0 , соответственно.

Таким образом, по полученным графикам $T(t)$ можно определить величины $\frac{\alpha}{C_{cm.} + C_{ц.}}$ для первого и для второго стакана.

Порядок выполнения задания

1. Включить установку.
2. Когда на экране появится надпись «Ready», нажать клавишу «Образец 1» и выбрать стакан 1.
3. Выбрать температуру нагрева цилиндра ($50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и максимальную мощность нагревателя (80 %), после чего нажать клавишу «Старт».
4. Записать значения напряжения (u , В) и силы тока (I , А). Определить мощность, выделившуюся на нагревателе
5. Завершение процесса нагрева и охлаждения стакана сопровождается обнулением времени в верхнем правом углу на дисплее и звуковым сигналом. После окончания процесса нагревания и охлаждения, снять результаты для обоих графиков, переключаясь между ними клавишей «График нагрева» и «График охлаждения». Для анализа кривой охлаждения достаточно выбрать небольшой участок кривой охлаждения, для которого $T_{Air} \approx \text{const}$.
6. После окончания измерений с цилиндром 1 выполнить пункты 2 – 5 со цилиндром 2. Здесь достаточно снять результаты только для кривой охлаждения.
7. Используя данные охлаждения для обоих цилиндров, постройте зависимости (8) $\ln \frac{T - T_{Air}}{T_0 - T_{Air}}$ от $(t - t_0)$ и определите величину $\frac{\alpha}{C_{cm.} + C_{ц.}^{Al}}$ и $\frac{\alpha}{C_{cm.} + C_{ц.}^{латунь}}$ для каждой системы. (Здесь и далее для расчетов можно применить стандартный графический редактор Origin, Excel или другие программы). Исключив из полученной системы уравнений α , и считая удельную теплоемкость латуни известной и равной $0,387 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{град}}$, а $C_{cm.}$ – одинаковой для обоих стаканов, выразите $C_{cm.}$ через $C_{ц.}^{\text{сталь}}$.
8. Используя данные нагревания стакана с дюралевым цилиндром (V_1), аппроксимируйте полученную зависимость квадратичной функцией вида (3).

Затем, подставляя в (5) полученное выше выражение $C_{ст.}$, определите $C^{Al}_{ц.}$. Разделив это значение на массу дюралевого цилиндра, можно получить удельную теплоемкость дюрала. Сравните ее с табличным значением.

9. Сравните α и α_0 – коэффициенты теплового рассеяния стакана в окружающую среду при работающем вентиляторе и неработающем вентиляторе, соответственно. Для чего сравните полученное выше из кривой охлаждения выражение $\frac{\alpha}{C_{ст.} + C^{Al}_{ц.}}$ с выражением (6), которое можно получить из анализа кривой нагревания. Сделайте вывод об эффективности охлаждения стакана при обдуве его воздухом.

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется теплоемкостью тела? От чего зависит эта величина? В каких единицах измеряется?
2. Дайте определение молярной теплоемкости тела. В каких единицах измеряется эта величина?
3. От чего зависит удельная теплоемкость тела?
4. Что называется мощностью тепловых потерь? От чего зависит эта величина?
5. Получите формулу для определения теплоемкости тела.
6. В чем суть теории Эйнштейна теплоемкости твердых тел?
7. В чем суть теории Дебая теплоемкости твердых тел?
8. Запишите закон Дюлонга-Пти. Нарисуйте зависимость молярной изохорной теплоемкости от термодинамической температуры.
9. Получите формулу для определения удельной теплоемкости цилиндра по результатам измерений в работе.
10. Какие факторы влияют на точность измерений в данной работе?

2.2.12. Лабораторная работа № 9 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ОТРЫВА КОЛЬЦА»

Элементы теории

Общие сведения. Силы притяжения между молекулами жидкости быстро убывают с увеличением расстояния. Они практически обращаются в нуль уже на расстоянии порядка 10^{-9} м. Поэтому результат воздействия на каждую молекулу определяется только ближайшими ее соседями. Он существенно зависит от того, где находится рассматриваемая молекула. Если последняя расположена внутри жидкости (на расстоянии, большем чем 10^{-9} м от границы жидкости), то силы взаимодействия со всеми окружающими ее молекулами в среднем уравниваются. В отличие от этого, среднее значение силы, действующей на молекулу поверхностного слоя жидкости толщиной порядка 10^{-9} м, не равно нулю; это обуславливается тем, что молекула, расположенная на поверхности

жидкости, частично граничит с молекулами той же жидкости, а частично – с молекулами другой среды, например, воздуха и пара или стенки сосуда. Вследствие разных плотностей и природы молекул сила, действующая на выделенную молекулу жидкости со стороны другой среды, отличается от силы ее взаимодействия с молекулами жидкости. В итоге результирующая сила, действующая на каждую молекулу поверхностного слоя, направлена либо внутрь жидкости, либо в сторону граничащей с ней среды. Поэтому при перемещении молекул из поверхностного слоя вглубь жидкости или, наоборот, из глубины жидкости на поверхность, совершается работа. Эта работа тем больше, чем больше различие между силами взаимодействия молекул поверхностного слоя с молекулами жидкости и молекулами граничащей среды.

Рассмотрим жидкость, граничащую со своим паром (в состоянии, далеком от критического). Концентрация молекул в воздухе и в паре намного меньше, чем в жидкости. Поэтому на молекулы поверхностного слоя жидкости действует сила, направленная внутрь жидкости. Предположим теперь, что площадь поверхности жидкости при изотермическом обратимом процессе увеличилась на величину dS . Это значит, что некоторое количество молекул перешло из глубины жидкости в поверхностный слой. Следовательно, внешними силами совершена некоторая работа δA . Работа δA прямо пропорциональна количеству молекул, перешедших в поверхностный слой, а значит, и увеличению площади поверхности жидкости:

$$\delta A = \sigma dS, \quad (1)$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением жидкости.

Из (1) следует, что *поверхностное натяжение* σ определяется работой, необходимой для изотермического обратимого увеличения площади поверхности на единицу.

При сокращении площади поверхности часть молекул поверхностного слоя под действием сил притяжения со стороны молекул объема жидкости переходит внутрь этой жидкости, совершая при этом работу против внешних сил. Отсюда ясно, что молекулы поверхностного слоя обладают избыточной (по сравнению с молекулами, находящимися внутри жидкости) потенциальной энергией. Поскольку работа при изотермическом обратимом процессе равна изменению свободной энергии системы ($\delta A = dE_{св}$), то избыточная потенциальная энергия поверхности жидкости является ее свободной энергией $E_{св}$. Тогда *поверхностное натяжение* σ можно определить как свободную энергию единицы площади поверхности жидкости:

$$\sigma = \frac{dE_{св}}{dS} \quad \text{или} \quad \sigma = \frac{E_{св}}{S} \quad (2)$$

Поверхностное натяжение σ зависит от химического состава жидкости и граничащей с ней среды, примесей, внешних условий (температуры, давления),

наличия поверхностно-активных веществ¹³ (ПАВ) и не зависит от размера площади поверхности жидкости.

В состоянии устойчивого равновесия свободная энергия любой системы минимальна. Следовательно, в равновесии жидкость имеет минимальную площадь поверхности. Это означает, что должны существовать силы, стремящиеся сократить поверхность жидкости. Они направлены вдоль поверхности по касательной к ней. Проявление таких сил (они называются *силами поверхностного натяжения*) хорошо видно, например, в опытах с мыльными пленками. Если проволочную рамку, одна из сторон AB которой, как показано на рисунке 1, поместить в мыльный раствор и затем вынуть из него, то вся рамка затянется пленкой жидкости.

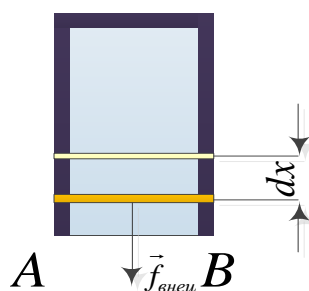


Рисунок 1 – К выводу формулы поверхностного натяжения

Силы поверхностного натяжения принуждают пленку сокращаться и перемещают перемычку AB . Чтобы ее удержать в равновесии, необходимо приложить внешнюю силу $f_{внеш}$. Так как пленка имеет две поверхности, вдоль каждой из которых действует сила поверхностного натяжения $F_{п.н.}$, то

$$f_{внеш} = 2 F_{п.н.} \quad (3)$$

Предположим, что при постоянной температуре бесконечно медленно перемычка AB перемещается на расстояние dx , показанное на рисунке 1. При этом внешняя сила совершает работу

$$\delta A = 2 F_{п.н.} dx \quad (4)$$

Эта работа пойдет на увеличение свободной энергии поверхности пленки:

$$\delta A = dE_{св} = \sigma dS = \sigma 2l dx, \quad (5)$$

где l – длина перемычки AB . Тогда из (4) и (5) получим

$$\sigma = \frac{F_{п.н.}}{l} \quad (6)$$

Следовательно, *поверхностное натяжение* σ можно определить как величину силы поверхностного натяжения, действующей на единицу длины линии раздела поверхности жидкости.

¹³ ПАВ - химическое соединение, которое, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывает снижение поверхностного натяжения.

Задание: определить поверхностное натяжение воды с минимальной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, дистиллированная вода, разновесы для градуировки пружины, штангенциркуль, мерный стакан.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 2. Исследуемая жидкость находится в сосуде 1. Кольцо 2, изготовленное из материала, хорошо смачиваемого этой жидкостью, повешено на пружине 3, к нижнему концу которой прикреплена площадка 4 для грузов. Удлинение пружины и, следовательно, сила ее натяжения определяется по шкале 5. Через кран 6 жидкость из сосуда 1 может медленно переливаться в сосуд 7. Из сосуда 7 жидкость переливается в сосуд 8, откуда она поступает в сосуд 1.

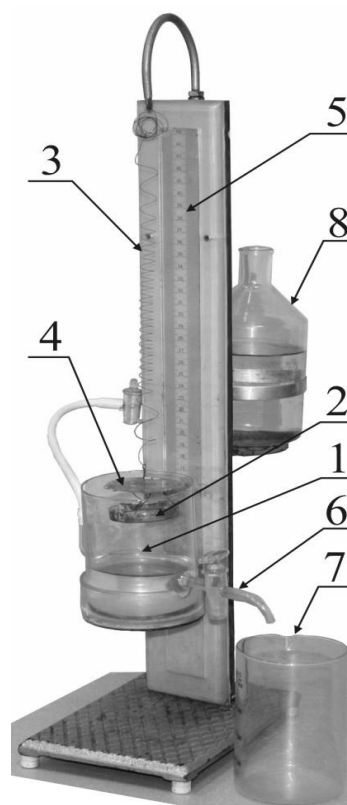


Рисунок 2 – Внешний вид установки

Теория метода. При соприкосновении кольца с поверхностью исследуемой жидкости (воды), которая, смачивая кольцо, поднимается по его стенкам и за счет силы поверхностного натяжения несколько втягивает кольцо внутрь жидкости.

Если открыть кран 6, то по мере вытекания жидкости и опускания ее поверхности пружина будет растягиваться, и в некоторый момент времени кольцо оторвется от поверхности. В этот момент сила поверхностного натяжения T , действующая на всю длину линии разрыва поверхности, будет равна упругой силе f , возникшей в растянутой пружине (действие силы тяжести кольца,

площадки, стрелки и самой пружины учитывается выбором начала отсчета удлинения пружины). Следовательно,

$$F_{н.н.} = f. \quad (7)$$

Поверхность жидкости разрывается по линиям двух окружностей (внешней и внутренней окружностей кольца). Длина линии разрыва

$$l = \pi(d_1 + d_2), \quad (8)$$

где d_1 и d_2 – внешний и внутренний диаметры кольца.

Из (6) – (8) найдем

$$\sigma = \frac{f}{\pi(d_1 + d_2)}. \quad (9)$$

Порядок выполнения задания

1. Проградуируйте пружину. Для этого нагрузите платформу, прикрепленную к пружине, разновесами (равномерно увеличивая их количество) и каждый раз определяйте длину пружины. Наблюдения повторите несколько раз при последовательном увеличении и уменьшении нагрузки. Постройте градуированный график, откладывая по оси ординат вес гирек, а по оси абсцисс удлинение Δl пружины.

2. Откройте кран, соединяющий сосуды 1 и 8, и налейте исследуемую жидкость (дистиллированную воду) так, чтобы кольцо касалось поверхности жидкости.

3. Откройте кран 6, обеспечьте медленное понижение уровня жидкости в сосуде 1. Определите длину пружины в момент отрыва кольца. По градуированному графику определите соответствующую силу упругости f пружины.

4. Измерьте штангенциркулем внешний и внутренний диаметры кольца.

5. По формуле (9) определите поверхностное натяжение воды.

6. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины σ .

7. Проведите повторные измерения величин f , d_1 , d_2 .

8. По формуле (9) определите $\langle \sigma \rangle$ и оцените полную относительную погрешность ε косвенных измерений этой величины. Сравните ее с минимальной относительной погрешностью и сделайте выводы о необходимом числе повторных измерений.

9. Сравните полученный результат с табличным.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность явления поверхностного натяжения?
2. Каков физический смысл поверхностного натяжения жидкости? От чего зависит эта величина?
3. Как направлены силы поверхностного натяжения?
4. В каких единицах измеряется поверхностное натяжение?

5. Существует ли поверхностное натяжение на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей?
6. Как влияет поверхностное натяжение на форму капли?
7. Почему для определения поверхностного натяжения используется кольцо, а не диск?
8. Какие силы действуют на кольцо, при его отрыве от жидкости?
9. Каким образом учитывается действие силы тяжести кольца, площадки и самой пружины?
10. Получите формулу для определения поверхностного натяжения, используемую в работе.

2.2.13. Лабораторная работа № 10 «ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ»

Элементы теории

Общие сведения. Силы притяжения между молекулами жидкости быстро убывают с увеличением расстояния. Они практически обращаются в нуль уже на расстоянии порядка 10^{-9} м. Поэтому результат воздействия на каждую молекулу определяется только ближайшими ее соседями. Он существенно зависит от того, где находится рассматриваемая молекула. Если последняя расположена внутри жидкости (на расстоянии, большем чем 10^{-9} м от границы жидкости), то силы взаимодействия со всеми окружающими ее молекулами в среднем уравниваются. В отличие от этого, среднее значение силы, действующей на молекулу поверхностного слоя жидкости толщиной порядка 10^{-9} м, не равно нулю; это обуславливается тем, что молекула, расположенная на поверхности жидкости, частично граничит с молекулами той же жидкости, а частично – с молекулами другой среды, например, воздуха и пара или стенки сосуда. Вследствие разных плотностей и природы молекул сила, действующая на выделенную молекулу жидкости со стороны другой среды, отличается от силы ее взаимодействия с молекулами жидкости. В итоге результирующая сила, действующая на каждую молекулу поверхностного слоя, направлена либо внутрь жидкости, либо в сторону граничащей с ней среды. Поэтому при перемещении молекул из поверхностного слоя вглубь жидкости или, наоборот, из глубины жидкости на поверхность, совершается работа. Эта работа тем больше, чем больше различие между силами взаимодействия молекул поверхностного слоя с молекулами жидкости и молекулами граничащей среды.

Рассмотрим жидкость, граничащую со своим паром (в состоянии, далеком от критического). Концентрация молекул в воздухе и в паре намного меньше, чем в жидкости. Поэтому на молекулы поверхностного слоя жидкости действует сила, направленная внутрь жидкости. Предположим теперь, что площадь поверхности жидкости при изотермическом обратимом процессе увеличилась на величину dS . Это значит, что некоторое количество молекул перешло из глубины жидкости в поверхностный слой. Следовательно, внешними силами совершена некоторая работа δA . Работа δA прямо пропорциональна количеству молекул,

перешедших в поверхностный слой, а значит, и увеличению площади поверхности жидкости:

$$\delta A = \sigma dS, \quad (1)$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением жидкости.

Из (1) следует, что *поверхностное натяжение* σ определяется работой, необходимой для изотермического обратимого увеличения площади поверхности на единицу.

При сокращении площади поверхности часть молекул поверхностного слоя под действием сил притяжения со стороны молекул объема жидкости переходит внутрь этой жидкости, совершая при этом работу против внешних сил. Отсюда ясно, что молекулы поверхностного слоя обладают избыточной (по сравнению с молекулами, находящимися внутри жидкости) потенциальной энергией. Поскольку работа при изотермическом обратимом процессе равна изменению свободной энергии системы ($\delta A = dE_{св}$), то избыточная потенциальная энергия поверхности жидкости является ее свободной энергией $E_{св}$. Тогда поверхностное натяжение σ можно определить как свободную энергию единицы площади поверхности жидкости:

$$\sigma = \frac{dE_{св}}{dS} \text{ или } \sigma = \frac{E_{св}}{S} \quad (2)$$

Поверхностное натяжение σ зависит от химического состава жидкости и граничащей с ней среды, примесей, внешних условий (температуры, давления), наличия поверхностно-активных веществ¹⁴ (ПАВ) и не зависит от размера площади поверхности жидкости.

Рассмотрим систему, состоящую из жидкости и ее насыщающего пара¹⁵. Так как с увеличением температуры разность плотностей жидкости и ее насыщающего пара уменьшается, то поверхностное натяжение тоже уменьшается, и при критической температуре ($\rho_{ж} = \rho_{п}$) оно равно нулю.

Венгерским физиком Лорандом Этвёшом в 1886 году эмпирически установлена формула, выражающая зависимость поверхностного натяжения от температуры

$$\sigma = \beta(T_k - T - \tau) \left(\frac{\rho}{M} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3)$$

где β – постоянный коэффициент (примерно равен постоянной Больцмана), T_k – критическая температура, τ – некоторая небольшая величина размерности температуры ($\tau = 6 \text{ K}$), ρ – плотность жидкости, M – масса моля жидкости.

Формула (3) неприменима вблизи критической температуры.

¹⁴ ПАВ – химическое соединение, которое, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывает снижение поверхностного натяжения.

¹⁵ Насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.

Если построить график зависимости поверхностного натяжения от температуры, можно увидеть довольно прямую линию, которая пересекает ось абсцисс при критической температуре.

Задание: определить коэффициент поверхностного натяжения воды при температурах 303 К, 313 К, 323 К, 333 К, 343 К, 353 К, 363 К с минимальной относительной погрешностью ϵ , не превышающей 5 %.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений, дистиллированная вода, стакан.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки показана на рисунке 1. Установка состоит из наполненного дистиллированной водой аспиратора 1, соединенного с помощью резиновых трубок с манометром 8. Через отверстие в пробке в сосуд с исследуемой жидкостью вводится так называемый «кончик» 5, представляющий собой стеклянную трубку, нижний конец которой оттянут так, что выход канала трубки весьма узок. Этот «кончик» помещается на уровне испытуемой жидкости так, чтобы он соприкасался с ее поверхностью. Стакан может подогреваться электрической плиткой 7. Термометр 6 позволяет измерять температуру воды. Отросток 2 может закрываться зажимом и соединяет систему с атмосферой.

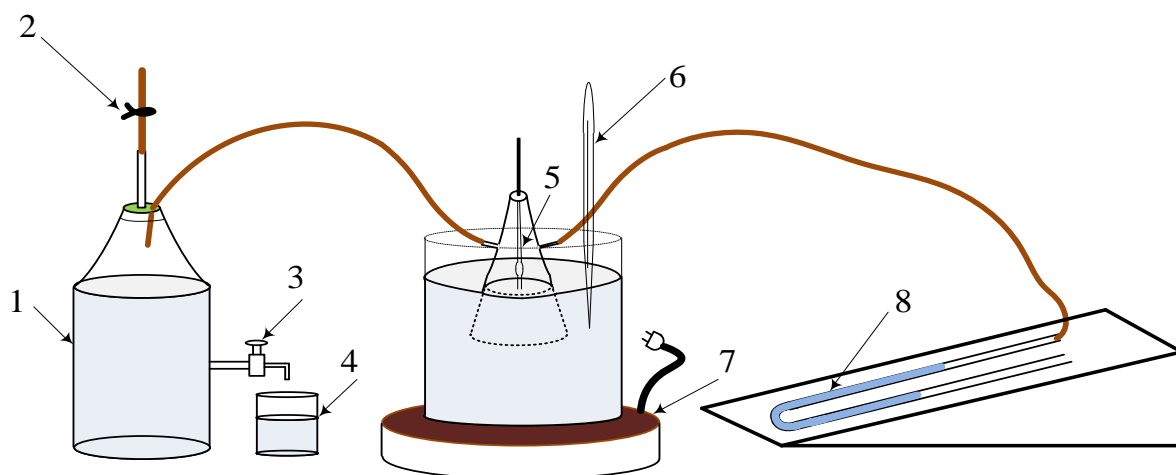


Рисунок 1– Схема установки

Теория метода. Если, закрыв отросток 2, слегка приоткрыть кран 3 аспиратора 1, то вода начинает медленно вытекать из него, и в верхней части аспиратора 1, а, следовательно, и в соединенных с ней верхней части сосуда и левом колене манометра, образуется разреженное пространство. При некотором определенном разрежении избыток атмосферного давления проталкивает через «кончик» в сосуд пузырек воздуха. Это происходит тогда, когда разность атмосферного давления и давления воздуха в сосуде, измеряемая разностью высот уровней жидкости в коленах манометра, уравнивает давление,

вызываемое поверхностным натяжением испытуемой жидкости, стремящимся сжать образующийся пузырек.

Обозначим эту разность высот уровней жидкости в коленах манометра H , а коэффициент поверхностного натяжения исследуемой жидкости, через σ . Тогда, в момент отрыва пузырька, между ними будет существовать следующее соотношение:

$$\sigma = AH \quad (4)$$

где A – коэффициент пропорциональности, зависящий от размеров «кончика», т.е. величина, постоянная для данного прибора. Для определения ее необходимо произвести опыт с какой-либо жидкостью, поверхностное натяжение которой хорошо известно, например, с водой. Тогда, подставив соответствующее значение σ_0 и H_0 в формулу (4), будем иметь:

$$\sigma_0 = AH_0, \quad A = \frac{\sigma_0}{H_0} \quad (5)$$

Определив, таким образом, постоянную A прибора, можно перейти к определению коэффициента поверхностного натяжения любой жидкости по формуле (5).

Порядок выполнения задания

1. Закройте отросток 2 зажимом, откройте кран аспиратора так, чтобы можно было легко отсчитать высоты уровней в манометре в момент отрыва пузырька.

2. Когда частота образования пузырьков установится, определите разность высот уровней жидкости в обоих коленах манометра. Отсчет производите спустя появления не менее десяти пузырьков.

3. Одновременно записывайте значение температуры в стакане с водой, в который погружен сосуд. Подставив в формулу (5) полученное значение H и взятое из таблиц значение σ_0 для данной (комнатной) температуры, найдите постоянную прибора A .

4. Оцените минимальную относительную погрешность косвенных измерений величины A .

5. Нагревая воду в стакане, в которую погружен сосуд, до 363 K , произведите отсчет через каждые 10 K (при температурах $303 \div 363\text{ K}$).

6. По формуле (5) найдите значения поверхностного натяжения σ для воды при данных температурах. Результаты измерений и расчетов запишите в таблицу.

7. Оцените минимальную относительную погрешность ε косвенных измерений σ при температуре 303 K .

8. Постройте график зависимости экспериментальных данных σ от температуры T .

9. Постройте график зависимости теоретических данных σ от температуры T .

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется поверхностным натяжением?
2. В каких единицах измеряется поверхностное натяжение?
3. Влияет ли на значение поверхностного натяжения жидкости граничащая с ней среда? Объясните.
4. Запишите эмпирическую формулу, выражающую зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры. Каковы границы применимости этой формулы?
5. Чем объясняется зависимость поверхностного натяжения от температуры?
6. Чему равно поверхностное натяжение при критической температуре?
7. Объясните принцип работы установки, используемой в работе.
8. Объясните причину появления пузырька воздуха на конце трубки 5, используемой в работе.
9. Чем обусловлена разность давлений в коленах манометра в установке, показанной на рисунке 1?
10. Обоснуйте формулу (5) для определения поверхностного натяжения в данной работе.

2.2.14. Лабораторная работа № 11 «ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ»

Элементы теории

Измерение температуры. Тепло – это энергия, передаваемая на микроскопическом уровне и не связанная с выполнением макроскопической работы. Если при приведении двух тел в тепловой контакт энергия переходит от одного тела к другому посредством теплопередачи, то первое тело называется *более нагретым* или более горячим, чем второе. Для характеристики различной степени нагретости тела вводится понятие температуры. *Температура* является макроскопическим параметром, т.е. описывает макроскопическое состояние системы.

Для определения температуры тела используют *термометр* – небольшую макроскопическую систему, основной частью которой, как правило, является термометрическое тело, приводимое в контакт с телом, температуру которого надо измерить. Термометр устроен таким образом, что при отдаче или поглощении тепла у него может изменяться только один макроскопический параметр, называемый термометрическим параметром, или *термометрической величиной*. Например, у бытовых ртутных термометров таким параметром является длина ртутного столба в капилляре, которая увеличивается с ростом температуры. В термометрах сопротивления термометрическими телами являются металлические проволоки или полупроводники, термометрическими величинами – их сопротивления (электрическое сопротивление металлов возрастает с повышением температуры, а полупроводников – убывает).

Если две проволоки из разнородных металлов спаять своими концами, как показано на рисунке 1, и включить гальванометр, то прибор не обнаружит электрического тока, если все места соединений разнородных металлов имеют

одну и ту же температуру. Если же нагреть, или охладить один спай, то в цепи возникнет электрический ток, называемый термоэлектрическим током. Совокупность разнородных проводников, спаянных указанным образом, составляет *термоэлектрическую пару* (кратко – *термопару*). В термопарных термометрах термометрической величиной является электродвижущая сила, возникающая при наличии разности температур между спаями термопары.

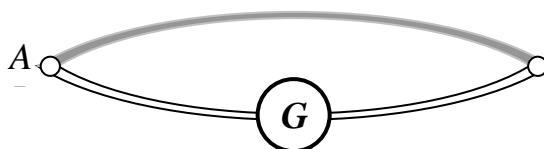


Рисунок 1 – Схема термопары

Температурные шкалы и единицы измерения. Любой метод измерения температуры требует установления температурной шкалы. Для этого используют некоторые особые точки. По международному соглашению температурную шкалу строят по одной реперной точке – тройной точке воды ($T_{тр}$). При $T = T_{тр}$ все три фазы воды: лед, жидкая вода и насыщенный пар находятся в равновесии. В абсолютной термодинамической шкале температур (шкала Кельвина) принимается по определению, что $T_{тр} = 273,16 \text{ K}$. 1 кельвин (K), согласно определению, составляет $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды.

Из уравнения Клапейрона-Менделеева для идеального газа $pV = \nu RT$ и основного уравнения кинетической теории газов $p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle$, где p – давление, V – объем, ν – количество молей газа, R – универсальная газовая постоянная, n – концентрация молекул, $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ – среднее значение поступательной кинетической энергии молекул, можно получить следующее выражение, определяющее физический смысл температуры T :

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Здесь k – постоянная Больцмана. Таким образом, температура T выражает среднюю кинетическую энергию молекул.

Температуру $T = 0 \text{ K}$ называют *абсолютным нулем*. Абсолютный нуль может быть определен как такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией.

Температурная шкала Цельсия начинается с температуры таяния льда. Нулевая температура этой шкалы лежит на $273,15 \text{ K}$ выше абсолютного нуля и на $0,01 \text{ K}$ ниже тройной точки воды. Температуры точек кипения воды ($373,15 \text{ K}$) и таяния льда ($273,15 \text{ K}$) являются функциями давления; при давлении

$1,013 \cdot 10^5$ Па градус по шкале Цельсия определяется как $1 \text{ } ^\circ\text{C} = (t_{\text{точки кипения}} - t_{\text{точки таяния}})/100$, причем $1 \text{ } ^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$. Температура t по шкале Цельсия связана с температурой по шкале Кельвина равенством $t = T - 273,15$.

Экспериментальные трудности измерения температуры по абсолютной термодинамической шкале привели к необходимости введения Международной практической температурной шкалы, которая основана на 11 хорошо воспроизводимых реперных точках, характеризующих естественные температуры фазовых превращений (главным образом это температуры затвердевания и кипения), и на интерполяционных¹⁶ уравнениях, используемых между этими точками.

Задание: проградуировать полупроводниковый и металлический термометры сопротивления и термоэлектрические термометры.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений температуры.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 2. На передней панели размещены тумблеры «Сеть» и «Нагрев» и цифровой индикатор измерителя температуры. Отдельно от измерительного прибора на платформе смонтирован нагреватель, в который вставлены 5 датчиков температуры.



Рисунок 2 – Внешний вид установки

Структурная схема экспериментальной установки для измерения температуры нагретого тела и изучения электрических термометров различных видов представлена на рисунке 3.

Экспериментальная установка состоит из нагревателя 1 и помещенной над ним нагреваемой стальной пластины 2 с шестью отверстиями, в которые

¹⁶ Интерполяцией называют такую разновидность аппроксимации, при которой кривая построенной функции проходит точно через имеющиеся точки данных.

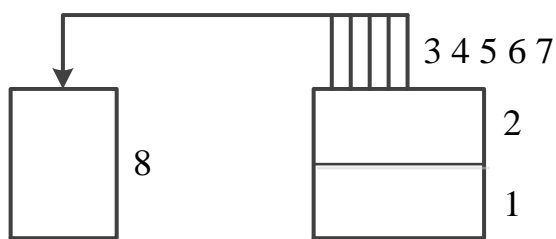


Рисунок 3 – Структурная схема экспериментальной установки

вставлены *пять* электрических термометров: образцовый термометр 3, металлический термометр сопротивления 4, полупроводниковый термометр сопротивления 5, термопары типа ТХА 6 и ТХК 7, измеряемые сигналы которых поступают в измерительный прибор (измеритель-регулятор «Сосна-002») 8. Нагреватель 1 и стальная пластина 2, температура которой измеряется пятью различными термометрами, находятся внутри стальной трубы, закрепленной на платформе. Измерительный прибор иницирует последовательно результаты измеренных сигналов от каждого термометра (верхнее табло) и номер термометра (нижнее табло). Цикл измерения длится 1 минуту. Единицы измерения образцового термометра – [$^{\circ}\text{C}$], термометров сопротивления – [Ω], термопар – [мВ].

Теория метода.

Термометры сопротивления (металлические и полупроводниковые).

Качественное различие между металлами и полупроводниками проявляется в характере зависимости удельного сопротивления от температуры. С понижением температуры сопротивление металлов уменьшается и для чистых металлов стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. У полупроводников, напротив, с понижением температуры сопротивление возрастает, а при высоких температурах сопротивление полупроводников приближается к сопротивлению металлов.

Зависимость сопротивления от температуры обусловлена, прежде всего, зависимостью удельного сопротивления от температуры.

Удельное сопротивление твердых веществ зависит от концентрации свободных зарядов (носителей тока) и параметров расположения узлов кристаллической решетки.

Наблюдаемая зависимость сопротивления металлов от температуры объясняется тем, что концентрация носителей тока (электронов проводимости) в металлах практически не зависит от температуры, а сопротивление их направленному движению, в основном, обусловлено положительными ионами – узлами кристаллической решетки. При увеличении температуры амплитуда колебаний ионов увеличивается, поэтому сопротивление направленному движению электронов возрастает.

В полупроводниках концентрация носителей тока с возрастанием температуры увеличивается, что обусловлено освобождением электронов, связанных при более низких температурах. Поэтому с увеличением температуры сопротивление полупроводников уменьшается.

Для большинства металлов сопротивление растет с температурой приблизительно по линейному закону

$$R_2 = R_1(1 + \alpha(T_2 - T_1)), \quad (1)$$

где R_2 и R_1 – сопротивление проводника при температурах T_2 и T_1 соответственно, α – линейный температурный коэффициент сопротивления.

В качестве материала для термометров сопротивления используют металлы с хорошей электрической проводимостью, например платину ($\alpha = 3,85 \cdot 10^{-3} K^{-1}$), никель ($\alpha = 6,17 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) и медь ($\alpha = 4,28 \cdot 10^{-3} K^{-1}$).

Зависимость электрического сопротивления полупроводника от температуры приблизительно выражается экспоненциальной функцией:

$$R_2 = R_1 \exp\left(b\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right), \quad (2)$$

где R_2 и R_1 – сопротивление при температурах T_2 и T_1 ; b – некоторая постоянная величина, зависящая от материала, ее численное значение может составлять 3000 – 4000 K.

Термоэлектрические термометры. Зеебек установил, что если электрическая цепь состоит из двух различных металлов или сплавов, как показано на рисунке 3, и точки их соединения (спаи) находятся при различных температурах, то в цепи протекает электрический ток. С точки зрения классической физики это объясняется различной концентрацией электронов в этих металлах и их диффузией. При размыкании цепи на ее концах можно измерить разность потенциалов – так называемую термоэлектродвижущую силу (термо-ЭДС) (ε), которая будет мерой разности между измеряемой температурой T_2 и контрольной температурой T_1 холодного спаи.

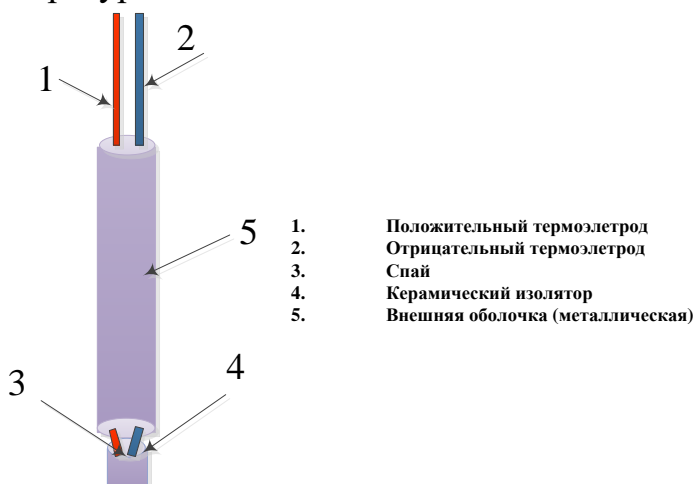


Рисунок 3 – Термопара

При небольших изменениях температур возникающая термо-ЭДС определяется следующим образом:

$$\Delta\varepsilon = k(T_2 - T_1), \quad (3)$$

где k – коэффициент термо-ЭДС, зависящий также и от измеряемого температурного диапазона.

Используя уравнение для термо-ЭДС, можно для каждой комбинации

материалов термопары построить график зависимости термо–ЭДС термопары от измеряемой температуры T .

Порядок выполнения задания

1. Тумблером «сеть» включите напряжение питания прибора. При этом многоканальный измерительный прибор автоматически устанавливается на измерение температуры в первом канале, т.е. температуры образцового термометра.

2. Тумблером «нагрев» включите нагрев стальной пластины, в которую вставлены электрические термометры. При достижении определенной температуры (рекомендовано $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) нагрев пластины выключите, показания температуры образцового термометра через некоторое время перестанут увеличиваться.

3. Удержите нажатым на несколько секунд сенсор « Δ » измерительного прибора, чтобы включить «циклический вывод» – смена каналов измерений начнет осуществляться автоматически по циклу.

НЕ НАЖИМАТЬ ДРУГИХ СЕНСОРОВ!!!!

4. Подождите несколько минут, пока не установится тепловое равновесие пластины. Запишите в таблицу результаты измерений остывания стальной пластины для всех термометров, не менее 30 циклов.

5. Постройте графики зависимости сопротивления $R(t_{\text{образц}}^0)$ и термо–ЭДС $\varepsilon (T_{\text{образц}})$ от температуры образцового термометра (5 графиков). По виду этих зависимостей определите типы термометров. Определите номер канала, в котором отсутствует термометр.

6. По формулам (1), (2) и (3) определите постоянные величины α , b и k для соответствующих термометров.

7. Оцените относительную погрешность измерения температуры изучаемыми термометрами методом МНК.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется теплообменом? Назовите и охарактеризуйте виды теплообмена.

2. Что характеризует понятие температуры?

3. Что такое термометрическое тело и термометрическая величина?

4. Чему равна реперная точка и единица измерения температуры в абсолютной термодинамической шкале?

5. Как определяется реперная точка и единица измерения температуры в шкале Цельсия?

6. Используя основное уравнение молекулярно-кинетической теории и уравнение Клапейрона-Менделеева, получите соотношение между абсолютной температурой и средним значением кинетической энергии поступательного движения молекул.

7. Как зависит и чем обусловлена зависимость сопротивления металлов от температуры?

8. Какой физический смысл линейного температурного коэффициента сопротивления? От чего он зависит?

9. Как зависит и чем обусловлена зависимость сопротивления полупроводников от температуры?

10. При каких условиях возникает термо-ЭДС и от чего зависит эта величина?

2.2.15. Лабораторная работа № 11н «МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ»

Элементы теории

Измерение температуры. Тепло – это энергия, передаваемая на микроскопическом уровне и не связанная с выполнением макроскопической работы. Если при приведении двух тел в тепловой контакт энергия переходит от одного тела к другому посредством теплопередачи, то первое тело называется более нагретым или более горячим, чем второе. Для характеристики различной степени нагретости тела вводится понятие температуры. *Температура* является макроскопическим параметром, т.е. описывает макроскопическое состояние системы.

Для определения температуры тела используют *термометр* – небольшую макроскопическую систему, основной частью которой, как правило, является термометрическое тело, приводимое в контакт с телом, температуру которого надо измерить. Термометр устроен таким образом, что при отдаче или поглощении тепла у него может изменяться только один макроскопический параметр, называемый термометрическим параметром, или *термометрической величиной*. Например, у бытовых ртутных термометров таким параметром является длина ртутного столба в капилляре, которая увеличивается с ростом температуры. В термометрах сопротивления термометрическими телами являются металлические проволоки или полупроводники, термометрическими величинами – их сопротивления (электрическое сопротивление металлов возрастает с повышением температуры, а полупроводников – убывает).

Если две проволоки из разнородных металлов спаять своими концами и включить гальванометр, как показано на рисунке 1, то прибор не обнаружит электрического тока, если все места соединений разнородных металлов имеют одну и ту же температуру.

Если же нагреть, или охладить один спай, то в цепи возникнет электрический ток, называемый термоэлектрическим током. Совокупность разнородных проводников, спаянных указанным образом, составляет *термоэлектрическую пару* (кратко – *термопару*). В термопарных термометрах термометрической величиной является электродвижущая сила, возникающая при наличии разности температур между спаями термопары.

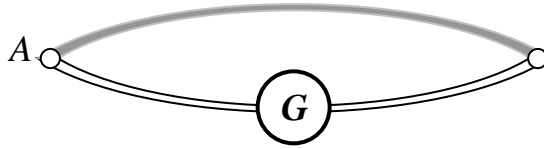


Рисунок 1 – Устройство термопары

Температурные шкалы и единицы измерения. Любой метод измерения температуры требует установления температурной шкалы. Для этого используют некоторые особые точки. По международному соглашению температурную шкалу строят по одной реперной точке – тройной точке воды ($T_{тр}$). При $T = T_{тр}$ все три фазы воды: лед, жидкая вода и насыщенный пар находятся в равновесии. В абсолютной термодинамической шкале температур (шкала Кельвина) принимается по определению, что $T_{тр} = 273,16 \text{ K}$. Величина 1 K , согласно определению, составляет $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды.

Из уравнения Клапейрона-Менделеева для идеального газа $pV = \nu RT$ и основного уравнения кинетической теории газов $p = \frac{2}{3}n \langle E_{\text{пост}} \rangle$, где p – давление, V – объем, ν – количество молей газа, R – универсальная газовая постоянная, n – концентрация молекул, $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ – среднее значение поступательной кинетической энергии молекул, можно получить следующее выражение, определяющее физический смысл температуры T :

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT .$$

Здесь k – постоянная Больцмана. Таким образом, температура T выражает среднюю кинетическую энергию молекул.

Температуру $T = 0 \text{ K}$ называют *абсолютным нулем*. Абсолютный нуль может быть определен как такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией¹⁷.

Температурная шкала Цельсия начинается с температуры таяния льда. Нулевая температура этой шкалы лежит на $273,15 \text{ K}$ выше абсолютного нуля и на $0,01 \text{ K}$ ниже тройной точки воды. Температуры точек кипения воды ($373,15 \text{ K}$) и таяния льда ($273,15 \text{ K}$) являются функциями давления; при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ градус по шкале Цельсия определяется как $1 \text{ }^\circ\text{C} = (t_{\text{точки кипения}} - t_{\text{точки таяния}})/100$, причем $1 \text{ }^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$. Температура t по шкале Цельсия связана с температурой по шкале Кельвина равенством $t = T - 273,15$.

¹⁷ Нулевая энергия - минимальный уровень энергии, который может иметь данная квантовомеханическая система.

Экспериментальные трудности измерения температуры по абсолютной термодинамической шкале привели к необходимости введения Международной практической температурной шкалы, которая основана на 11 хорошо воспроизводимых реперных точках, характеризующих естественные температуры фазовых превращений (главным образом это температуры затвердевания и кипения), и на интерполяционных¹⁸ уравнениях, используемых между этими точками.

Задание: проградуировать металлические термометры сопротивления и термоэлектрические термометры.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений температуры.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Общий вид экспериментальной установки представлен на рисунке 2. На платформе смонтирован нагреватель 5, в который вставлены шесть датчиков температуры 4: образцовый термометр, металлические термометры сопротивления, (ТСП и ТСМ), термопары типа ТХА, ТЖК и ТХК. Измеряемые датчиками сигналы поступают в измерительные приборы 2 и 3 (измеритель-регулятор «Сосна-002»). На передней панели прибора 1 размещены тумблеры «Сеть», «Нагрев» и цифровые индикаторы измерителя температуры. Измерительные приборы иницируют последовательно результаты измеренных сигналов от каждого термометра (верхнее табло) и номер термометра (нижнее табло) (в каждом измерительном приборе). Единицы измерения образцового термометра – [$^{\circ}\text{C}$], термометров сопротивления – [Ом], термопар – [мВ].

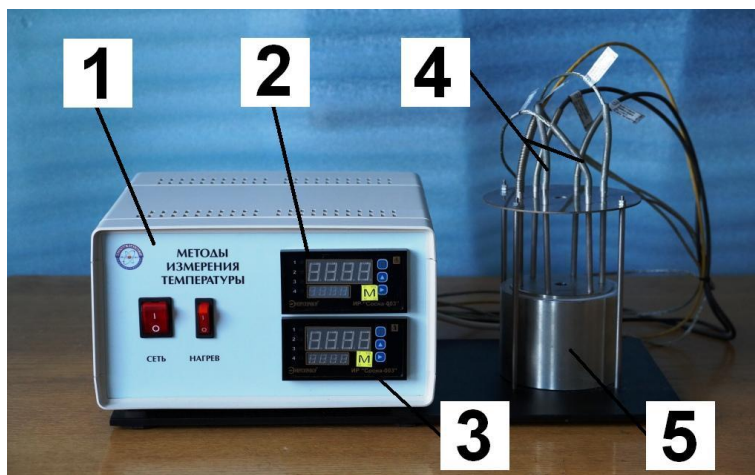


Рисунок 2 – Внешний вид установки

Соответствие измерительных приборов и датчиков температуры. Характеристики датчиков температуры приведены в таблице 1.

Измерительный прибор 3 (нижний блок прибора 1 на рисунке 2):

1-й канал – образцовый термометр ТСП 100 класс А

¹⁸ Интерполяцией называют такую разновидность аппроксимации, при которой кривая построенной функции проходит точно через имеющиеся точки данных.

- 2-й канал – металлический термометр сопротивления ТСП- 100 Pt
 3-й канал – металлический термометр сопротивления ТСМ-100 М
 Измерительный прибор 2 (верхний блок прибора 1 на рисунке 2):
 1-й канал – термопара ТХА
 2-й канал – термопара ТХК
 3-й канал – термопара ТЖК.

ОБЩИЕ МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ

- Не оставлять прибор включенным без наблюдения.
- После окончания работ отключить установку от электросети.
- Не включать и не выключать установку при помощи шнура электропитания.
- Вилку шнура электропитания включить и выключить из розетки можно, если положение выключателя сети обеспечивает выключенное состояние установки (положение о).
- Не ставить предметы на питающий кабель.

Таблица 1 – Характеристики датчиков температуры

№	обозначение датчика	материал	дополнительные характеристики
1	ТХК(L)- 1199/41/2/100/5/1	хромель-копелевые	сплав хромель (основные элементы хром+никель); сплав копель (медно-никелевый сплав с добавлением кобальта)
2	ТХА(K)- 1199/41/2/100/5/1	хромель-алюмелевый	сплав хромель (основные элементы хром+никель); сплав алюмелевый (основные элементы никель и алюминий)
3	ТЖК(J)- 1199/41/2/100/5/1	железо-константановый	константан (медно-никелевый сплав)
4	ТСП-1199/41 Pt100/B/385/4		ТСП – термометр сопротивления платиновый
5	ТСМ-1199/41 100M/C/428/4		ТСМ – термометр сопротивления медный

Теория метода.

Термометры сопротивления (металлические и полупроводниковые).

Качественное различие между металлами и полупроводниками проявляется в характере зависимости удельного сопротивления от температуры. С понижением температуры сопротивление металлов уменьшается и для чистых металлов стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. У полупроводников, напротив, с понижением температуры сопротивление возрастает, а при высоких температурах сопротивление полупроводников приближается к сопротивлению металлов.

Зависимость сопротивления от температуры обусловлена, прежде всего, зависимостью удельного сопротивления от температуры.

Удельное сопротивление твердых веществ зависит от концентрации свободных зарядов (носителей тока) и параметров расположения узлов кристаллической решетки.

Наблюдаемая зависимость сопротивления металлов от температуры объясняется тем, что концентрация носителей тока (электронов проводимости) в металлах практически не зависит от температуры, а сопротивление их направленному движению, в основном, обусловлено положительными ионами – узлами кристаллической решетки. При увеличении температуры амплитуда колебаний ионов увеличивается, поэтому сопротивление направленному движению электронов возрастает.

В полупроводниках концентрация носителей тока с возрастанием температуры увеличивается, что обусловлено освобождением электронов, связанных при более низких температурах. Поэтому с увеличением температуры сопротивление полупроводников уменьшается.

Для большинства металлов сопротивление растет с температурой приблизительно по линейному закону

$$R_2 = R_1(1 + \alpha(T_2 - T_1)), \quad (1)$$

где R_2 и R_1 – сопротивление проводника при температурах T_2 и T_1 соответственно, α – линейный температурный коэффициент сопротивления.

В качестве материала для термометров сопротивления используют металлы с хорошей электрической проводимостью, например платину ($\alpha = 3,85 \cdot 10^{-3} K^{-1}$), никель ($\alpha = 6,17 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) и медь ($\alpha = 4,28 \cdot 10^{-3} K^{-1}$).

Зависимость электрического сопротивления полупроводника от температуры приблизительно выражается экспоненциальной функцией:

$$R_2 = R_1 \exp\left(b\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right), \quad (2)$$

где R_2 и R_1 – сопротивление при температурах T_2 и T_1 ; b – некоторая постоянная величина, зависящая от материала, ее численное значение может составлять 3000 – 4000 K.

Термоэлектрические термометры. Зеебек установил, что если электрическая цепь состоит из двух различных металлов или сплавов, как показано на рисунке 3, и точки их соединения (спаи) находятся при различных температурах, то в цепи протекает электрический ток. С точки зрения классической физики это объясняется различной концентрацией электронов в этих металлах и их диффузией. При размыкании цепи на ее концах можно измерить разность потенциалов – так называемую *термоэлектродвижущую силу* (*термо-ЭДС*), которая будет мерой разности между измеряемой температурой T_2 и контрольной температурой T_1 холодного спаи.

При небольших изменениях температур возникающая термо-ЭДС (ε) определяется следующим образом:

$$\Delta\varepsilon = k(T_2 - T_1), \quad (3)$$

где k – коэффициент термо-ЭДС, зависящий также и от измеряемого температурного диапазона.

Используя уравнение для термо-ЭДС, можно для каждой комбинации материалов термопары построить график зависимости термо-ЭДС (ε) термопары от измеряемой температуры T .

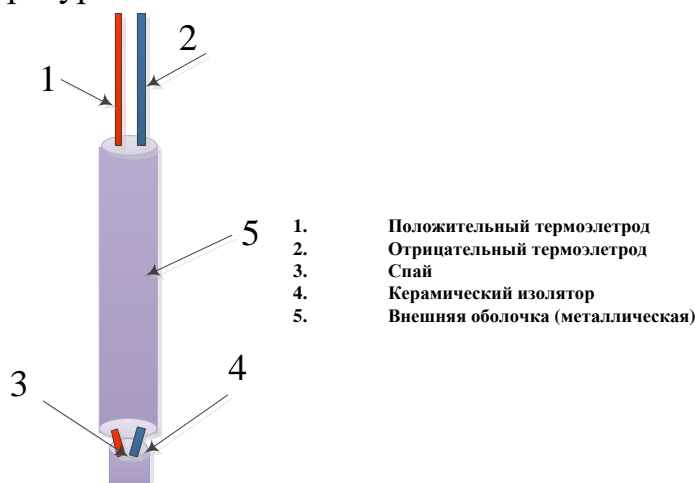


Рисунок 3 – Термопара

Порядок выполнения задания

1. Тумблером «сеть» включите напряжение питания прибора. При этом многоканальный измерительный прибор автоматически устанавливается на измерение температуры образцового термометра (нижний блок = измерительный прибор 3).

2. Тумблером «нагрев» включите нагрев стальной пластины, в которую вставлены электрические термометры. При достижении температуры $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ нагрев пластины прекратите, переведя тумблер в положение «ВЫКЛ», показания температуры образцового термометра, спустя некоторое время, перестанут увеличиваться.

3. Удерживайте нажатым несколько секунд сенсор « Δ » измерительного прибора, чтобы включить «Циклический вывод» – смена каналов измерений начнет осуществляться автоматически по циклу.

НЕ НАЖИМАТЬ ДРУГИХ СЕНСОРОВ!!!!

4. Подождите несколько минут, пока не установится тепловое равновесие пластины. Запишите в таблицу результаты измерений остывания стальной пластины для всех шести термометров не менее 30 циклов.

5. Постройте графики зависимости сопротивления $R(t^{\circ}_{\text{образц}})$ и термо-ЭДС $\varepsilon(T_{\text{образц}})$ от температуры образцового термометра (5 графиков). По виду этих зависимостей определить типы термометров.

6. По формулам (1) и (3) определите постоянные величины α и k для соответствующих термометров.

7. Оцените относительную погрешность измерения температуры изучаемыми термометрами методом МНК.

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется термометром?
2. Что такое термометрическое тело и термометрическая величина?
3. Какие температурные шкалы и единицы измерения используются для определения температуры?
4. Какие точки называются реперными?
5. Сравните температурные шкалы по Цельсию и по Кельвину.
6. Можно ли в качестве термометрической величины использовать объем определенной массы воды?
7. Как объяснить зависимость сопротивления от температуры металлического термометра?
8. Какой физический смысл линейного температурного коэффициента сопротивления? От чего он зависит?
9. Как устроена термопара?
10. Какой физический смысл коэффициента термо-ЭДС? От чего зависит этот коэффициент?

2.2.16. Лабораторная работа № 12 «ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА»

Элементы теории

Фаза и фазовые превращения. *Фазой* называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.

Допустим, например, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является двухфазной. Она состоит из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяным паром). Бросим в воду кусочки льда. Система превратится в трехфазную. Добавим к воде некоторое количество спирта. Число фаз не изменится, так как вода и спирт хорошо смешиваются, образуя физически однородную жидкость. Однако, если к воде добавить ртуть, то последняя не смешивается с водой, получим систему с двумя жидкими фазами. Газообразная фаза по-прежнему одна: она состоит из смеси воздуха, паров воды и ртути. В системе может быть несколько твердых или жидких фаз. Но она не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой. Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии. Последнее включает в себя механическое и тепловое равновесие. Для *теплового равновесия* необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием *механического равновесия* является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Последнее условие справедливо только в случае плоских границ раздела. В случае кривых границ раздела оно нарушается действием сил поверхностного натяжения. Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться

друг в друга. Такие превращения называются *фазовыми превращениями*. При фазовых превращениях масса одних фаз растет, других уменьшается и одна из них может совсем исчезнуть. *Состояние равновесия* характеризуется тем, что массы всех фаз системы остаются неизменными. Следовательно, должно быть выполнено еще одно необходимое условие равновесия – равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз. С микроскопической точки зрения равновесие фаз означает, что число молекул, переходящих из одной фазы в другую через границу раздела, равно числу молекул, совершающих обратный переход в единицу времени, т.е. фазовое равновесие между любыми фазами 1 и 2 не есть статическое состояние, в котором полностью прекратились фазовые превращения, а характеризуется равенством средних скоростей двух взаимно противоположных процессов: превращение фазы 1 в фазу 2 и обратного превращения фазы 2 в фазу 1. Фазовое равновесие есть динамическое равновесие. Примерами фазовых превращений могут служить изменения агрегатного состояния вещества. Под *агрегатным состоянием* понимают твердое, жидкое и газообразное состояния вещества. В последнее время выделяют и четвертое агрегатное состояние – жидкокристаллическое. Оно занимает промежуточное место между жидкостью и кристаллом.

Твердое и жидкое состояния вещества называются *конденсированными*. Переход жидкого состояния в газообразное при определенной температуре называется *парообразованием*. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*. Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный – *кристаллизацией*.

Твердое состояние вещества может реализовываться в различных кристаллических модификациях. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, твердый углерод может существовать в виде графита и алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Существует несколько разновидностей льда, т.е. твердой воды. При изменении температуры и давления одни модификации могут превращаться в другие. Эти превращения называют *полиморфными превращениями*.

Различают фазовые переходы *первого* и *второго* рода. *Фазовым превращением первого рода* называется процесс, при котором скачком изменяется плотность, внутренняя энергия, энтропия тела. При этом выделяется или поглощается тепло, называемое *теплотой фазового перехода*. Примером фазовых переходов первого рода является изменение агрегатного состояния вещества, некоторые полиморфные превращения.

При *фазовых переходах второго рода* плотность, внутренняя энергия и энтропия остаются постоянными, скачком меняются первые производные этих величин.

В дальнейшем будем рассматривать только равновесные превращения первого рода.

Фазовые диаграммы. При заданном давлении фазовое превращение всегда происходит при строго определенной температуре. Поэтому изотермический фазовый переход одновременно является изобарическим процессом.

На pT плоскости (pT диаграмме) фазовому переходу при определенном заданном давлении соответствует одна точка. При изменении давления изменяется и температура фазового перехода, следовательно, на pT диаграмме эта зависимость изображается кривой фазового перехода $p = p(T)$. Пример такой кривой показан на рисунке 1.

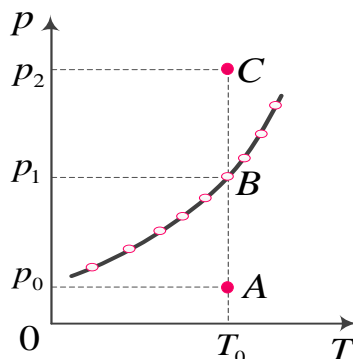


Рисунок 1 – Кривая фазового перехода

По названию превращений говорят о кривых испарения – конденсации, плавления – кристаллизации, сублимации – кристаллизации и т.д. Кривая фазового перехода разделяет плоскость pT на две области. Точки внутри каждой области соответствуют однофазным состояниям. Точки, лежащие на кривой фазового превращения, отвечают состояниям, в которых обе фазы присутствуют одновременно и находятся в равновесии друг с другом. Поэтому кривую фазового превращения называют также кривой равновесия фаз. Фазовые превращения можно изображать не только на pT – диаграмме, но также и на pV и TV диаграммах состояния. Графическое изображение фазового превращения на одной из диаграмм называют *фазовой диаграммой*. Фазовые диаграммы на плоскостях pT и pV существенно отличаются друг от друга. Это отличие обусловлено тем, что в процессе самого перехода постоянны температура и давление, в то время как удельный или молярный объем вещества меняется. *Удельным (молярным) объемом* вещества называется объем единицы массы (одного моля) вещества при данных температурах и давлении.

Рассмотрим процесс изотермического сжатия вещества. Предположим, что в начальном состоянии существует только одна фаза 1 с удельным объемом V_0 , температурой T_0 и давлением p_0 . Пусть на pT – диаграмме состояний, приведенной на рисунке 1, этому состоянию соответствует точка A , а на pV – диаграмме, приведенной на рисунке 2, – точка α . На pT – диаграмме процесс изотермического сжатия вещества изобразится прямой AB , а на диаграмме pV – изотермой $\alpha\beta_1$. Форма последней определяется тем, что с увеличением давления удельный объем фазы 1 будет уменьшаться. Сначала уменьшение будет происходить плавно. Однако так будет до тех пор, пока вещество не придет в состояние, которому на pT – диаграмме соответствует точка B , а на pV – диаграмме – точка β_1 . После этого начинается процесс образования новой фазы 2 с удельным объемом $V_2 < V_1$. Из-за скачка плотности V_2 отличается от V_1 на конечную величину. С этого момента система будет двухфазной.

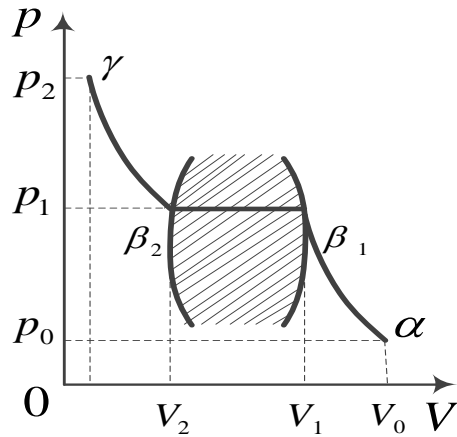


Рисунок 2 – Фазовый переход

При образовании новой фазы с меньшим удельным объемом будет выделяться тепло. Количество вновь образовавшейся фазы зависит от величины выделившегося тепла. На рисунке 2 этому процессу соответствует прямолинейный участок $\beta_1\beta_2$, параллельный оси V , так как при заданной температуре T_0 фазовый переход происходит при давлении p_1 . Точке β_2 отвечает снова однофазное состояние с удельным объемом V_2 . При дальнейшем увеличении давления состояние вещества будет меняться уже непрерывно в пределах фазы 2 согласно прямолинейному участку BC на pT - диаграмме и изотерме $\beta_2\gamma$ на pV -диаграмме.

Таким образом, существенное отличие фазовых переходов pT и pV - диаграмм состоит в том, что при заданной температуре двухфазному состоянию на pT – диаграмме соответствует точка, на pV - диаграмме – отрезок. Кривой фазового перехода на pT – диаграмме соответствует заштрихованная область на pV – диаграмме. Действительно, при изменении температуры изменяется и давление, при котором происходит фазовый переход. Следовательно, отрезок $\beta_1\beta_2$ на pV - диаграмме либо поднимается, либо опускается, занимая целую область. При этом отрезок может укорачиваться или удлиняться. Это зависит от значений удельных объемов разных фаз, которые определяются величиной давления в системе.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Установим, какому уравнению подчиняется фазовый переход первого рода. С этой целью рассмотрим фазовые переходы при температуре T и $T+dT$ на диаграмме pV , приведенной на рисунке 3.

На участке 1–2 объемом V_2 при давлении p . При этом выделяется некоторое количество тепла, равное удельной теплоте перехода. Если в состоянии 2 увеличить температуру на dT , то соответственно увеличится и давление на dp . Этот переход совершится вдоль кривой 3–2. При этом изменением удельного объема V_2 можно пренебречь. Если подводить теплоту к системе, то будет происходить обратный процесс перехода системы из однофазного состояния 3 через двухфазное состояние в однофазное состояние 4.

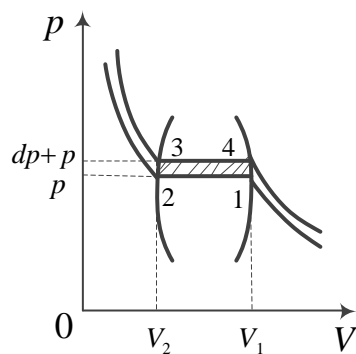


Рисунок 3 – К выводу уравнения Клапейрона-Клаузиуса

И, наконец, при бесконечно малом изменении температуры вернемся в исходное состояние. Система, таким образом, совершила циклический процесс, который можно считать циклом Карно, поскольку участки 2–3 и 4–1 являются бесконечно малыми, так что теплопередачей на них можно пренебречь. Кроме того, участки 3–4 и 1–2 являются изотермами. Величина работы за один цикл численно равна площади фигуры 1–2–3–4. Так как цикл является бесконечно узким, то эта площадь равна $\Delta V dp = (V_1 - V_2) dp$. На участке 3–4 система получает количество теплоты Q , равное *скрытой теплоте перехода*. Тогда по теореме Карно

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\delta A}{Q} = \frac{dp(V_1 - V_2)}{Q}.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{V_1 - V_2}. \quad (1)$$

Полученное соотношение называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*. Оно описывает фазовые переходы первого рода.

Задание: *определить температуру и скрытую удельную теплоту плавления сплава Вуда с предельной относительной погрешностью ε , не превышающей 5 %.*

Оборудование и принадлежности: *установка для проведения измерений, комнатный термометр, секундомер, сплав Вуда¹⁹.*

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки показана на рисунке 4. Она включает в себя калориметр 1, тигель 2 с рукояткой 3, закрепленной при помощи винта к штанге 5, электроплитку 7, усилитель с микроамперметром 8. Калориметр с тиглем может свободно вращаться вокруг оси 6. Тигель наполняется исследуемым веществом, в нашем случае сплавом Вуда, для определения температуры плавления и

¹⁹ Сплав Вуда: олово – 12,5 %; свинец – 25 %; висмут – 50 %; кадмий – 12,5 %.

отвердевания. В сплав Вуда вставляется термопара 9 (хромель-копель), концы которой внутри трубок 10 подведены к усилителю с микроамперметром. Температуру вещества в тигле определяют при помощи термопары хромель-копель, помещенной так, чтобы был непосредственный контакт с веществом.

Ноль шкалы миллиамперметра соответствует комнатной температуре, одно маленькое деление шкалы миллиамперметра соответствует 1°C , следовательно, для определения температуры образца необходимо к показанию шкалы миллиамперметра прибавить комнатную температуру.

ВНИМАНИЕ! КРЫШКУ ТИГЕЛЯ СО СПЛАВОМ ВУДА НЕ ОТКРЫВАТЬ!!!

Теория метода.

Определение температуры плавления, отвердевания и скрытой удельной теплоты плавления (отвердевания). Существует много различных способов определения температуры плавления (отвердевания). Одним из наиболее часто применяемых методов является снятие кривой плавления или отвердевания, т.е. кривой зависимости температуры расплавляемого или отвердевающего вещества от времени при неизменных внешних условиях. На таких кривых имеется горизонтальный участок, обозначающий остановку нагревания или охлаждения. Температура, соответствующая этому участку, и является точкой плавления вещества, совпадающая (для чистых веществ) с температурой отвердевания.

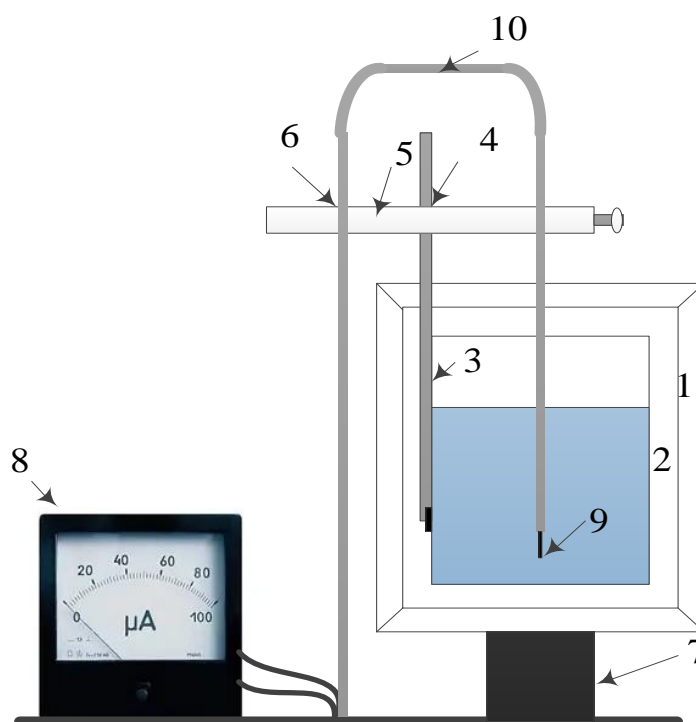


Рисунок 4– Схема установки

Для снятия кривых плавления и отвердевания сосуд (тигель) с исследуемым веществом, предварительно помещенный в калориметр, ставят над

электроплиткой и измеряют температуру через определенные промежутки времени. Затем плитку выключают, тигель отводят в сторону, т.е. дают возможность веществу охлаждаться, одновременно определяя температуру через равные промежутки времени, для чего используют секундомер. После чего по полученным данным строят кривые плавления и отвердевания и находят температуру точки плавления и отвердевания. Теплота плавления определяется по ширине горизонтального участка на этой кривой, которая дает значение промежутка времени Δt , в течение которого происходит поглощение теплоты плавления.

Если для опыта используется электроплитка, то каждую секунду она выделяет количество тепла, равное IU , где U – напряжение, I – сила тока, но не все это тепло идет на нагревание вещества, часть его теряется, тогда количество тепла, полученное веществом за каждую секунду, равно ηUI , где η – коэффициент полезного действия источника тока. За время Δt (ширина горизонтального участка) выделяется тепло $\eta UI\Delta t$. Если масса вещества в тигле m , то скрытая удельная теплота плавления L определяется по формуле

$$L = \frac{\eta UI\Delta t}{m}, \quad (2)$$

где $U = 220$ В, $I = 1,35$ А, $m = 0,150$ кг, $\eta = 0,06$.

Порядок выполнения задания

1. Включить плитку в сеть, а левый тумблер на панели прибора в положение «Включено».

2. Тумблер усилителя (правый тумблер на панели прибора) поставить в положение «Нагрев».

3. Калориметр с тиглем при помощи штанги 5 повернуть и поставить над электроплиткой, одновременно включив секундомер и через каждые 30 секунд снимать показания со шкалы миллиамперметра (μA) и данные записывать в таблицу 1. Температура образца равна сумме показаний миллиамперметра и комнатной температуры. Нагревание образца производить до температуры на 10-20 градусов выше точки плавления.

4. После достижения указанной температуры отключить электроплитку, отвести калориметр с тиглем в сторону от электроплитки, секундомер поставить на нуль, снова включить и через каждые 30 секунд снимать показания со шкалы μA при охлаждении (отвердевании) образца, данные записывать в таблицу 1.

5. По полученным данным построить кривые нагревания и охлаждения, откладывая по оси абсцисс время; по оси ординат температуру.

6. По графику определить время плавления Δt сплава Вуда и по формуле (2) найти скрытую удельную теплоту плавления Q .

7. Оценить минимальную относительную погрешность ε косвенных измерений величины Q .

Таблица 1 – Результаты измерений и расчетов для определения температуры и скрытой удельной теплоты плавления

№ пп	При нагревании				№ пп	При охлаждении (отвердевании)			
	t (с)	μA (дел)	t °С комн.	t °С обр.		t (с)	μA (дел)	t °С комн.	t °С обр.
1	0				1	0			
2	30				2	30			
3	60				3	60			
4	90				4	90			
5	120				5	120			
6	150				6	150			
7	180				7	180			
8	210				8	210			
9	240				9	240			
10	270				10	270			
11	300				11	300			
	и т.д					и т.д			

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется термодинамической фазой?
2. В каком случае разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии?
3. Дайте определение фазовых переходов первого рода, приведите примеры.
4. Почему переход вещества в твердое состояние и плавление происходит скачком?
5. Начертите графики зависимости температуры плавления и отвердевания от времени и поясните их смысл.
6. Дайте определение скрытой удельной теплоте плавления и отвердевания.
7. Каким уравнением описываются фазовые переходы первого рода?
8. Сделайте вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса.
9. Как осуществить непрерывный переход вещества из жидкой фазы в газообразную или обратно без расслаивания системы на две фазы?
10. Укажите отличия фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

2.2.17. Лабораторная работа № 12н «ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА»

Элементы теории

Фаза и фазовые превращения. Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.

Допустим, например, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является двухфазной. Она состоит из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяным паром). Бросим в воду кусочки льда. Система превратится в трехфазную. Добавим к воде некоторое количество спирта. Число фаз не изменится, так как вода и спирт хорошо смешиваются, образуя физически однородную жидкость. Однако, если к воде добавить ртуть, то последняя не смешивается с водой, получим систему с двумя жидкими фазами. Газообразная фаза по-прежнему одна: она состоит из смеси воздуха, паров воды и ртути. В системе может быть несколько твердых или жидких фаз. Но она не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой. Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии. Последнее включает в себя механическое и тепловое равновесие. Для теплового равновесия необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием механического равновесия является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Последнее условие справедливо только в случае плоских границ раздела. В случае кривых границ раздела оно нарушается действием сил поверхностного натяжения. Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называются фазовыми превращениями. При фазовых превращениях масса одних фаз растет, других уменьшается и одна из них может совсем исчезнуть. Состояние равновесия характеризуется тем, что массы всех фаз системы остаются неизменными. Следовательно, должно быть выполнено еще одно необходимое условие равновесия – равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз. С микроскопической точки зрения равновесие фаз означает, что число молекул, переходящих из одной фазы в другую через границу раздела, равно числу молекул, совершающих обратный переход в единицу времени, т.е. фазовое равновесие между любыми фазами 1 и 2 не есть статическое состояние, в котором полностью прекратились фазовые превращения, а характеризуется равенством средних скоростей двух взаимно противоположных процессов: превращение фазы 1 в фазу 2 и обратного превращения фазы 2 в фазу 1. Фазовое равновесие есть динамическое равновесие. Примерами фазовых превращений могут служить изменения агрегатного состояния вещества. Под *агрегатным состоянием* понимают твердое, жидкое и газообразное состояния вещества. В последнее время выделяют и четвертое агрегатное состояние – жидкокристаллическое. Оно занимает промежуточное место между жидкостью и кристаллом.

Твердое и жидкое состояния вещества называются *конденсированными*. Переход жидкого состояния в газообразное при определенной температуре называется *парообразованием*. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*. Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный – *кристаллизацией*.

Твердое состояние вещества может реализовываться в различных кристаллических модификациях. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, твердый углерод может существовать в виде графита и алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Существует несколько разновидностей льда, т.е. твердой воды. При изменении температуры и давления одни модификации могут превращаться в другие. Эти превращения называют полиморфными превращениями.

Различают фазовые переходы первого и второго рода. *Фазовым превращением первого рода* называется процесс, при котором скачком изменяется объем, внутренняя энергия, энтропия тела. При этом выделяется или поглощается тепло, называемое *теплотой фазового перехода*. Примером фазовых переходов первого рода является изменение агрегатного состояния вещества, некоторые полиморфные превращения.

При *фазовых переходах второго рода* объем, внутренняя энергия и энтропия остаются постоянными, скачком меняются первые производные этих величин.

В дальнейшем будем рассматривать только равновесные превращения первого рода.

Фазовые диаграммы. При заданном давлении фазовое превращение всегда происходит при строго определенной температуре. Поэтому изотермический фазовый переход одновременно является изобарическим процессом.

На pT плоскости (pT диаграмме) фазовому переходу при определенном заданном давлении соответствует одна точка. При изменении давления изменяется и температура фазового перехода, следовательно, на pT диаграмме эта зависимость изображается кривой фазового перехода $p = p(T)$. Пример такой кривой показан на рисунке 1. По названию превращений говорят о кривых испарения – конденсации, плавления – кристаллизации, сублимации – кристаллизации и т.д. Кривая фазового перехода разделяет плоскость pT на две области. Точки внутри каждой области соответствуют однофазным состояниям. Точки, лежащие на кривой фазового превращения, отвечают состояниям, в которых обе фазы присутствуют одновременно и находятся в равновесии друг с другом. Поэтому кривую фазового превращения называют также *кривой равновесия фаз*. Фазовые превращения можно изображать не только на pT – диаграмме, но также и на pV и TV диаграммах состояния. Графическое изображение фазового превращения на одной из диаграмм называют *фазовой диаграммой*. Фазовые диаграммы на плоскостях pT и pV существенно отличаются друг от друга. Это отличие обусловлено тем, что в процессе самого перехода постоянны и температура и давление, в то время как удельный или молярный объем вещества меняется. *Удельным (молярным) объемом* вещества называется объем единицы массы (одного моля) вещества при данных температурах и давлении.

Рассмотрим процесс изотермического сжатия вещества. Предположим, что в начальном состоянии существует только одна фаза 1 с удельным объемом V_0 , температурой T_0 и давлением p_0 . Пусть на pT – диаграмме состояний, приведенной на рисунке 1, этому состоянию соответствует точка A , а на pV –

диаграмме, приведенной на рисунке 2, – точка α . На pT – диаграмме процесс изотермического сжатия вещества изобразится прямой AB , а на диаграмме pV – изотермой $\alpha\beta_1$. Форма последней определяется тем, что с увеличением давления удельный объем фазы 1 будет уменьшаться. Сначала уменьшение будет происходить плавно. Однако так будет до тех пор, пока вещество не придет в состояние, которому на pT – диаграмме соответствует точка B , а на pV – диаграмме – точка β_1 . После этого начинается процесс образования новой фазы 2 с удельным объемом $V_2 < V_1$. Из-за скачка плотности V_2 отличается от V_1 на конечную величину. С этого момента система будет двухфазной.

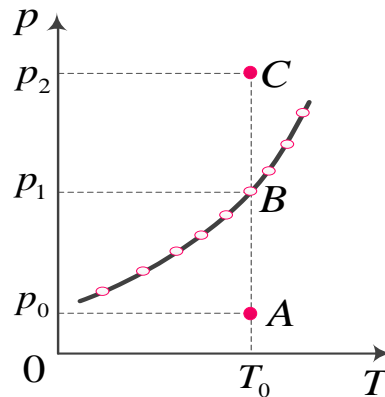


Рисунок 1 – Кривая фазового перехода

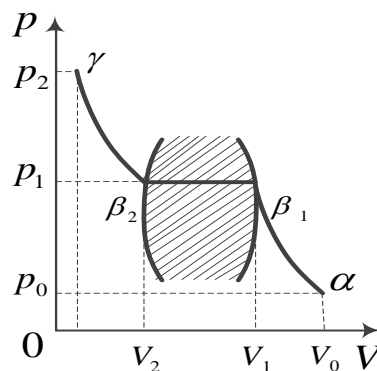


Рисунок 2 – Фазовый переход

При образовании новой фазы с меньшим удельным объемом будет выделяться тепло. Количество вновь образовавшейся фазы зависит от величины выделившегося тепла. На рисунке 2 этому процессу соответствует прямолинейный участок $\beta_1\beta_2$, параллельный оси V , так как при заданной температуре T_0 фазовый переход происходит при давлении p_1 . Точке β_2 отвечает снова однофазное состояние с удельным объемом V_2 . При дальнейшем увеличении давления состояние вещества будет меняться уже непрерывно в пределах фазы 2 согласно прямолинейному участку BC на pT – диаграмме и изотерме $\beta_2\gamma$ на pV –диаграмме.

Таким образом, существенное отличие фазовых переходов pT и pV – диаграмм состоит в том, что при заданной температуре двухфазному состоянию на pT – диаграмме соответствует точка, на pV – диаграмме – отрезок. Кривой

фазового перехода на pT – диаграмме соответствует заштрихованная область на pV – диаграмме. Действительно, при изменении температуры изменяется и давление, при котором происходит фазовый переход. Следовательно, отрезок $\beta_1\beta_2$ на pV – диаграмме либо поднимается, либо опускается, заметая целую область. При этом отрезок может укорачиваться или удлиняться. Это зависит от значений удельных объемов разных фаз, которые определяются величиной давления в системе.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Установим, какому уравнению подчиняется фазовый переход первого рода. С этой целью рассмотрим фазовые переходы при температуре T и $T+dT$ на диаграмме pV , приведенной на рисунке 3.

На участке 1–2 фаза 1 с удельным объемом V_1 полностью переходит в фазу 2 с удельным объемом V_2 при давлении p . При этом выделяется некоторое количество тепла, равное удельной теплоте перехода. Если в состоянии 2 увеличить температуру на dT , то соответственно увеличится и давление на dp . Этот переход совершится вдоль кривой 3–2. При этом изменением удельного объема V_2 можно пренебречь. Если подводить теплоту к системе, то будет происходить обратный процесс перехода системы из однофазного состояния 3 через двухфазное состояние в однофазное состояние 4.

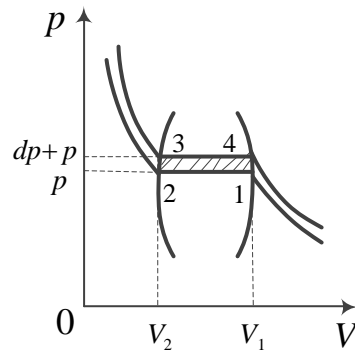


Рисунок 3 – К выводу уравнения Клапейрона-Клаузиуса

И, наконец, при бесконечно малом изменении температуры вернемся в исходное состояние. Система, таким образом, совершила циклический процесс, который можно считать циклом Карно, поскольку участки 2–3 и 4–1 являются бесконечно малыми, так что теплопередачей на них можно пренебречь. Кроме того, участки 3–4 и 1–2 являются изотермами. Величина работы за один цикл численно равна площади фигуры 1–2–3–4. Так как цикл является бесконечно узким, то эта площадь равна $\Delta V dp = (V_1 - V_2) dp$. На участке 3–4 система получает количество теплоты Q , равное *скрытой теплоте перехода*. Тогда по теореме Карно

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\delta A}{Q} = \frac{dp(V_1 - V_2)}{Q}$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

Полученное соотношение называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*. Оно описывает фазовые переходы первого рода.

Задание: *определить температуру и скрытую удельную теплоту плавления сплава Вуда²⁰.*

Оборудование и принадлежности: *Установка для проведения измерений.*

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Внешний вид установки показан на рисунке 4, где на лицевой стороне блока находится клавиатура управления и экран.

Под теплоизолирующей крышкой установки расположены два стакана с цилиндрами, один из которых заполнен сплавом Вуда ($m = 300$ г), (образец 1), а другой – водой (образец 2) на рисунке 4. Нагреватель, в качестве которого используется мощный кремниевый транзистор, встроен в дно цилиндра.



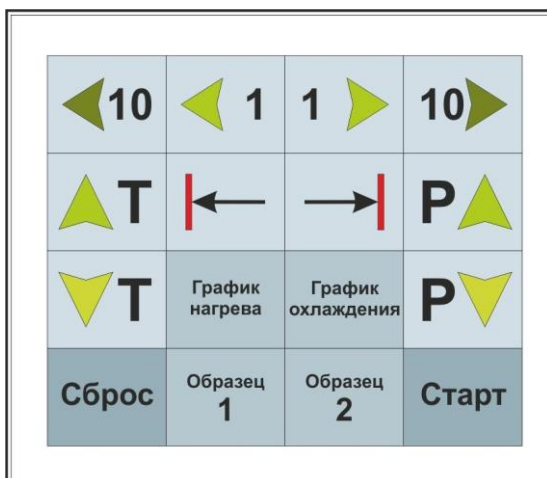
Рисунок 4 – Установка для проведения эксперимента

Нагреваемые тела заключены в пластиковый короб, слабо проводящий тепло, теплопроводность стенок которого близка к теплопроводности стационарного воздуха. Введение короба объясняется необходимостью исключения влияния конвективных потоков тепла. Действительно, как показывает опыт, в замкнутых пространствах малых размеров конвекция воздуха практически отсутствует. В стенку короба вмонтированы два малогабаритных вентилятора, расположенных вблизи цилиндров. Вентиляторы включаются при необходимости быстрого охлаждения установки перед началом очередного эксперимента. Показания термопар выводятся на экран, расположенный на передней панели прибора. Также на экран выводятся значения силы тока и напряжения, питающего нагреватель. Автоматически выводится график зависимости температуры нагрева от времени.

В основании каждого стакана установлен цифровой термометр для измерения температуры стакана (нагревателя) (T_{H1} и T_{H2}). В верхнем основании цилиндров установлены такие же термометры для измерения температуры цилиндров (T_{V1} и T_{V2}). При включении установки на экране высвечивается надпись «Ready», если температура первого стакана превышает температуру воздуха (T_{Air}) внутри прибора не более чем на 2 °С, в противном случае

²⁰ Сплав Вуда: олово – 12,5 %; свинец – 25 %; висмут – 50 %; кадмий – 12,5 %.

необходимо подождать, пока вентиляторы не охладят стакан 1. Поэтому, если предполагается работа с двумя стаканами, надо начинать со стакана 2. Управление прибором осуществляется при помощи клавиатуры, показанной на рисунке 5.



◀10	Перемещение курсора влево и право на 1 или 10 позиций
◀ 1	
1 ▶	
▶10	
▲Т	Клавиши Т изменяют максимальную температуру нагревателя (от 50 °С до 80 °С)
▼Т	
←	Переход в начало или в конец графика
→	
Р▲	Клавиши Р позволяют выбрать мощность нагревателя (от 50% до 100%), что соответствует на экране прибора цифрам 5 и 10 соответственно.
Р▼	
График нагрева	Позволяет просматривать график нагрева после окончания эксперимента
График охлаждения	Позволяет просматривать график охлаждения после окончания эксперимента
Сброс	Сброс
Образец 1	Осуществляется выбор стакана 1 или стакана 2
Образец 2	
Старт	При нажатии клавиши «Старт» начнется нагрев выбранного стакана с последующим его охлаждением.

Рисунок 5 – Клавиатура установки и пояснение назначения клавиш

Процесс нагрева или охлаждения можно остановить только выключением прибора.

При нагревании на экране установки через каждые 4 с выводятся значения напряжения и силы тока нагревателя, что позволяет определить мощность и количество теплоты, выделившейся на нагревателе. В процессе остывания установка запоминает значения температуры стакана и цилиндра через каждые 2 с и строит графики зависимости температур стакана и цилиндра от времени.

Мощность нагревателя вычисляется по формуле

$$P = I(U - \alpha I),$$

где $\alpha = 0,33$ Ом, где I и U – сила тока и напряжение, отображаемые на экране установки.

Теория метода. Одним из наиболее часто применяемых методов определения температуры плавления (отвердевания) является построение кривой зависимости температуры расплавляемого или отвердевающего вещества от времени при неизменных внешних условиях. На таких кривых имеется горизонтальный участок, соответствующий фазовому переходу. Температура на этом участке и является точкой плавления вещества. Она совпадает (для чистых веществ) с температурой отвердевания. Теплота плавления определяется произведением двух величин:

1. Длительности процесса плавления (ширина горизонтального участка), соответствующей промежутку времени, в течение которого происходит поглощение теплоты нагревателя.

2. Тепловой мощности P_t , которая подводится к расплавляемому телу. Для ее определения надо вычесть из мощности нагревателя мощность тепловых потерь.

Как показывают расчеты, потери тепла посредством теплопроводности окружающего воздуха пренебрежимо малы. Основные каналы утечки тепла – радиационный и конвективный. Определим мощность тепловых потерь как количество теплоты, отдаваемое в единицу времени нагретым телом. Эта величина прямо пропорциональна разности температур между телом и окружающей средой:

$$P_s = \alpha_0(T - T_k),$$

где α_0 – коэффициент теплового рассеяния, T – температура поверхности тела, T_k – температура комнаты.

Пусть тело (цилиндр, заполненный водой или сплавом Вуда) теплоемкости C , находящееся в воздухе температуры T_k , получает теплоту от нагревателя мощности P . Количество теплоты, которое выделяет нагреватель, идет на нагревание цилиндра с веществом и частично рассеивается в воздухе. Запишем уравнение теплового баланса для бесконечно малого промежутка времени dt :

$$Pdt = CdT + \alpha_0(T - T_k)dt.$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$T = T_k + \frac{P}{\alpha_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{C}\right) \right). \quad (1)$$

Особенности конструкции установки приводят к тому, что температура воздуха, окружающего цилиндр, будет повышаться. Поэтому изменение температуры цилиндра не будет в точности описываться уравнением (1).

Зависимость температуры нагрева цилиндра от времени будем аппроксимировать квадратичной параболической функцией

$$T = \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2 \quad (2)$$

Ограничившись первыми тремя членами разложения экспоненты (1) в ряд, получим

$$T = T_k + \frac{Pt}{C} - \frac{P\alpha_0 t^2}{2C^2}. \quad (3)$$

Сравнивая (3) с (2), получим выражения для определения теплоемкости цилиндра и коэффициента теплового рассеяния:

$$C = \frac{P}{\beta_1} \quad (4)$$

$$\alpha_0 = -\frac{2\beta_2 C^2}{P} = -\frac{2P\beta_2}{\beta_1^2} \quad (5)$$

Для определения α_0 используется цилиндр, заполненный водой и помещенный в алюминиевый стакан. Он полностью идентичен цилиндру, заполненному сплавом Вуда, но ввиду высокой теплопроводности воды и конвективных потоков в ней, выравнивание температуры в его объеме происходит быстрее, чем при нагревании другого цилиндра.

Из уравнения теплового баланса, записанного для цилиндра со сплавом Вуда, можно определить теплоту плавления Q этого сплава:

$$Q = (P - \alpha_0 \cdot (T_{пл} - T_k)) \cdot \Delta t_{пл} \quad (6)$$

где $\Delta t_{пл}$ – время плавления.

Разделив ее на массу сплава, получим скрытую удельную теплоту плавления сплава Вуда.

Порядок выполнения задания

1. Включите установку в сеть, нажатием соответствующих клавиш произведите выбор номера стакана, установите максимальную температуру нагрева $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и мощность нагревателя 90 \% ($= 9$). (Примечание: соответствующие действия можно произвести только в том случае, если температура первого стакана с цилиндром не превышает температуру окружающего воздуха более чем на $2 \text{ }^\circ\text{C}$, в противном случае необходимо выждать некоторое время). После завершения цикла нагрев-охлаждение запишите координаты точек графика $T(t)$, передвигая курсор клавишами. Занесите данные измерений в таблицу 1 со столбцами « T » и « t ».

2. Выполните соответствующие действия для цилиндра с водой, записав экспериментальные точки при нагреве, а также силу тока, напряжение и мощность нагревателя.

Таблица 1 – Результаты измерений первого образца

нагрев цилиндра со сплавом Вуда			охлаждение цилиндра со сплавом Вуда	
№ п/п	T_{v11} (температура датчика цилиндра)	t, c (время нагрева цилиндра)	T_{v11} (температура датчика цилиндра)	t, c (время охлаждения цилиндра)
1				
2				
и т.д.				

Таблица 2 – Результаты измерений второго образца

нагрев цилиндра с водой			I, A	U, B	$P, Bт$
№ п/п	T_{v12} (температура датчика цилиндра)	t, c (время нагрева цилиндра)			
1					
2					
и т.д.					

3. Используя данные нагревания цилиндра с водой, аппроксимируйте полученную зависимость квадратичной функцией вида (2). По формуле (5) найдите величину α_0 (коэффициент теплового рассеяния).

4. Из зависимости $T(t)$ для цилиндра, заполненного сплавом Вуда, определите температуру плавления этого вещества $T_{пл.}$ и время плавления $\Delta t_{пл.}$ Для более точного нахождения указанных величин желательно продифференцировать зависимость $T(t)$, например, с помощью программы Origin или Excel.

5. По формуле (6) найдите величину Q – удельную теплоту плавления сплава Вуда. Сравните ее с табличными данными.

6. Из зависимости $T(t)$ для цилиндра, заполненного сплавом Вуда, определите температуру кристаллизации этого вещества $T_{кр.}$ и время кристаллизации $t_{кр.}$ Для более точного нахождения указанных величин желательно продифференцировать зависимость $T(t)$, например, с помощью программы Origin или Excel.

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется термодинамической фазой?
2. В каком случае разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии?
3. Дайте определение фазовых переходов первого рода, приведите примеры.
4. Почему переход вещества в твердое состояние и плавление происходит скачком?

5. Начертите графики зависимости температуры плавления и кристаллизации от времени и поясните их смысл.
6. Дайте определение скрытой удельной теплоте плавления и отвердевания.
7. Каким уравнением описываются фазовые переходы первого рода?
8. Сделайте вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса.
9. Как осуществить непрерывный переход вещества из жидкой фазы в газообразную или обратно без расслаивания системы на две фазы?
10. Укажите отличия фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

2.2.18. Лабораторная работа № 13 «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА»

Элементы теории

В воздухе всегда содержатся водяные пары. Для количественной оценки их содержания используют две величины – абсолютную и относительную влажность.

Под абсолютной влажностью понимают плотность ρ водяного пара. Поведение водяного пара подчиняется газовым законам. Поэтому *абсолютную влажность* и *парциальное давление водяного пара* можно связать в соответствии с законом Клапейрона-Менделеева:

$$p = \frac{\rho}{M} RT \quad (1)$$

где p – давление водяного пара, ρ – его плотность, T – температура, M – молярная масса водяного пара.

Может возникнуть вопрос о правомерности использования модели идеального газа для описания поведения водяного пара. Более подходящим было бы здесь *уравнение состояния Ван-дер-Ваальса*:

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

Однако, как показывают расчеты, пренебрежение членом $\frac{a}{V^2}$ для водяного пара при атмосферном давлении вносит погрешность $< 3\%$ (при меньшем давлении – еще меньше), а пренебрежение b – погрешность $< 0,5\%$.

Относительная влажность φ вычисляется по формуле:

$$\varphi = \frac{p}{p_n} = \frac{\rho}{\rho_n}, \quad (2)$$

где p и ρ – парциальное давление и плотность водяного пара, содержащегося в воздухе при данной температуре, p_n и ρ_n – давление и плотность насыщенного²¹ водяного пара при данной температуре.

Найдем зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Вспомним уравнением Клапейрона-Клаузиуса, которое описывает параметры фазовых переходов первого рода. Для одного моля вещества:

²¹ Насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.

$$\frac{dp_n}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q}{V_1 - V_2},$$

где q – молярная теплота парообразования воды, V_1 – молярный объем воды, V_2 – молярный объем водяного пара. Для воды $V_2 = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, а для водяного пара при атмосферном давлении и температуре 100°C $V_1 = 3,1 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}$, так что $V_2 \ll V_1$. Из уравнения состояния идеального газа следует

$$V_1 = \frac{RT}{p_n}.$$

После разделения переменных и интегрирования приходим к уравнению

$$\ln p_n = -\frac{q}{RT} + C.$$

Постоянную интегрирования C можно найти, если известно давление насыщенного пара p_0 при какой-либо температуре T_0 . При этой температуре

$$\ln p_0 = -\frac{q}{RT_0} + C. \quad (3)$$

Исключая постоянную C , получим

$$p_n = p_0 e^{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \frac{q}{R}}. \quad (4)$$

Величина q – молярная теплота парообразования воды – в общем случае сама является функцией температуры. Поэтому T_0 и T должны отличаться незначительно.

Влажность воздуха обычно определяют с помощью гигрометров и психрометров.

Метод гигрометра.

Температуру, при которой имеющийся в воздухе водяной пар становится насыщенным и начинает конденсироваться, называют *точкой росы*. Конденсационный гигрометр имеет охлаждаемую металлическую пластину с зеркальной поверхностью. Охлаждение может происходить, например, в результате испарения эфира, как в гигрометре Ламбрехта²². В работе применяется метод охлаждения с помощью холодильника Пельтье²³.

При достижении температуры, равной точке росы, на зеркальной поверхности пластины появляется роса и пластина тускнеет. При повышении температуры роса исчезает. Замечают первую и вторую температуры, за точку росы принимают среднее значение из полученных величин.

Метод психрометра.

²² С принципом работы гигрометра Ламбрехта ознакомиться самостоятельно.

²³ Холодильник Пельтье содержит специальные полупроводниковые термоэлектрические модули, работа которых основана на эффекте Пельтье, открытом еще в 1834 г., являются чрезвычайно перспективными устройствами охлаждения. *Эффект Пельтье* – термоэлектрическое явление переноса энергии при прохождении электрического тока в месте контакта (спая) двух разнородных проводников (полупроводников), от одного проводника (полупроводника) к другому.

Сущность метода состоит в следующем. Пусть два одинаковых термометра находятся в одинаковых потоках воздуха, но баллончик одного из них все время смочен водой (например, обернут влажной тряпочкой). Благодаря испарению воды показания «мокрого» термометра будут меньше, чем показания «сухого». При этом, чем меньше влажность окружающего воздуха, тем интенсивнее будет испарение и тем ниже будут показания мокрого термометра. Разность отсчетов по двум этим термометрам и будет характеризовать влажность воздуха.

Рассмотрим, какими формулами можно описать процесс испарения. При установившемся режиме испарения, когда температура мокрого термометра уже установилась, приход тепла Q_1 извне будет равен расходу тепла Q_2 на испарение воды с поверхности этого термометра. По закону Ньютона²⁴:

$$Q_1 = a(t - t_1)S$$

где $t - t_1$ – наибольшая разность температур, S – площадь поверхности баллончика мокрого термометра, a – коэффициент пропорциональности.

С другой стороны, масса испарившейся в единицу времени воды равна:

$$m = cS(p_n - p)$$

где m – масса испарившейся воды, p_n – давление насыщенного водяного пара при температуре испаряющейся жидкости, т.е. температуре t_1 , p – давление водяного пара, находящегося в воздухе, c – коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости потока и давления воздуха. Действительно, если воздух насыщен водяным паром и $p_n = p$, то наступает динамическое равновесие и испарение воды прекращается.

Тогда количество тепла Q_2 может быть записано в виде:

$$Q_2 = cLS(p_n - p)$$

где L – удельная теплота парообразования воды. Из условия $Q_1 = Q_2$ получим:

$$p = p_n - A(t - t_1) \quad (5)$$

где A – постоянная применяемого прибора, зависящая от скорости потока воздуха и давления атмосферы. По формуле (1) определяют абсолютную влажность воздуха, а по формуле (2) – относительную.

Задание: изучить принцип работы конденсационного гигрометра, определить влажность воздуха.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Конденсационный гигрометр позволяет определять температуру, соответствующую точке росы, конденсационным методом.

Для количественной оценки содержания водяных паров в воздухе используют параметры – абсолютную и относительную влажность.

Конденсационный гигрометр позволяет определить оба указанных параметра по значениям температуры окружающей среды и температуры,

²⁴ Закон Ньютона: количество теплоты, отданное через площадку на границе раздела тел площадью S за время t , пропорционально разности температур этих тел (если считать, что она остаётся за это время постоянной).

соответствующей точке росы. При этой температуре имеющийся в воздухе водяной пар становится насыщенным и начинает конденсироваться. Внешний вид прибора и назначение органов управления приведены на рисунке 1.

Конденсационный гигрометр включает рабочее тело – полированную металлическую пластину, охлаждаемую полупроводниковым термоэлектрическим модулем (элемент Пельтье). Указанный модуль представляет собой две керамические пластины, между которыми смонтированы полупроводниковые элементы *n*- и *p*- типа, по электрическому току они соединены последовательно, а по тепловому потоку – параллельно. При прохождении через такой модуль электрического тока одна пластина нагревается, вторая охлаждается. КПД такого преобразователя около 3 %. Поэтому для отвода тепла используют радиатор и вентилятор.

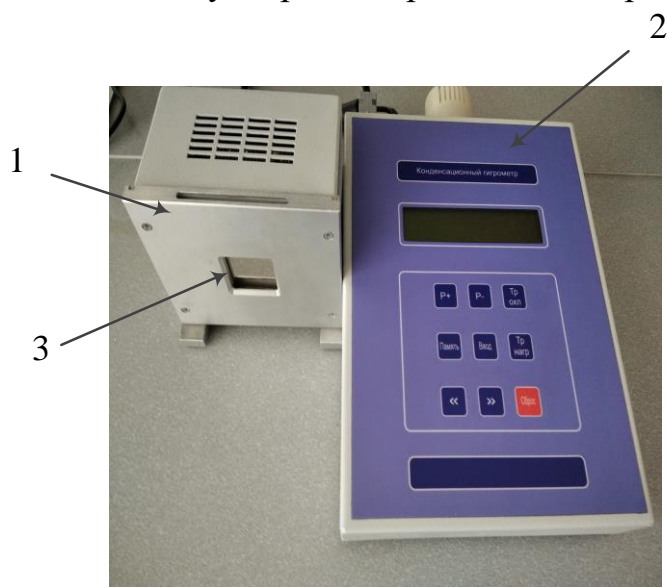


Рисунок 1– Внешний вид и назначение органов управления: 1 – блок элемента Пельтье, 2–блок управления и индикации, 3– полированная металлическая пластина блока элемента Пельтье

Для измерения температуры рабочего тела на пластине закреплен полупроводниковый датчик. Термоэлектрический модуль управляется микроконтроллером.

Значение температуры, соответствующей точке росы, определяют как среднее арифметическое из значений температур рабочего тела, соответствующих выпадению росы при охлаждении и испарению росы при нагреве, наблюдаемым в ходе эксперимента многократно. Процесс охлаждения регулируется кнопками «*P*+» а процесс нагрева происходит за счет уменьшения величины подаваемого тока кнопкой «*P*-».

При включении на дисплее прибора должны отобразиться температура среды T_c , температура охлаждаемой металлической поверхности T_p (обе величины – в $^{\circ}\text{C}$), мощность электрического тока P (в относительных единицах), проходящего через элемент Пельтье и характеризующего интенсивность

охлаждения пластины. Отображаются также номер цикла измерения и символ «↑», если происходит нагревание, или символ «↓», если происходит охлаждение.

Выбрав мощность охлаждения кнопками « $P+$ », « $P-$ », (рекомендуемое начальное значение $P = 60$ %), дождитесь, когда на отполированной металлической поверхности установки появятся капельки росы (пластина полностью запотеет) и занесите результат в память процессора, нажав на кнопки « $T_{p \text{ охл}}$ » и «Ввод». Если температура T_p перестала падать, а пластина еще не запотела, увеличьте мощность охлаждения до 80 % и продолжите охлаждение до появления росы.

Внимание! Сразу устанавливать максимальную мощность охлаждения запрещено! (Ввиду возможности выхода установки из строя).

Стрелка в верхней части дисплея поменяет направление, приняв значение «↑», напоминая вам о том, что теперь следует нагревать пластину. Для этого необходимо уменьшить соответствующими кнопками электрическую мощность холодильника (рекомендуемое значение $P = 60$, но можно использовать и другие, вплоть до $P = 20$). В момент полного исчезновения капель росы с поверхности пластины нажать кнопки « $T_{p \text{ нагр}}$ » и «Ввод». Стрелка в верхней части дисплея вновь поменяет направление, приняв значение «↓», указывая на то, что теперь следует повторить охлаждение пластины, увеличив мощность холодильника.

Как только будут проведены 10 (или более) циклов нагревания-охлаждения металлической пластины, необходимо нажать кнопку «Память» на дисплее высветятся значения точки росы первого этапа для охлаждения и нагревания. Кнопка « \leftarrow », а также кнопка « \rightarrow » позволяют просмотреть значения всех циклов, занесенных в память процессора. Среднее значение величин $\langle T_{p \text{ нагр}} \rangle$ и $\langle T_{p \text{ охл}} \rangle$ даст наиболее точное значение точки росы.

Нажатие на кнопку «Сброс» переводит установку в начальное состояние.

Порядок выполнения задания

1. Проведите измерения точки росы на психрометре с холодильником Пельтье. Занесите данные измерений 10-ти циклов (или больше) «охлаждение – нагревание» в память процессора и определите среднее значение температуры, соответствующей точке росы.

2. Установите, какое давление насыщенного водяного пара соответствует этой температуре (точке росы), для чего необходимо воспользоваться формулой (4). При расчетах используйте табличное значение давления насыщенного водяного пара при 20 °C, равное 17,54 мм.рт.ст. Молярную теплоту парообразования воды при комнатной температуре считать равной $q = 45,2$ кДж/моль.

3. По формуле (4) вычислите давление насыщенного водяного пара, соответствующее температуре в учебной лаборатории.

4. По формуле (2), используя результаты, полученные в пунктах 2 и 3, вычислите относительную влажность воздуха в учебной лаборатории.

Теоретическое задание

Воспользовавшись формулами (4) и (5) и приняв постоянную прибора $A = 153,8 \text{ Па/К}$, заполнить психрометрическую таблицу относительной влажности воздуха для диапазона температур $15\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1 –Таблица относительной влажности воздуха

Показания термометра, $^\circ\text{C}$	Разность показаний сухого и влажного термометров, $^\circ\text{C}$					
	0	2	4	6	8	10
15						
17						
19						
21						
23						
25						

На основании проделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое идеальный газ? Когда является правомерным использование модели идеального газа?
2. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса.
3. Дайте определение абсолютной и относительной влажности.
4. Получите зависимость давления насыщенных паров от температуры. Постройте примерный график этой зависимости.
5. Какой пар называется насыщенным?
6. Зависит ли давление насыщенного пара от его объема?
7. В чем сущность метода определения влажности с помощью гигрометра?
8. В чем сущность метода определения влажности с помощью психрометра?
9. Дайте определение точки росы.
10. Чем роса отличается от тумана?

2.2.19. Лабораторная работа № 14 «ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВОДЫ ОТ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ»

Элементы теории

Общие сведения. Жидкость может кипеть только в том случае, если внутри нее имеются газовые пузырьки, которые играют роль центров возникновения пара.

Жидкость испаряется внутрь газового пузырька. При увеличении температуры до некоторого значения объем пузырька становится таким, что нарушается силовое равновесие и пузырек всплывает, оставляя на стенке зародыш нового пузырька. Остаточный пузырек не находится в равновесии, так как внутреннее давление в нем превышает внешнее, поэтому он быстро раздувается и всплывает. Жидкость закипает. Если жидкость кипит при постоянном внешнем давлении, то ее температура остается неизменной в течение всего процесса кипения.

Кипения жидкости можно добиться как путем изменения внешнего давления при неизменной температуре, так и путем нагревания жидкости при неизменном давлении.

В работе используется первый метод.

Задание: изучить зависимость температуры кипения воды от внешнего давления, экспериментально определить теплоту парообразования воды.

Оборудование и принадлежности: установка для проведения измерений.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка состоит из трех блоков: устройства для получения вакуума, подогреваемой кюветы, наполовину заполненной водой, и измерительно - регулирующего устройства. Вакуум создается водоструйным насосом 2, внутри которого струя воды, имеющая высокую скорость и низкое статическое давление, увлекает откачиваемый воздух и интенсивно смешивается с ним. Производительность такого насоса возрастает с повышением давления воды на его входе. Поэтому вода поступает от центробежного насоса 1 и циркулирует в установке по замкнутому циклу. Предельное теоретически достижимое остаточное давление воздуха практически равно давлению насыщенных паров воды при данной температуре.

Кювета 3 наполовину заполнена водой. Она соединяется с вакуумным насосом посредством гибкого шланга и вакуумного крана 4. Вода подогревается инфракрасным нагревателем, встроенным в основание установки. Температура измеряется платиновым термосопротивлением, помещенным в изогнутый тонкостенный кожух из нержавеющей стали. Давление паров воды в кювете измеряется с помощью датчика давления. Данные о текущих значениях температуры и давления выводятся на дисплей измерителя – регулятора 5, управляющего работой инфракрасного нагревателя по заданной программе.

Теория метода. Попытаемся теоретически определить зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Используем для этого два способа.

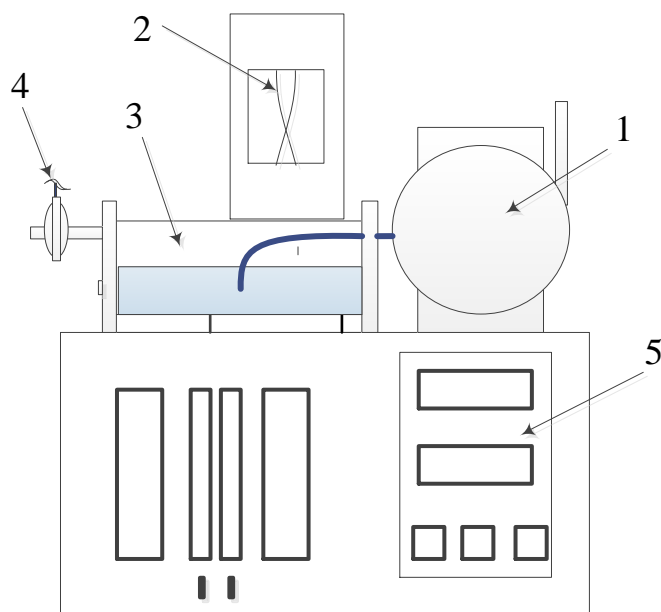


Рисунок 1– Внешний вид и назначение органов управления

Способ первый

Воспользуемся законом распределения молекул пара по энергиям. Концентрация молекул N , обладающих при равновесии потенциальной энергией E_p , определяется равенством:

$$N = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad (1)$$

где n_0 – плотность молекул, обладающих нулевой (по отношению к энергии E_p) энергией, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана. Это уравнение можно применить к интересующему нас случаю равновесия жидкости с соприкасающимся с ней насыщенным паром²⁵. Молекулы, покидающие жидкость при испарении, совершают работу против сил притяжения со стороны других молекул, и их энергия изменяется по сравнению с первоначальной на величину совершенной работы. Средняя энергия молекулы, вылетевшей из жидкости, отличается от энергии молекулы внутри жидкости на величину L/N_A , где L – молярная теплота испарения жидкости, а N_A – число Авогадро.

Молярная теплота испарения – это количество тепла, которое необходимо подвести к жидкости, чтобы испарить ее один моль без изменения температуры (изотермически) при внешнем давлении, равном упругости ее насыщенных паров.

Величина L/N_A (за вычетом работы против внешнего давления) и есть энергия E_p , входящая в формулу (1). Поэтому плотность молекул пара n_n определяется равенством:

$$n_n = n_{жс} \cdot e^{-\frac{L}{N_A k T}},$$

где $n_{жс}$ – плотность молекул жидкости, потенциальную энергию которых принимаем равной нулю.

Согласно формуле кинетической теории газов, плотность молекул идеального газа связана с его давлением равенством

$$n_n = \frac{p}{kT}.$$

Объединяя два последних выражения, получим:

$$p = n_{жс} \cdot k T e^{-\frac{L}{N_A k T}} \quad (2)$$

Может возникнуть вопрос о правомерности использования модели идеального газа для описания поведения пара. Более подходящим было бы здесь уравнение состояния Ван-дер-Ваальса²⁶:

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

²⁵ *Насыщенным* называется пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.

²⁶ Здесь используется молярный объем вещества. Молярным объемом вещества называется объем одного моля вещества при данных температурах и давлении.

Однако, как показывают расчеты, пренебрежение членом a/V^2 для водяного пара при атмосферном давлении вносит погрешность $< 3\%$ (при меньшем давлении – еще меньше), а пренебрежение b – погрешность $< 0,5\%$.

Таким образом, уравнение (2) определяет температурную зависимость упругости насыщенного пара с достаточно высокой точностью. При строгом рассмотрении уравнения (2) необходимо учитывать, что входящие в него величины L и $n_{ж}$ сами зависят от температуры.

Для практического использования уравнение (2) удобнее переписать в виде:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \ln T + \ln(k \cdot n_{ж})$$

или

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \ln T + C,$$

где $C = \ln(k n_{ж})$ – константа, характерная для данной жидкости. Так как $\ln T$ есть медленно изменяющаяся функция температуры, то в первом приближении ее можно считать постоянной величиной и включить в константу C . Тогда окончательно уравнение примет вид

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C. \quad (3)$$

Способ второй

Рассмотрим изотермические фазовые переходы вода – пар при температурах T и $T+dT$ на диаграмме pV , приведенной на рисунке 2. На участке 1-2 моль воды с удельным объемом V_2 полностью переходит в пар с удельным объемом V_1 при давлении p . При этом выделяется некоторое количество тепла Q , равное удельной молярной теплоте парообразования L . Если в состоянии 2 увеличить температуру на dT , то соответственно увеличится и давление на dp . Этот переход совершится вдоль кривой 3-2. При этом изменением удельного объема V_2 можно пренебречь. Если подводить теплоту к системе, то будет происходить обратный процесс перехода системы из однофазного состояния 3 через двухфазное состояние в однофазное состояние 4. И, наконец, при бесконечно малом изменении температуры вернемся в исходное состояние. Система, таким образом, совершила циклический процесс, который можно считать циклом Карно, поскольку участки 2-3 и 4-1 являются бесконечно

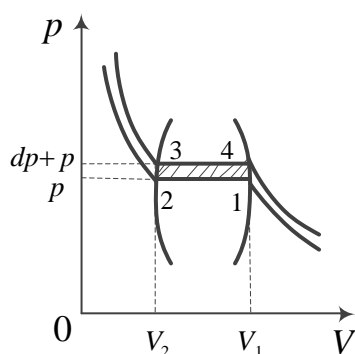


Рисунок 2 – К выводу уравнения Клапейрона-Клаузиуса

малыми, так что теплопередачей на них можно пренебречь. Кроме того, участки 3-4 и 1-2 являются изотермами. Величина работы за один цикл численно равна площади фигуры 1-2-3-4. Так как цикл является бесконечно узким, то эта площадь равна $\Delta V dp = (V_1 - V_2) dp$. На участке 3-4 система получает количество теплоты Q , равное теплоте парообразования L . Тогда по теореме Карно:

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\delta A}{Q} = \frac{dp(V_1 - V_2)}{Q}$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{V_1 - V_2}$$

Полученное соотношение называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*. Оно описывает фазовые переходы первого рода²⁷.

Для воды $V_2 = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, а для водяного пара $V_1 = 3,1 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}$, так что $V_2 \ll V_1$. Кроме того, из уравнения состояния идеального газа, которое может быть применено в данном случае (это было обосновано выше) следует:

$$V_1 = RT/p.$$

Тогда после интегрирования вновь приходим к уравнению (3).

Порядок выполнения задания

1. Переведите флажок крана, придерживая рукой его корпус, в положение «STOP – ОТКАЧКА». Включите переключатель «сеть» на передней панели прибора.

2. Включите переключатель «нагрев, 1 степень». Выждите, пока показания температуры на табло электронного измерителя – регулятора перестанут изменяться, и красная лампочка подсветки переключателя «нагрев, 1 степень» погаснет. Это означает, что инфракрасный нагреватель отключился после достижения заданной температуры воды в кювете.

3. Включите водяной центробежный насос выключателем «насос», переведите флажок вакуумного крана на 900 по часовой стрелке, в положение «ОТКАЧКА», тем самым соединив откачиваемый объем с вакуумным водоструйным насосом. Начнется откачка воздуха из объема кюветы. (*Достаточно откачать до давления 0,05 атм.*).

4. Дождитесь закипания воды, переведите флажок крана в первоначальное положение (положение «STOP – ОТКАЧКА»). Выключите насос. Снимите показания температуры и давления на табло измерителя – регулятора. Включите переключатель «нагрев, 2 степень». Одновременно снимая показания температуры и давления и записывая их в таблицу, продолжите нагрев до температуры 60 °С. Выключите нагреватель.

Примечание: можно воспользоваться компьютером и внести данные в его память с тем, чтобы впоследствии обработать их с помощью программы

²⁷ Фазовым превращением первого рода называется процесс, при котором скачком изменяется плотность, внутренняя энергия, энтропия тела. При этом выделяется или поглощается тепло, называемое теплотой фазового перехода.

ORIGIN. В этом случае произвести действия, как указано в пункте запись результатов в память компьютера.

5. По ходу охлаждения воды в кювете (начиная с 60 °С и заканчивая 30 °С) снимите показания датчиков давления и температуры. Эти данные также занесите в таблицу.

6. Переведите флажок крана, придерживая рукой его корпус, в положение «НАПУСК ВОЗДУХА».

7. По данным таблицы постройте график зависимости $\ln p(1/T)$, убедитесь в его линейности, по наклону графика определите L – теплоту парообразования воды. Методом наименьших квадратов оценить полную относительную погрешность L .

На основании сделанных измерений, расчетов и табличных данных сделать выводы.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В ПАМЯТЬ КОМПЬЮТЕРА

1. Работа программы начинается с настройки используемых портов и создания файла для записи принимаемых данных. После запуска программы (два щелчка на иконку «Фаз.Пер.» на рабочем столе) на экране появляется диалог начальных установок. Он позволяет выбрать используемые порты (путем установки/снятия флажков «Использовать этот порт»), скорость обмена данными с каждым из выбранных портов, а также выбрать файл для записи данных. В нашей установке используется порт COM1, скорость обмена 1200 бит/с. Задайте имя файла для записи данных DATA.DAT на рабочем столе.

Нажмите кнопку «Принять». В случае появления окна с информацией о том, что такой файл уже существует, нажмите кнопку «Перезаписать».

2. На экране появится главное окно программы. Оно содержит меню и панель инструментов. Используются следующие пункты меню:

«Файл» – содержит команду завершения сеанса работы программы.

«Прибор» – позволяет добавить прибор для считывания значений.

«Архив» – вызывает диалог для работы с архивами данных.

Нажмите «Прибор – Добавить...». Затем подтвердите свой выбор порта нажатием кнопки «Добавить» в появившемся окне.

3. Теперь к компьютеру подключается устройство (измеритель-регулятор установки), открывается его окно состояния, которое отображает принимаемые данные и позволяет управлять опросом и формой представления информации. Окно устройства предоставляет следующие функции:

Управление интервалом опроса. Для установки нового интервала необходимо ввести его в поле «Интервал опроса», и нажать на кнопку «Установить», находящуюся справа от поля ввода. *Необходимо установить интервал, равный 1 с.*

Управление записью информации в файл. Разрешение/запрещение записи получаемой информации в заданный файл DATA.DAT осуществляется путем установки/снятия флажка «Записывать информацию в файл». *Необходимо разрешить запись информации.*

Управление формой представления принимаемой информации. Можно просматривать информацию в виде таблицы или графика. Смена формы представления осуществляется группой переключателей «Представление информации». *Рекомендуется задать просмотр информации в виде таблицы.*

Считываемые данные последовательно появляются в виде таблицы: в столбце T_1 – температура (в $^{\circ}\text{C}$), в столбце T_2 – давление (в *атм.*). Новые значения добавляются сверху окна.

4. По завершении определенного этапа эксперимента можно прервать процесс считывания информации с датчиков давления и температуры нажатием на «Файл – Выход». Теперь все данные об изменениях давления и температуры сохранены в заданном вами файле данных.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ «ORIGIN»

1. Указатель мыши наведите на ярлык программы «Origin», расположенный на рабочем столе. Двойной щелчок левой клавиши приведет к загрузке программы и появлению ее интерфейса на экране монитора.

2. Нажмите кнопку «File» в главном меню, затем «IMPORT» и «ASCII» во всплывающих подменю. Выберите файл, в который вносились данные измерений (в нашем случае был выбран файл «DATA.DAT», расположенный на рабочем столе компьютера). Появится таблица, столбцы которой содержат как служебную информацию прибора (тип прибора, кодовые номера датчиков, время считывания), так и столбцы $I(Y)$ и $J(Y)$, в которые занесены значения температуры (в $^{\circ}\text{C}$) и давления (в *атм.*), соответственно.

3. После того, как таблица заполнена, следует нажать команду «Plot» в строке главного меню и затем в открывшемся подменю выбрать одну из трех команд: «Line», «Scatter», или «Line+Symbol». В соответствии с этим, график будет построен либо в виде сплошной линии, либо в виде отдельных точек, либо в виде точек, соединенных линией.

4. Откроется окно «Select Columns for Plotting». Здесь следует выбрать соответствие между именами столбцов таблицы и ординатами, и абсциссами точек графика. Так, последовательное нажатие на « $I(Y)$ » и знак соответствия « $\leftarrow X$ » приведет к тому, что данные из столбца $I(Y)$ будут соответствовать абсциссам точек графика. Аналогичным образом (последовательным нажатием на « $J(Y)$ » и знак соответствия « $\leftarrow Y$ ») задается соответствие данных из столбца $J(Y)$ ординатам точек графика. После нажатия на клавишу «Ок» в новом окне появится график $P(t)$, где по оси ординат отложено давление паров воды, а по оси абсцисс – температура.

4. Для того, чтобы построить график $\ln p(1/T)$ и убедиться в его линейности, необходимо выполнить следующее:

А) перейти от температуры t в $^{\circ}\text{C}$ к выражению $1/T$ в K^{-1} . Для этого установите указатель мыши на верхнюю строчку столбца, в котором содержатся данные о температуре, нажмите правую клавишу мыши. В появившемся подменю выберите «Set Column Values». Затем в появившемся окне наберите

выражение, в соответствии с которым будут заменяться строчки выделенного столбца. Очевидно, это $1/(col(I)+273)$. Затем нажмите кнопку «Ok». Постройте график $p(1/T)$ в соответствии с пунктом 3.

Б) далее необходимо перейти к логарифмической шкале по оси ординат. Для этого щелкните два раза по оцифровке шкалы ординат графика, в появившемся окне выберите закладку «SCALE», пункт «TYPE», «ln», затем клавишу «ПРИМЕНИТЬ».

Контрольные вопросы

1. Какими способами можно добиться кипения жидкости?
2. Какой пар называется насыщенным?
3. Начертите график зависимости температуры жидкости от времени нагрева при неизменном давлении и поясните его смысл.
4. Начертите график зависимости температуры кипения жидкости от внешнего давления и поясните его смысл.
5. Дайте определение скрытой удельной теплоте парообразования и конденсации жидкости.
6. Каким уравнением описываются фазовые переходы первого рода?
7. Приведите примеры фазовых переходов первого рода.
8. Сделайте вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса.
9. Почему при выводе уравнения Клапейрона-Клаузиуса используется цикл Карно?
10. Выведите зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления двумя способами.

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Таблица 1 – Плотность воды при различных температурах ($\rho \cdot 10^{-2}$, кг/м³)

Десятки градусов	Единицы градусов									
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
10	9,997	9,996	9,995	9,994	9,993	9,991	9,990	9,988	9,986	9,984
20	9,982	9,981	9,978	9,976	9,973	9,971	9,968	9,966	9,963	9,960
30	9,957	9,954	9,951	9,947	9,944	9,941	9,937	9,933	9,930	9,927
40	9,922	9,919	9,915	9,911	9,907	9,902	9,898	9,894	9,890	9,884
50	9,881	9,876	9,872	9,867	9,862	9,857	9,852	9,848	9,843	9,838
60	9,833	9,827	9,822	9,817	9,811	9,806	9,800	9,795	9,789	9,783
70	9,778	9,772	9,767	9,761	9,754	9,749	9,742	9,737	9,731	9,725
80	9,716	9,712	9,709	9,699	9,693	9,686	9,680	9,673	9,667	9,662
90	9,654	9,646	9,643	9,633	9,626	9,619	9,616	9,605	9,593	

Таблица 2 – Некоторые физические константы

ускорение свободного падения	$g = 9,81 \text{ м/с}^2$
постоянная Авогадро	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
постоянная Больцмана	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ моль} \cdot \text{К}^{-1}$
универсальная газовая постоянная	$R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
плотность используемого масла	$\rho = 0,920 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$

Таблица 3а – Характеристики воздуха

молярная масса	$M = 29 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/моль}$
показатель адиабаты	$\gamma = 1,41$
средняя арифметическая скорость	$\langle v \rangle_{T=273\text{K}} = 446 \text{ м/с}$
универсальная газовая постоянная	$R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
средняя длина свободного пробега молекул	$\langle \ell \rangle = 7,1 \cdot 10^{-8}, \text{ м}$
эффективный диаметр	$d = 3,5 \cdot 10^{-10}, \text{ м}$
теплопроводность воздуха	$\alpha = 24,1 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$
вязкость воздуха	$\eta = 17,2 \cdot 10^{-6}, \text{ Па} \cdot \text{с}$

Таблица 3б - Характеристики воздуха

нормальные условия	
плотность	$\rho = 1,2928 \text{ г/л}$
давление	$p_0 \approx 1,0 \text{ Па}$
температура	$T_0 = 273 \text{ К}$
<i>перевод единиц измерения</i>	
1 мм рт.ст.=133,3 Н/м ²	

Таблица 4а – Вязкость воды при различных температурах (диапазон 15-30 °С)

t, °C	$\eta \cdot 10^3$, кг/м·с	t, °C	$\eta \cdot 10^3$, кг/м·с
15	1,140	23	0,936
16	1,110	24	0,915
17	1,082	25	0,895
18	1,055	26	0,877
19	1,029	27	0,859
20	1,004	28	0,841
21	0,980	29	0,823
22	0,957	30	0,801

Таблица 4б – Вязкость воды при различных температурах (диапазон 30-90 °С)

t, °С	$\eta \cdot 10^3$, кг/м·с	t, °С	$\eta \cdot 10^3$, кг/м·с
30	0,801	65	0,436
35	0,723	70	0,414
40	0,658	75	0,380
45	0,600	80	0,365
50	0,554	85	0,336
55	0,503	90	0,326
60	0,475		

Таблица 5а – Поверхностное натяжение воды при различных температурах (диапазон 15-25 °С)

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^2, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^2, \text{Н/м}$
15	7,348	24	7,213
16	7,334	25	7,197
17	7,320	26	7,182
18	7,305	27	7,166
19	7,290	28	7,150
20	7,275	29	7,135
21	7,260	30	7,118
22	7,244		
23	7,228		

Таблица 5б – Поверхностное натяжение воды при различных температурах (диапазон 30-90 °С)

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^2, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^2, \text{Н/м}$
30	7,118	70	6,448
40	6,960	80	6,267
50	6,794	90	6,082
60	6,624		

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1. Вопросы к коллоквиумам

КОЛЛОКВИУМ 1

В коллоквиум 1 включены темы: основы статистики, статистические распределения, первое начало термодинамики, второе начало термодинамики.

1. Основные положения молекулярно-кинетической теории строения вещества. Масса и размер молекул (атомов). Степени свободы молекул. Модель идеального газа.

2. Взаимодействие молекул. Агрегатные состояния вещества. Внутренняя энергия вещества. Методы описания систем многих частиц. Макроскопическое и микроскопическое состояния вещества

3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов. Средняя квадратичная скорость молекул. Средняя энергия молекул идеального газа.

4. Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости. Наиболее вероятная скорость.

5. Характерные скорости. Число молекул в различных участках распределения Максвелла.

6. Схематично изобразить на графике распределение Максвелла по абсолютному значению скорости для молекул воздуха при температурах T_1 и T_2 (для двух температур $T_1 = 273K$ и $T_2 = 300K$).

7. Обосновать изменения характерных скоростей. Границы применимости распределения Максвелла.

8. Распределение Больцмана. Экспериментальное подтверждение распределения Больцмана. Опыты Перрена. Броуновское движение.

9. Барометрическая формула. Модель атмосферы Земли. Рассеяние атмосферы планет.

10. Молекулярно-кинетическая теория газов. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы.

11. Внутренняя энергия идеального газа. Теплоемкость идеального газа. Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом.

12. Модель идеального газа. Изопрцессы в идеальном газе. Законы идеального газа, уравнение состояния идеального газа (Клапейрона–Менделеева).

13. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона. Теплоемкость при адиабатическом процессе.

14. Молярная теплоемкость при постоянном объеме (через показатель адиабаты). Молярная теплоемкость при постоянном давлении (через число степеней свободы молекул).

15. Универсальная газовая постоянная. Уравнение Майера. Показатель адиабаты.

16. Работа газа при изопроцессах. Внутренняя энергия газа. Количество теплоты. Первое начало термодинамики для изопроцессов.
17. Уравнение политропного процесса. Скорость звука в газах. Уравнение Бернулли.
18. Формулировка Клаузиуса и Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики.
19. Второе начало термодинамики. Тепловая машина. Обратимые и необратимые процессы. Циклические процессы. К.П.Д. цикла.
20. К.П.Д. цикла Карно. К.П.Д. цикла Карно для идеального газа.
21. Первая теорема Карно. Абсолютная термодинамическая шкала температур Кельвина. Эмпирические шкалы температур.
22. Равенство Клаузиуса. Энтропия. Энтропия идеального газа. Вторая теорема Карно.
23. Неравенство Клаузиуса. Изменение энтропии термодинамической системы при необратимых процессах. Закон неубывания энтропии в замкнутой системе.
24. Связь между энтропией и статистическим весом.
25. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики Среднее значение физической величины (через функцию распределения). Условие нормировки для функции распределения.
26. Критерии устойчивости термодинамических систем. Принцип Ле-Шателье – Брауна.
27. Случайные величины. Частотное определение вероятности. Плотность вероятности.
28. Вероятность макросостояния. Расчет вероятности макросостояния идеального газа. Формула вероятности макросостояния. Формула Стирлинга.
29. Рассчитать статистический вес наиболее вероятного состояния для 4-х частиц, распределенных по двум половинам сосуда.
30. Рассчитайте статистический вес наиболее вероятного состояния для 6-ти частиц, распределенных по двум половинам сосуда.
31. Рассчитайте число ударов молекул газа о поверхность стенки площади S за единицу времени.
32. На одном и том же графике схематично изобразить функцию распределения Максвелла по модулям скоростей для молекул водорода и азота. Обосновать изменения характерных скоростей. Границы применимости распределения Максвелла.
33. Какой из опытов – Штерна или Ламмерта (по экспериментальной проверке распределения Максвелла) – может предоставить более полные и точные сведения о распределении молекул по скоростям? Почему?
34. Записать первое начало термодинамики для цикла Карно (для каждого процесса и для всего цикла).
35. Оценить средний импульс, передаваемый броуновской частице молекулами среды. Характерный размер частицы – R , молекул среды – r , температура T , плотности одинаковы и равны ρ .

36. Написать функцию распределения молекул воздуха по скоростям и потенциальным энергиям в однородном поле силы тяжести (в гравитационном поле) земли.

37. Сосуд разделен на две неравные части, объемы которых относятся как $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{4}$. Найти вероятность такого состояния, когда в меньшей части сосуда находятся 2 молекулы из 6.

38. Сосуд разделен на две неравные части, объемы которых относятся как $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{4}$. Найти вероятность такого состояния, когда в меньшей части сосуда находятся 2 молекулы из 6.

39. Сосуд разделен на две неравные части, объемы которых относятся как $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{5}$. Найти вероятность такого состояния, когда в меньшей части сосуда находятся 3 молекулы из 5.

40. Сосуд разделен на две неравные части, объемы которых относятся как $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{5}$. Найти наиболее вероятное число частиц в меньшей части сосуда.

Подсчитать относительное стандартное отклонение (флуктуацию) числа частиц в этой части сосуда.

КОЛЛОКВИУМ 2

В коллоквиум 2 включены темы: реальные газы, фазовые переходы, процессы переноса, свойства жидкостей, растворов и твердых тел.

1. Реальные газы. Отклонения свойств реальных газов от идеальных. Силы межмолекулярного взаимодействия. Ионная связь. Ковалентная связь. Силы Ван-дер-Ваальса. Потенциал Ленарда – Джонса. Поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса.

2. Экспериментальные изотермы. Критическое состояние. Насыщенный пар. Свойства критического состояния вещества. Поведение двухфазной системы при изменении температуры при постоянном объеме.

3. Уравнение газа Ван-дер-Ваальса. На одном и том же графике в параметрах приведенных давления и объема (p_{np} , V_{np}) схематично изобразить реальные изотермы для газов Ван-дер-Ваальса (азота N_2 и углекислого газа CO_2).

4. Приведенное уравнение состояния. Закон соответственных состояний. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

5. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Зависимость давления насыщенных паров от температуры. Фазовая диаграмма жидкость-пар.

6. Эффект Джоуля – Томсона. Эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса.

7. Фазовые переходы первого и второго рода. Кристаллизация и плавление. Сублимация. Фазовые диаграммы.

8. Фазовые переходы из жидкого состояния в газообразное – испарение, кипение. Особенности процессов. Фазовая диаграмма жидкость-пар. Экспериментальные изотермы.
9. Поверхностное натяжение. Собственная форма поверхности жидкости. Условия равновесия на границе двух жидкостей и на границе жидкость – твердое тело.
10. Свойства поверхности жидкости. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
11. Свойства и структура жидкостей. Парная функция распределения. Теплоёмкость жидкостей.
12. Явления смачивания и несмачивания. Условия равновесия на границе жидкость – газ, двух жидкостей и на границе жидкость – твердое тело. Флотационный процесс.
13. Давление под искривленной поверхностью жидкости. Капиллярные явления. Поверхностно-активные вещества.
14. Условия динамического равновесия на границе двух жидкостей, на границе жидкость – твердое тело, на границе жидкость – пар. Поверхностно-активные вещества
15. Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости. Кипение. Перегретая жидкость. Пузырьковая камера. Переохлажденный пар. Камера Вильсона.
16. Диаграмма состояния раствора. Кипение жидких растворов. Диаграмма состояния бинарных смесей. Диффузия в бинарном газе.
17. Основные качественные сведения о сплавах, твердых растворах и полимерах. Аномальные вещества. Полиморфизм. Жидкие кристаллы.
18. Твердые тела. Симметрия твердых тел. Точечные группы симметрии. Зеркальные изомеры. Кристаллические решетки. Примитивная решетка. Элементы симметрии решетки. Обозначения атомных плоскостей и направлений.
19. Тепловое расширение твёрдых тел. Теплоёмкость твёрдых тел. Реальные кристаллы. Типы дефектов твердого тела: точечные дефекты, дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях.
20. Теория теплоемкости твердых тел. Формула Дюлонга – Пти. Недостатки классической теории теплоемкости.
21. Ближний и дальний порядок в расположении атомов. Аморфные и кристаллические тела. Кристаллические структуры различных типов. Механизм теплопроводности кристаллов.
22. Механические свойства твердых тел. Механическое напряжение при деформациях. Диаграмма растяжений. Запас прочности.
23. Фазовые переходы. Фазовые переходы первого и второго рода. Кристаллизация и плавление. Сублимация. Фазовые диаграммы.
24. Кинематические характеристики молекулярного движения. Поперечное сечение. Средняя длина свободного пробега молекул. Частота

столкновений. Экспериментальное определение длины свободного пробега молекул.

25. Явления в сосудах, сообщающихся через пористую перегородку. Принцип осмоса.

26. Процессы переноса: общая характеристика. Диффузия. Закон Фика. Основные особенности явлений переноса в газах, твердых телах и жидкостях.

27. Процессы переноса: общая характеристика. Внутреннее трение (вязкость) Законы Ньютона. Основные особенности явлений переноса в газах и жидкостях.

28. Процессы переноса: общая характеристика. Теплопроводность. Закон Фурье. Основные особенности явлений переноса в газах, твердых телах и жидкостях.

29. Найти уравнение процесса в переменных V , T , если молярная теплоемкость идеального газа изменяется по закону $c_v = c_{v,V} + \alpha T^2$, где α – положительная постоянная.

30. Понятие о состоянии системы, термодинамическом процессе и термодинамическом равновесии. Понятие температуры

31. Что является термометрическим телом и термометрической величиной в металлическом термометре сопротивления, в полупроводниковом термометре сопротивления? Каковы преимущества таких термометров перед другими?

32. Теплоемкость идеального газа. Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом.

33. Термические и тепловые свойства тел. Теплоемкость изотропных и однородных тел.

34. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме (через число степеней свободы молекул). Уравнение Майера.

35. Молярная теплоемкость при постоянном давлении (через число степеней свободы молекул). Уравнение Майера.

36. Уравнение Майера. Универсальная газовая постоянная. Показатель адиабаты.

37. Пары и «постоянные газы». Сжижение газов. Особенности ближнего порядка в жидкости. Критическое состояние вещества (параметры состояния $T_{кр}$, $p_{кр}$). Тройная точка (параметры состояния $T_{тр}$, $p_{тр}$). Диаграмма состояний вещества.

38. Насыщенный и ненасыщенный пар. Абсолютная и относительная влажность. Точка росы. Определение относительной влажности.

39. Жидкие растворы. Растворимость. Теплота растворения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри. Зависимость растворимости от температуры. Диаграмма состояния раствора.

На одном и том же графике схематично изобразить изотерму Ван-дер-Ваальса и реальную изотерму газа.

3.2. Вопросы к экзамену

1. Основные экспериментальные факты, свидетельствующие о дискретном строении вещества. Масса и размер молекул (атомов). Основные положения молекулярно-кинетической теории строения вещества.
2. Модель материального тела. Атомы и молекулы. Степени свободы молекул. Модель идеального газа.
3. Энергия молекул. Взаимодействие молекул. Методы описания систем многих частиц. Агрегатные состояния вещества.
4. Методы описания систем многих частиц. Агрегатные состояния вещества. Модель идеального газа.
5. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики. Случайные величины. Частотное определение вероятности. Плотность вероятности.
6. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики. Теорема о среднем по ансамблю и среднем по времени. Эргодическая гипотеза. Формулы элементарной комбинаторики.
7. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики. Сложения взаимоисключающих событий. Нормировка вероятностей. Теорема сложения вероятностей в общем случае.
8. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики. Условная вероятность. Теорема умножения. Среднее значение дискретной и непрерывной случайных величин. Дисперсия.
9. Макроскопическое и микроскопическое состояния вещества. Микроскопическое состояние. Макроскопическое состояние. Равновесное состояние.
10. Статистический ансамбль систем. Микроканонический ансамбль. Различие микросостояний. Постулат равновероятности микросостояний. Среднее по ансамблю и среднее по времени. Эргодическая гипотеза.
11. Вероятность макросостояния. Расчет вероятности макросостояния идеального газа. Формула вероятности макросостояния. Формула Стирлинга.
12. Биномиальное распределение. Распределения Пуассона и Гаусса. Флуктуации.
13. Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости. Характерные скорости. Приведенное распределение Максвелла. Число молекул в различных участках распределения Максвелла.
14. Скоростное пространство. Распределение Максвелла по скоростям молекул. Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла по компонентам скорости.
15. Границы применимости распределения Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Молекулярно-кинетическая теория газов.
16. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Число ударов молекул о стенку.
17. Основное уравнение кинетической теории газов.

18. Закон Больцмана. Распределение Больцмана. Распределение Максвелла - Больцмана.
19. Экспериментальное подтверждение распределения Больцмана. Опыты Перрена.
20. Барометрическая формула. Модель атмосферы Земли. Рассеяние атмосферы планет.
21. Броуновское движение. Вращательное броуновское движение. Опыт Каплера. Опыты Перрена. Флуктуации.
22. Понятие о состоянии системы, термодинамическом процессе и термодинамическом равновесии. Понятие температуры.
23. Температура. Температурные точки. Эмпирические шкалы температур. Идеально-газовая шкала температур. Шкала Кельвина. Виды термометров. Международная практическая шкала температур.
24. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия тел. Калорическое и термическое уравнение состояния.
25. Внутренняя энергия тел. Количество теплоты. Работа. Первое начало термодинамики. Равновесные и неравновесные процессы. Обратимые и необратимые процессы. Релаксация.
26. Термические и тепловые свойства тел. Теплоемкость изотропных и однородных тел.
27. Внутренняя энергия идеального газа. Теплоемкость идеального газа. Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом. Элементы квантовой теории теплоемкостей.
28. Модель идеального газа. Изопрцессы в идеальном газе. Законы идеального газа, уравнение состояния идеального газа (Менделеева – Клапейрона).
29. Молярная теплоемкость при постоянном объеме (через показатель адиабаты). Уравнения Майера.
30. Молярная теплоемкость при постоянном давлении (через число степеней свободы молекул). Уравнения Майера.
31. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона. Теплоемкость при адиабатическом процессе.
32. Универсальная газовая постоянная. Уравнения Майера. Показатель адиабаты.
33. Уравнение политропного процесса. Работа при изопрцессах. Скорость звука в газах. Уравнение Бернулли.
34. Второе начало термодинамики. Тепловая машина. Обратимые и необратимые процессы. Циклические процессы. К.П.Д. цикла. Холодильная машина и нагреватель.
35. Цикл Карно. К.П.Д. цикла Карно для идеального газа. Первая теорема Карно.
36. Формулировка Клаузиуса и Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики. Доказательство эквивалентности этих формулировок.

37. Первая теорема Карно. Абсолютная термодинамическая шкала температур.
38. Равенство Клаузиуса. Энтропия. Энтропия идеального газа. Вторая теорема Карно.
39. Неравенство Клаузиуса. Изменение энтропии при необратимых процессах. Закон неубывания энтропии в замкнутой системе.
40. Роль энтропии в производстве работы. Статистический характер второго начала термодинамики
41. Критерии устойчивости термодинамических систем. Принцип Ле-Шателье – Брауна.
42. Реальные газы. Силы межмолекулярного взаимодействия. Ионная связь. Ковалентная связь. Силы Ван-дер-Ваальса. Потенциал Ленарда – Джонса. Переход из газообразного состояния в жидкое.
43. Пары и «постоянные газа». Сжижение газов. Особенности ближнего порядка в жидкости. Критическое состояние вещества (параметры состояния $T_{кр}$, $p_{кр}$). Тройная точка (параметры состояния $T_{тр}$, $p_{тр}$).
44. Экспериментальные изотермы. Критическое состояние. Насыщенный пар. Свойства критического состояния вещества. Поведение двухфазной системы при изменении температуры при постоянном объеме.
45. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Зависимость давления насыщенных паров от температуры. Фазовая диаграмма жидкость-пар.
46. Отклонения свойств реальных газов от идеальных. Вириальное уравнение состояния.
47. Уравнение газа Ван-дер-Ваальса. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Правило Максвелла. Метастабильные состояния.
48. Приведенное уравнение состояния. Закон соответственных состояний. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.
49. Эффект Джоуля – Томсона. Эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса. Сжижение газов. Свойства веществ при температуре близкой к абсолютному нулю (0 K). Третье начало термодинамики – теорема Нернста.
50. Фазовые переходы первого и второго рода. Кристаллизация и плавление. Сублимация. Фазовые диаграммы. Аномальные вещества. Полиморфизм. Жидкие кристаллы.
51. Фазовые переходы перехода из жидкого состояния в газообразное – испарение, кипение. Особенности процессов. Фазовая диаграмма жидкость-пар. Экспериментальные изотермы.
52. Свойства и структура жидкостей. Парная функция распределения. Теплоёмкость жидкостей.
53. Свойства поверхности жидкости. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
54. Поверхностное натяжение. Собственная форма поверхности жидкости. Условия равновесия на границе двух жидкостей и на границе жидкость – твердое тело.

55. Явления смачивания и несмачивания. Условия равновесия на границе жидкость – газ и на границе жидкость – твердое тело. Флотационный процесс.
56. Давление под искривленной поверхностью жидкости. Капиллярные явления.
57. Поверхностно-активные вещества. Условия динамического равновесия на границе двух жидкостей, на границе жидкость – твердое тело, на границе жидкость – пар.
58. Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости. Кипение. Перегретая жидкость. Пузырьковая камера. Переохлажденный пар. Камера Вильсона.
59. Жидкие растворы. Растворимость. Теплота растворения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри. Зависимость растворимости от температуры. Диаграмма состояния раствора.
60. Кипение жидких растворов. Диаграмма состояния бинарных смесей.
61. Диффузия в бинарном газе. Осмотическое давление. Физические явления в разреженных газах. Основные качественные сведения о сплавах, твердых растворах и полимерах
62. Твердые тела. Симметрия твердых тел. Точечные группы симметрии. Зеркальные изомеры. Кристаллические решетки. Примитивная решетка. Неоднозначность выбора базиса примитивной решетки. Элементы симметрии решетки. Обозначения атомных плоскостей и направлений.
63. Тепловое расширение твёрдых тел. Теплоёмкость твёрдых тел. Реальные кристаллы. Типы дефектов твердого тела: точечные дефекты, дислокации. Физические процессы в кристаллах при деформациях.
64. Тепловые колебания атомов в кристаллах, понятие о фононах. Теория теплоемкости твердых тел. Формула Дюлонга – Пти, Недостатки классической теории теплоемкости. Понятие о теории Эйнштейна – Дебая.
65. Ближний и дальний порядок в расположении атомов. Аморфные и кристаллические тела. Кристаллические структуры различных типов. Механизм теплопроводности кристаллов.
66. Механические свойства твердых тел. Механическое напряжение при деформациях. Диаграмма растяжений. Запас прочности.
67. Фазовые переходы. Фазовые переходы первого и второго рода. Кристаллизация и плавление. Сублимация. Фазовые диаграммы. Аномальные вещества. Полиморфизм. Жидкие кристаллы.
68. Кинематические характеристики молекулярного движения. Поперечное сечение. Средняя длина свободного пробега молекул. Частота столкновений. Экспериментальное определение длины свободного пробега молекул.
69. Процессы переноса: диффузия, внутреннее трение и теплопроводность. Основные законы процессов (Фика, Ньютона, Фурье). Основные особенности явлений переноса в твердых телах и жидкостях.

70. Теплопередача, диффузия и трение. Взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела. Явления в сосудах, сообщающихся через пористую перегородку. Основные особенности явлений переноса в твердых телах и жидкостях.

3.3. Примеры заданий для управляемой самостоятельной работы студентов

ЗАДАНИЯ НА УРОВНЕ УЗНАВАНИЯ

1. Уравнение состояния идеального газа имеет вид				
1. $pV = \nu RT$	2. $c_p - c_v = R$	3. $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	4. $\delta Q = \delta A + dU$	5. $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

2. Адиабатический процесс происходит				
1. при $T = const$, T – температура газа	2. при $P = const$, P – давление газа	3. при $V = const$, V – объем газа	4. при $n = const$, n – концентрация частиц газа	5. при $Q = 0$, Q – количество теплоты

3. Количество степеней свободы (i) для жёсткой двухатомной молекулы равно				
1. $i = 4$	2. $i = 3$	3. $i = 5$	4. $i = 6$	5. $i = 2$

4. К процессам переноса относятся				
1. диффузия, кипение, растворение	2. конвекция, вязкость	3. вязкость, испарение, плавление	4. конвекция, диффузия, теплопроводность,	5. вязкость, конденсация, сублимация

5. Цикл Карно состоит из				
1. двух изотерм и двух адиабат	2. двух изохор и двух изобар	3. двух изотерм и двух изохор	4. двух адиабат и двух изобар	5. двух изотерм и двух изобар

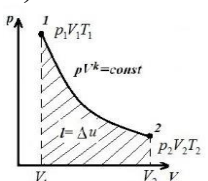
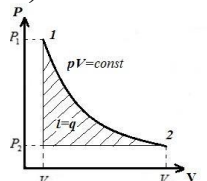
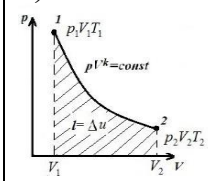
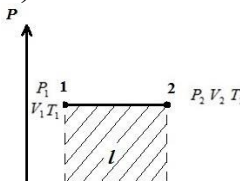
6. Процесс изменения параметров некоторого постоянного количества идеального газа, проходящий при постоянном объеме				
1. адиабатный	2. изохорный	3. изобарный	4. изотермический	5. политропный

7. Согласно неравенству Клаузиуса приведенное количество теплоты, которое получено системой при любом циклическом процессе, определяется выражением				
1. $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$	2. $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$	3. $Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} c dT$	4. $\oint \delta Q = 0$	5. $\delta Q = \delta A + dU$

8. Установите соответствие между основными понятиями				
1. наиболее вероятная скорость молекул газа	2. средняя скорость молекул газа	3. средняя квадратичная скорость молекул газа	4. распределение Больцмана	5. средняя энергия поступательного движения молекул
а) $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$	б) $\langle v_{\text{ср}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$	в) $n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$	г) $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$	д) $v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$

9. Установите соответствие между основными законами и формулами				
1. закон Фурье	2. закон Фика	3. закон Ньютона	4. барометрическая формула	5. формула Лапласа
а) $p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$	б) $p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$	в) $I_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$	г) $I_{mv} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}$	д) $I_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}$

10. Установите соответствие между физическими величинами и единицами их измерения в СИ				
1. термодинамическая температура T	2. давление p	3. объем V	4. Количество теплоты Q	5. Энтропия S
а) 1 м ³	б) 1 Дж	в) 1 Дж/(моль·К)	г) 1 К	д) 1 Па

11. Установите соответствие между физическими процессами и уравнением состояния идеального газа				
1. $pV^n = const$, где $n = 0$	2. $pV^n = const$, где $n = \frac{c_v - c_{v,p}}{c_v - c_{v,v}}$	3. $pV^n = const$, где $n = \gamma$	4. $pV^n = const$, где $n = \infty$	5. $pV^n = const$, где $n = 1$
а) 	б) 	в) 	г) 	д) 

ЗАДАНИЯ НА УРОВНЕ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ

1. Сформулируйте свойства физической модели – классический идеальный газ на основе молекулярно-кинетических представлений.

Ответ. Наиболее простой моделью системы многих частиц является модель классического идеального газа, которая определена как совокупность точечных конечной массы m_0 частиц (т.е. размеры которых пренебрежимо малы по сравнению со средним расстоянием между ними). Силы притяжения между молекулами отсутствуют, силы отталкивания возникают только при соударениях, соударения частиц между собой и со стенками сосуда происходят по закону абсолютно упругого удара. Давление газа на стенку сосуда равно полному импульсу, передаваемому при столкновении частиц с участком стенки единичной площади в единицу времени, внутренняя энергия газа представляет сумму кинетических энергий теплового хаотического движения всех частиц. Распределение Больцмана – равновесное распределение частиц классического идеального газа по состояниям справедливо в любом потенциальном поле сил.

2. Какие существенные изменения необходимо ввести в уравнение Клапейрона при учете собственного размера молекул и сил межмолекулярного взаимодействия?

Ответ. В уравнении состояния идеального газа – уравнении Клапейрона не учтено существование между частицами газа сил межмолекулярного взаимодействия (сил притяжения и сил отталкивания). Если дополнительно учесть конечный объем молекул и дополнительное давление в сосуде, которое объясняется учетом сил межмолекулярного притяжения, то уравнение Клапейрона за счет введения поправок а и b (постоянных Ван-дер-Ваальса, значения которых зависят от химической природы газа) для одного моля газа примет вид уравнения Ван-дер-Ваальса. $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$.

3. Чем обусловлено наличие максимума на кривой, характеризующей распределения Максвелла? Как изменяется распределение Максвелла с ростом температуры?

Ответ. Распределение Максвелла характеризует распределение молекул идеального газа по абсолютному значению скорости в состоянии равновесия вне поля потенциальных сил. Эта функция распределения

$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv$ определяет относительное число частиц с абсолютным значением скоростей в интервале $[v, v + dv]$ при всех возможных направлениях их движения.

Функция является непрерывной и положительно определенной на интервале $[0, \infty]$. Площадь под кривой на отрезке $[v, v + dv]$ равна относительному количеству молекул, имеющих абсолютные скорости в заданном интервале. Функция распределения имеет максимум при значении наиболее вероятной скорости

$v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$, так как вероятность обнаружить частицы в интервале dv вблизи v_g больше, чем вблизи любого другого значения скорости. Скорости молекул с повышением температуры увеличиваются пропорционально \sqrt{T} . Характерные скорости молекул: средняя квадратичная скорость $\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$, средняя скорость

молекул газа $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$.

4. Как величина внутренней энергии (изменения внутренней энергии) может быть сформулирована на молекулярном уровне.

Ответ. Внутренняя энергия веществ обусловлена всевозможными движениями частиц вещества и их взаимодействиями между собой, а также движением и взаимодействием атомов в молекулах, структурных частей (ядра и электронов) внутри атомов.

Например, для идеального газа, согласно теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, можно утверждать, что молекула, которая имеет i степеней свободы, характеризуется средней кинетической энергией $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$ (потенциальной энергией взаимодействия пренебрегают).

Так как один моль любого газа содержит N_A – число Авогадро частиц, то внутренняя энергия одного моля газа равна $U = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A \frac{i}{2} kT$.

Бесконечно малое изменение внутренней энергии dU (при увеличении $dU > 0$, при уменьшении $dU < 0$) является полным дифференциалом, т.е. не зависит от способа изменения, а зависит только от начального и конечного состояний газа. следовательно, внутренняя энергия U является функцией состояния.

5. Поясните физический смысл следующего утверждения: «термодинамическая система может получить (или отдавать) энергию путем изменения некоторых макроскопических параметров».

Ответ. Работа, которую совершает газ при расширении ($A > 0$), работа, которую совершают внешние силы над газом ($A < 0$), сопровождается изменением внутренней энергии газа путем изменения его макроскопических параметров. Элементарная работа δA не является полным дифференциалом, так как ее величина существенно зависит от условий процесса. Так, для

изохорного процесса $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$, для изобарного $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$, для

изотермического $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, для адиабатического процесса

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{1}{(\gamma - 1)} \nu R (T_1 - T_2).$$

6. Любой термодинамический процесс должен удовлетворять первому началу термодинамики. Поясните принципиальное отличие первого начала термодинамики от закона сохранения энергии в механике.

Ответ. Первое начало термодинамики как закон сохранения может быть записан в виде $\delta Q = \delta A + dU$ (с учетом условия знаков величин). Отличие от закона сохранения в механике является наличие величины δQ – элементарного количества теплоты, которая в процессе теплообмена с окружающей средой получена термодинамической системой ($\delta Q > 0$) или отдана ($\delta Q < 0$).

Для характеристики процесса теплообмена введена физическая величина теплоемкость $C = \frac{\delta Q}{dT}$, которая зависит от характера процесса, может изменяться от бесконечно отрицательных до бесконечно положительных значений. Например, для идеального газа введены молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно $c_{v,v} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = \frac{i}{2} R$,

$c_{v,p} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \frac{i+2}{2} R$. Для этих величин выполняется уравнение Майера

$c_{v,v} + c_{v,p} = R$. Теплоемкость идеального газа при адиабатическом процессе

$C = \frac{\delta Q}{dT} = 0$, при изотермическом процессе $C = \frac{\delta Q}{dT} = \pm \infty$.

7. Поясните физический смысл неравенства (равенства) Клаузиуса.

Ответ. Равновесным состоянием называется состояние термодинамической системы, которая характеризуется определенными значениями макропараметров p , V , T . Переход из одного начального равновесного состояния в другое конечное равновесное состояние называется процессом, который можно осуществить двумя способами: обратимым и

необратимым. Обратимые процессы протекают бесконечно медленно через последовательность равновесных состояний и для них возможен обратный переход из конечного состояния в начальное через те же промежуточные состояния. Необратимые процессы протекают быстро, система не успевает придти в достаточно равновесные промежуточные состояния и поэтому обратный переход через те же состояния невозможен.

Процесс может быть циклическим, если начало и конец совпадают, т.е. характеризуются одинаковыми макропараметрами. Для таких процессов $\oint dU = 0$.

Следовательно, вся работа, совершенная за цикл, определяется количеством теплоты, которое получает и отдает термодинамическая система на этапах цикла, т.е. $\oint \delta Q = A$.

Неравенство (равенство) Клаузиуса определяется выражением $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ (т.е. сумма приведенных количеств тепла не может быть больше нуля для любого циклического процесса), в котором знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к необратимым.

8. Поясните механизм поверхностного натяжения. Перечислите проявление капиллярных явлений, назовите поверхностно-активные вещества.

Ответ. В термодинамике поверхность жидкости в изотермических условиях стремится достигнуть устойчивого состояния с минимальной свободной энергией $F = \sigma S$. Свободная энергия сосредоточена в небольшом поверхностном слое, в котором как следствие этого, возникают силы поверхностного натяжения. Так, на молекулы, которые находятся в поверхностном слое, действуют со стороны других молекул жидкости 1) силы притяжения, равнодействующая которых направлена внутрь жидкости, нормально к поверхности, 2) действуют силы отталкивания, которые не позволяют этим молекулам переместиться внутрь жидкости. Равнодействующая всех сил обеспечивает возникновение поверхностного натяжения, которое зависит не только от свойств жидкости, но и того вещества, с которым поверхность соприкасается. Из условия равновесия на границе жидкость – твердое тело можно выделить следующие ситуации, в зависимости от того, смачивает жидкость стенки сосуда или не смачивает. Из-за эффектов смачивания и несмачивания возникают капиллярные явления: силы поверхностного натяжения стремятся поднять (или опустить) уровень жидкости в достаточно узких трубках (капиллярах). В условии равновесия жидкости в капилляре высота h подъема (опускания) определяется равенством $h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{\rho g r}$, где ρ – плотность жидкости, где r – радиус капилляра, σ – поверхностное натяжение жидкости, Θ – краевой угол. Поверхностно-активные вещества – химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности жидкости, способствуют уменьшению их поверхностного натяжения.

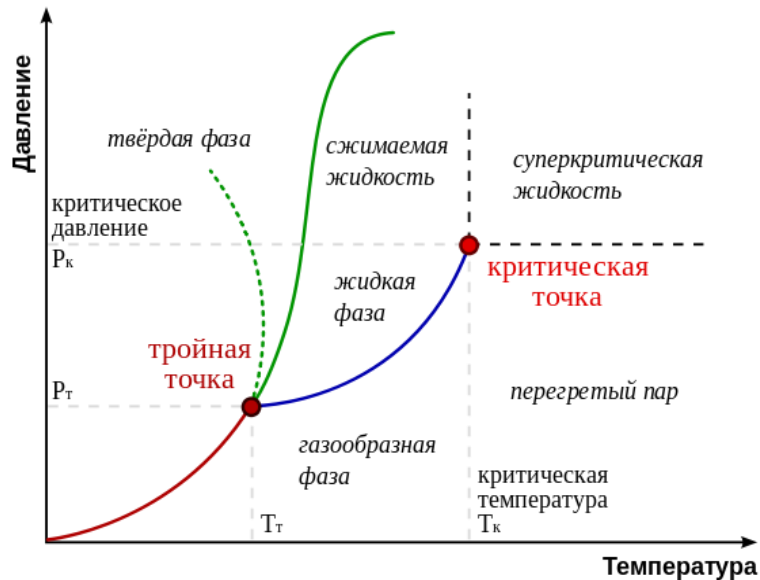
9. Сформулируйте особенности фазовых переходов первого рода.

Ответ. Превращения, которые происходят с поглощением (выделением) скрытой теплоты перехода называются фазовыми переходами первого рода (жидкость – пар, жидкость – твердое тело), которые подчиняются уравнению

Клапейрона – Клаузиуса $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}$. Для нормальных веществ $\frac{dp}{dT} > 0$, т.к.

$V_1 > V_2$, для аномальных веществ (вода, висмут, чугун) $\frac{dp}{dT} < 0$, т.к. $V_1 < V_2$

Наиболее распространённые фазовых переходов первого рода: плавление ↔ кристаллизация, кипение ↔ конденсация, сублимация (возгонка) ↔ кристаллизация из газообразного состояния. Фазовые переходы могут быть изображены с помощью фазовой диаграммы. Точка называется тройной, так как в состоянии соответствующему параметрам p_T и T_T одновременно могут находиться в равновесии газ, жидкость и твердое тело. Критическая точка соответствует состоянию вещества с параметрами $p_{кр}$ и $T_{кр}$, в этом состоянии исчезает различие между жидкостью и паром.



10. Поясните физический смысл явлений переноса в газах.

Ответ. Процессы переноса (диффузия, теплопроводность, вязкость) – неравновесные процессы, посредством которых вещества (газы, жидкости, твердые тела) в течение времени релаксации будет постепенно переходить в равновесное состояние.

Диффузия – явление, представляющее собой неравновесный процесс перемещения вследствие хаотического теплового движения молекул газа из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией, приводящий к самопроизвольному выравниванию концентраций по всему занимаемому объёму, описывается законом Фика $I_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}$.

Теплопроводность – процесс переноса теплоты между непосредственно соприкасающимися слоями газа с различной температурой, при котором тепловая энергия переходит от более горячей его части к более холодной до

установления теплового равновесия подчиняется закону Фурье $I_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$.

Вязкость (внутреннее трение) возникает при относительном перемещении слоев газа относительно друг друга, и обусловлено процессом переноса импульса упорядоченного движения слоев при переходе молекул из одного слоя в другой в результате молекулярного движения, описывается уравнением Ньютона $I_{mv} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}$. Наличие связи между коэффициентами диффузии D , теплопроводности λ и динамической вязкости η в уравнениях переноса, обусловлено единством физической природы процессов переноса, что наглядно подтверждает математическая структура законов. Но при этом механизмы протекания процессов в газах, жидкостях и твердых телах существенно различаются.

ЗАДАНИЯ НА УРОВНЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ЗНАНИЙ

1. Водород H_2 (число степеней свободы молекулы водорода $i = 5$) находится при нормальных условиях ($p_0 = 100 \text{ кПа}$, $T_0 = 273 \text{ К}$) в сосуде с первоначальным объемом $V_0 = 1 \text{ м}^3$. Сначала водород перевели изохорно в состояние с давлением в $n = 2$ раза больше первоначального, а затем изобарно в состояние с объемом в $k = 2$ раза больше первоначального. Определить: 1) ΔU – изменение внутренней энергии газа, 2) A – работу, совершенную газом, 3) Q – полученное количество теплоты.

Ответы. 1) $\Delta U = \frac{i}{2} p_0 V_0 (nk - 1) = 7,5 \cdot 10^5 \text{ Дж}$, 2) $A = p_0 V_0 n (k - 1) = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Дж}$, $Q = \frac{1}{2} p_0 V_0 [i(nk - 1) + 2n(k - 1)] = 9,5 \cdot 10^5 \text{ Дж}$

2. В сосуде находится ν молей азота N_2 (число степеней свободы молекулы азота $i = 5$) с макропараметрами p_1, T_1 . Сначала азот перевели изотермически в состояние 2, а затем квазистатически адиабатически в конечное состояние 3 с объемом в k раз больше первоначального. Газу в изотермическом процессе было сообщено Q джоулей теплоты. Определить изменение внутренней энергии газа $\Delta U = U_3 - U_1$.

Ответ. $\Delta U = U_3 - U_1 = \nu \frac{iRT_1}{2} \left[\frac{\exp\left(\frac{Q(\gamma - 1)}{\nu RT_1}\right)}{k^{\gamma - 1}} - 1 \right]$

3. Записать для одного моля идеального одноатомного газа уравнение такого процесса, при котором теплоемкость газа изменяется по закону $C = \alpha T$, где $\alpha = \text{const}$.

Ответ. $VT^{\frac{1}{\gamma-1}} \exp\left(\frac{\alpha}{RT}\right) = const.$

4. Рабочее вещество цикла – один моль идеального газа, число степеней свободы молекул которого i . Цикл состоит из двух изотерм (соответственно при $T_1 > T_2$) и двух изобар (соответственно при $p_1 > p_3$). Определить К.П.Д. цикла.

Ответ. $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{(i+2)(T_1 - T_2)}{2 \ln \frac{p_1}{p_2}}}$

5. Определить изменение энтропии ΔS одного моля идеального газа, число степеней свободы молекул которого i , в квазистатических обратимых процессах: 1) изобарном, 2) изохорном и 3) изотермическом, 4) адиабатическом.

Ответ. 1) $\Delta S_p = c_{v,p} \ln \frac{T_2}{T_1} = c_{v,p} \ln \frac{V_2}{V_1}$, где $c_{v,p} = \frac{(i+2)R}{2}$;

2) $\Delta S_V = c_{v,V} \ln \frac{p_2}{p_1} = c_{v,V} \ln \frac{T_2}{T_1}$, где $c_{v,V} = \frac{iR}{2}$;

3) $\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$, 4) $\Delta S_{\text{адиабата}} = 0$

6. Определить относительное число молекул $\frac{\Delta N}{N}$, модуль скорости которых больше модуля средней скорости $\langle v \rangle$, используя распределение Максвелла по абсолютному значению скорости молекул.

Ответ. $\frac{\Delta N}{N} = 0,5$. (Примечание: в решении задачи использовать значение интеграла ошибок $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$, значения которого заданы в специальных таблицах. При $z = 1,13$ значение $\Phi(z) = 0,89$).

7. В сосуде находится некоторое количество одноатомного идеального газа при температуре T . Определить наиболее вероятное значение кинетической энергии поступательного движения молекул. Во сколько раз отличается значение средней кинетической энергии поступательного

движения молекул от их наиболее вероятного значения кинетической энергии. Во сколько раз при этом отличается средняя скорость молекул идеального газа и их наиболее вероятная поступательного движения от наиболее вероятного значения кинетической энергии.

Ответ. $\varepsilon_{нв} = \frac{kT}{2}$, $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3kT}{2}$, следовательно, $\frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_{нв}} = 3$, $\frac{\langle v \rangle}{v_{нв}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \approx 1,1$.

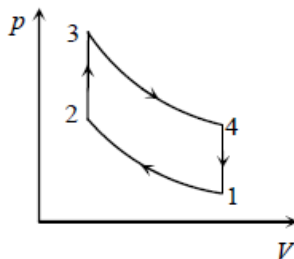
8. Определить среднюю потенциальную энергию $\langle U \rangle$ молекул воздуха в поле тяготения Земли. Температуру воздуха считать постоянной и равной $t = 0^\circ C$.

Ответ. $\langle U \rangle = kT \approx 3,8 \cdot 10^{-21}$ Дж.

9. Вычислить постоянные Ван-дер-Ваальса для водорода, а так же индивидуальную газовую постоянную водорода вблизи критического состояния, если известно, что параметры его критического состояния соответственно равны: критическая температура $T_{кр} = 33 K$, критическое давление $p_{кр} = 1,3$ МПа, молярный объем $V_{m,кр} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$.

Ответ. $a = 3p_{кр}V_{m,кр}^2 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$, $b = \frac{V_{m,кр}}{3} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$,
 $R = \frac{8p_{кр}T_{кр}}{3T_{кр}} = 6,8 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot K)$

10. Идеальный газ совершает цикл Отто, состоящий из двух адиабат и двух изохор. Если известно, что в процессе адиабатического расширения абсолютная температура газа изменяется так, что $T_3 = \frac{4}{3}T_4$, а в процессе адиабатного сжатия она изменяется так, что $T_1 = \frac{3}{4}T_2$. Определить КПД теплового двигателя, работающего по данному циклу. Изобразить графически цикл в координатах pV .



Ответ. $\eta = 25\%$,

3.4. Пример варианта контрольной работы

Пример варианта контрольной работы № 1

1. В сосуде емкостью 0,5 л находится 1,00 г парообразного йода. При температуре 1000 К давление в сосуде стало равным 700 мм.рт.ст. ($M = 127 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$). Найти степень диссоциации молекул йода на атомы при этих условиях.

2. Плотность вероятности некоторой случайной величины $x \in [-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$, $f(x) = A \cos x$. Найти A , $\langle x \rangle$ и дисперсию.

3. Азот при температуре T находится в очень высоком сосуде в однородном поле силы тяжести. Температуру увеличили в η раз. На какой высоте концентрация молекул осталась прежней?

4. Распределение молекул по скоростям в пучке описывается функцией $f(x) = A \nu e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$, где T – температура газа внутри сосуда. Найти наиболее вероятное значение кинетической энергии молекул в пучке.

Пример варианта контрольной работы № 2

1. В теплоизолированном высоком цилиндрическом сосуде на расстоянии h от дна висит на нити поршень массой m . Под поршнем находится ν моль идеального газа. Давление под поршнем в начальный момент равно внешнему давлению, температура газа T_1 . Газ нагревается спиралью. Какое количество теплоты нужно подвести к газу, чтобы поршень поднялся до высоты $2h$ от дна? Трение отсутствует.

2. Нагревается или охлаждается идеальный газ с показателем адиабаты γ равным 1,40, если он расширяется по закону $pV^{7/3} = \text{const}$? Какова его молярная теплоемкость в этом процессе?

3. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает прямой цикл, состоящий из адиабаты, изобары и изохоры. Найти к. п. д. цикла, если при адиабатическом процессе объем идеального газа увеличивается в n раз.

4. В некоторой температурной области энтропия термодинамической системы изменяется с температурой по закону: $S = \frac{a}{T^2} + b$, где $a = 100 \text{ Дж}$, $b = 50 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Какое количество тепла получает система при обратимом нагревании в этой области от $T_1 = 290 \text{ К}$ до $T_2 = 310 \text{ К}$?

Пример варианта контрольной работы № 3

1. Два баллона с объемами $V_1 = V_2 = V = 1\text{ л}$ соединены трубкой с краном. В объеме V_1 находится воздух под атмосферным давлением, а объем V_2 откачан до предельного вакуума. Считая, что воздух подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, а стенки баллонов и трубки адиабатические, определить, на сколько изменится температура газа после открытия крана. Начальная температура $T = 290\text{ К}$.

2. На какую величину ΔT температура воздуха внутри мыльного пузыря должна превышать температуру окружающего воздуха T , чтобы пузырь стал подниматься? Радиус пузыря равен r , поверхностное натяжение мыльной пленки σ . Массой пленки можно пренебречь.

3. Найти удельный объем водяного пара $V_{\text{уд.п.}}$ при 100°С и нормальном давлении, если известно, что при давлении $735,5\text{ мм.рт.ст.}$ температура кипения воды равна $99,1^\circ\text{С}$. Удельная теплота парообразования при 100°С – $q = 539 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$.

4. Газ находится в критическом состоянии. Во сколько раз возрастет давление P газа, если его температуру T изохорно увеличить в $k = 2$ раза?

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1. Рекомендуемая литература

Основная

1. Савельев, И.В. Курс общей физики: учебное пособие: в 3 т. Т. 1 Механика. Молекулярная физика и термодинамика / И. В. Савельев. – 15-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 500 с.
2. Иродов, И. Е. Задачи по общей физике: учебное пособие / И. Е. Иродов. – 17-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 420 с.: ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература).

Дополнительная

1. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 2020. – 395 с.
2. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. 2 Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – 6-е изд., – М.: Физматлит, 2021. – 544 с.
3. Кикоин, А. К. Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М.: Наука, 2020. – 480 с.
4. Иродов, И. Е. Физика макросистем. Основные законы / И. Е. Иродов. – М.: Лаборат.пилот, 2018. – 208 с.
5. Телеснин, Р. В. Молекулярная физика / Р. В. Телеснин. – СПб.; М; Краснодар : Лань, 2009. – 298 с.
6. Гершензон, Е. М. Курс общей физики. Том 4. Молекулярная физика / Е. М. Гершензон – М.: Академия, 2000. – 272 с.
7. Ландау, Л. Д. Курс общей физики: Механика и молекулярная физика / Л. Д. Ландау, И. А. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. – М.: КДУ, Добросвет, 2020. – 340 с.
8. Физический практикум / Под редакцией Кембровского Г. С. – Мн.: Университетское, 1986. – с. 208 – 214.

4.2. Электронные ресурсы

1. Образовательный портал БГУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://eduphys.bsu.by> – Дата доступа: 28.06.2023.

4.3. Программы

1. Молекулярная физика. № УД-10856/уч. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/284479> – Дата доступа: 28.06.2023.
2. Молекулярная физика. № УД-10857/уч. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/287956> – Дата доступа: 28.06.2023.

4.4. Положение «О рейтинговой системе оценки знаний студентов»

Положение «О рейтинговой системе оценки знаний студентов по курсу физики» разработано на кафедре общей физики физического факультета

согласно Положению о рейтинговой системе оценки знаний по дисциплине в Белорусском государственном университете, утвержденному 31.03.2020 г., приказ № 189-ОД.

Текущей аттестацией согласно положению БГУ называется дифференцированный зачет или экзамен.

Текущим контролем согласно положению БГУ называются контрольные мероприятия, проводимые в течение семестра.

По молекулярной физике установлены следующие обязательные для всех студентов контрольные мероприятия: коллоквиумы, промежуточные тесты, контрольные работы, выполнение аудиторных, домашних заданий, отчеты по лабораторным работам.

В экзаменационную ведомость выставляется итоговая оценка текущего контроля - рейтинговая оценка, характеризующая работу студента за семестр по трем видам учебной деятельности:

- усвоение теоретических знаний (коллоквиумы, промежуточные тесты);
- работа на практических занятиях (контрольные работы, выполнение аудиторных заданий);
- выполнение лабораторных работ и отчет по выполненной работе.

Каждый вид учебной деятельности оценивается по 10-бальной шкале.

Контрольные мероприятия по всем видам учебной деятельности проводятся по утвержденному графику и должны быть выполнены студентами на оценку ≥ 4 баллов.

Преподаватели должны информировать студентов о результатах текущего контроля знаний не позднее 10 рабочих дней после проведения формы контроля знаний. Для информирования могут быть использованы различные каналы коммуникации, в том числе электронные.

В случае невыполнения контрольного мероприятия по уважительной причине, студент должен выполнить работу в указанную преподавателем дату.

Согласно учебному плану студент обязан написать указанное в программе число коллоквиумов и других контрольных мероприятий по усвоению теоретических знаний. Итоговую оценку текущего контроля T_1 по усвоению теоретических знаний выставляет лектор (максимальная оценка 10 баллов).

Учебную деятельность студента на практических занятиях, контрольных и самостоятельных работах оценивает ведущий эти занятия преподаватель, и на основании этих оценок выставляет итоговую оценку текущего контроля T_2 (максимальная оценка 10 баллов) и зачет по практическим занятиям.

Выполнение лабораторных работ проводится согласно принятому на кафедре положению об учебной деятельности студентов в лабораториях кафедры общей физики.

За выполнение каждой лабораторной работы и устный отчет по данной работе выставляется оценка в журнал, а в конце семестра ведущий занятия преподаватель выставляет итоговую оценку текущего контроля T_3 (максимальная оценка 10 баллов) по лабораторным работам.

При неудовлетворительных оценках студента по любому виду учебной деятельности или невыполнении контрольных мероприятий **в конце семестра, по решению кафедры, данный студент не допускается к экзамену.**

При проведении зачета по лабораторным работам преподаватель заполняет журнал и ведомость с оценками текущего контроля T_3 для лектора. Зачетная ведомость сдается в деканат. Студенты, не сдавшие отчеты по выполненным работам или не выполнившие лабораторные работы по какой-либо причине, обязаны отработать в указанное преподавателем время.

В конце семестра лектор заполняет ведомость текущего контроля на основании итоговых оценок по всем видам учебной деятельности и ставит итоговую оценку по текущему контролю T за семестр

$$T = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3}$$

В случае получения неудовлетворительной оценки (ниже 4 баллов) по текущему контролю обучающийся не допускается к текущей аттестации (экзамену). В экзаменационной ведомости делается отметка «не допущен кафедрой».

Оценка по текущей аттестации И выставляется на экзамене на основании оценки по устному ответу \mathcal{E} и оценки по текущему контролю T с коэффициентами k_T и $k_{\mathcal{E}}$.

По решению кафедры значения коэффициентов равны $k_T = k_{\mathcal{E}} = 0,5$, оценка, которая выставляется в экзаменационную ведомость

$$И = k_{\mathcal{E}}\mathcal{E} + k_T T.$$

В спорном случае преимущество отдаётся оценке, полученной за ответ на экзамене.